

ISSN 1606-867X (Print) ISSN 2687-0711 (Online)

Конденсированные среды и межфазные границы

https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья УДК 691.175.5/.8 https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера полиэтилентерефталат-гликоля с различными рисунками 3D-печати

А. С. Леньшин, В. Е. Фролова[,], С. А. Ивков, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы – исследование влияния процесса 3D печати на принтере Hercules Original путем последовательного наложения слоев полимера способом FDM (Fused Deposition Modeling) на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) с различными рисунками печати. Рентгенофазовый анализ обнаружил наличие большей упорядоченности полимерных цепей аморфного ПЭТГ в напечатанных образцах, которая происходит при тепловом и механическом воздействиях на исходный нитевидный образец в процессе 3D-печати. Она проявляется в увеличении на порядок относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера ПЭТГ в равной степени во всех образцах с пятью различными рисунками печати. При этом данные ИК-спектроскопии обнаруживают сохранение всех внутриструктурных химических связей полимера.

Близкие значения краевых углов смачивания у всех напечатанных образцов к величине θ ≈ 50°, значительно меньшей прямого угла θ = 90°, показывают, что поверхности всех пяти напечатанных образцов ПЭТГ с различными рисунками являются гидрофильными.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат-гликоль ПЭТГ, модельные рисунки 3D-печати, рентгенофазовое состояние, ИК-спектры, смачивание поверхности

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ частично в рамках госзадания для университетов в области научной деятельности, проект № ФЗГУ-2023-006, и Соглашения N 075-15-2021-1351 в части РФА исследований.

Для цитирования: Леньшин А. С., Фролова В. Е., Ивков С. А., Домашевская Э. П. Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера полиэтилентерефталат-гликоля с различными рисунками 3D-печати. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 78–87. https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810

For citation: Lenshin A. S., Frolova V. E., Ivkov S. A., Domashevskaya E. P. Microstructural and hydrophilic properties of polyethylene terephthalate glycol polymer samples with various 3D printing patterns. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 78–87. 10.17308/kcmf.2024.26/11810

🖂 Фролова Вера Евгеньевна, e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru

© Леньшин А. С., Фролова В. Е., Ивков С. А., Домашевская Э. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

1. Введение

Одной из важнейших задач полупроводниковой микроэлектроники всегда являлось создание высококачественных корпусов для интегральных схем. В настоящее время изготовление качественных и сравнительно недорогих корпусов для интегральных схем из полимеров представляется особенно актуальным.

К таким полимерам в настоящее время относится полиэтилентерефталат-гликоль ПЭТГ (PETG)-высокопрочный, износостойкий материал, обладающий достаточно высокой температурой плавления (230-240 °C), стойкостью к большинству химических реагентов и ультрафиолету. В совокупностью с простотой печати он получил самое широкое применение в аддитивном производстве в виде нитей или гранул [1-4]. Модифицированный на стадии синтеза циклогексадиметанолом полиэтилентерефталат ПЭТГ стал популярным материалом для аддитивного производства и используется, в частности, для печати по технологии послойного наложения слоев полимера способом FDM (Fused Deposition Modeling) [1]. ПЭТГ представляет собой аморфный термопластичный сополиэфир [2]. Аморфная природа ПЭТГ обусловлена введением в полимерную цепь полукристаллического полиэтилентерефталата циклогексанового фрагмента, стерически затрудняющего кристаллизацию полукристаллического полиэтилентерефталата (ПЭТ). Механические характеристики ПЭТГ аналогичны характеристикам ПЭТ [6], однако ПЭТГ обычно рассматривается как лучший полимер для 3D-печати [7]. Он очень подходит для экструзии, выдувного формования, литья под давлением, а также термоформования [8]. При этом он обладает превосходной химической стойкостью, хорошей прочностью на растяжение и гибкостью [7]. Благодаря аморфной структуре и относительно прочному межслойному соединению изделия, напечатанные из ПЭТГ, проявляют меньшую анизотропию механических свойств по сравнению с другими материалами, изготовленными по технологии FDM [8].

Кроме того, благодаря хорошей биосовместимости он является подходящим материалом для 3D-печати в инженерии костной ткани [9].

Диэлектрические свойства этого материала позволяют активно применять его в электротехнике и электронике при производстве корпусов и элементов электронных устройств [10]. ПЭТГ является идеальным вариантом для изготовления объектов, которые подвергаются постоянным нагрузкам, систематическим ударам или вибрациям. ПЭТГ представляет собой термопластик и является продуктом поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или её диметиловым эфиром) с химической формулой (C₁₀H₈O₄)_n. Структурная формула ПЭТГ [2]:



ПЭТГ представляет собой твёрдое, бесцветное, прозрачное вещество в аморфном состоянии и белое, непрозрачное – в полукристаллическом состоянии. Переходит в прозрачное состояние при нагреве до температуры стеклования (85 °C) и остаётся в нём при резком охлаждении и быстром проходе через «зону кристаллизации». Одним из важных параметров ПЭТГ является характеристическая вязкость, определяемая длиной молекулы полимера. С увеличением вязкости скорость кристаллизации снижается. ПЭТГ поддаётся окрашиванию, металлизации, на него может быть нанесена печать.

Целью работы является исследование влияния процесса 3D-печати образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) с различными модельными рисунками на их микроструктурные свойства и смачиваемость поверхности.

2. Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. Образцы для исследования были изготовлены из нити (Filament) полиэтилентерефталат-гликоля ПЭТГ диаметром 1.75 мм на 3D- принтере Hercules Original методом послойного наложения слоев полимера FDM (Fused Deposition Modeling) [1]. Температура экструдера – 260 °С, мощность – 500 Вт. Были напечатаны 5 образцов цилиндрической формы диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Напечатанные образцы отличались рисунками 3D печати (пять модельных типов). На рис. 1 представлены исследуемые типы модельных рисунков.

Наряду с напечатанными образцами исследовался исходный нитевидный образец ПЭТГ, поэтому в следующем разделе статьи будут представлены результаты исследования микроструктурных свойств для шести образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) всех перечисленных выше образцов ПЭТГ проводился на

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...



Рис. 1. Пять типов модельных рисунков 3-D печати на образцах из полимера полиэтилентерефталатгликоль (ПЭТГ): 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octagram

дифрактометре ДРОН-4.07 с Си $K\alpha$ -излучением в режиме пошагового сканирования с вращением образца, на медном излучении Си $K\alpha$ (λ = 1.54 Å) при высоком напряжении и токе накала анода рентгеновской трубки U = 29 кВ и I = 25 мА.

Измерения малоугловой рентгеновской дифракции образцов проводились в ЦКПНО ВГУ на дифрактометре ARLX'TRA в геометрии параллельного пучка в режиме θ – θ в интервале углов $2\theta = 1-10^{\circ}$ на Си $K\alpha_1$ -излучении при наличии монохроматора.

ИК-спектроскопия является универсальным методом получения информации о молекулярной структуре веществ и позволяет установить характер атомных групировок, природу химических связей и их изменений под действием внешних условий. Любая молекула имеет свой индивидульный спектр колебаний, поэтому сравнивая моды полученного экспериментального спектра с известными литературными данными можно идентифицировать исследуемое вещество. Исследования молекулярной структуры образцов ПЭТГ проводили на пяти 3D напечатанных образцах с различными модельными рисунками (рис. 1) и исходной нити путем измерения ИК-спектров пропускания методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) на ИК-Фурье спектрометре Brucker Vertex 70 ЦКПНО ВГУ.

Исследования смачиваемости поверхности плоских напечатанных образцов с различными модельными рисунками 3D-печати (рис. 1) проводили на установке для измерения краевых углов смачивания (рис. 2), которую мы изготовили на 3D- принтере. Установка представляет собой подставку с держателем образца, на которую помещается плоский образец. Сверху установлен каплемер, с помощью которого создаются капли на поверхности образца для измерения краевого угла смачивания. Напротив подставки с исследуемым образцом устанавливается веб-камера, которая выводит изображение капли на экран, и с помощью программы графического редактора Ріс-ріс измеряется краевой угол смачивания образца ф.

Капля жидкости на поверхности твердого тела в зависимости от природы твердого тела, жидкости и среды, в которой она находится, может растекаться полностью или частично и приобрести такой вид, как на рис. 3. Угол ф между касательной к поверхности капли и поверхностью



Рис. 2. Установка для измерения краевых углов смачивания



Рис. 3. Краевой угол смачивания ф на гидрофильной поверхности

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

твердого тела, отсчитываемый в сторону поверхности капли, называется краевым углом φ[9, 10].

Если капля жидкости полностью или *частич*но растекается по поверхности образца и образует с ней острый угол $\varphi < 90^\circ$, как на рис. 3, то жидкость *смачивает* данную поверхность. Смачивают твердую поверхность только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение данного твердого тела на границе с воздухом. Поверхности твердых тел, смачиваемые водой, называются *гидрофильными*. Поверхности, на которых вода не растекается и образует тупой краевой угол $\varphi > 90^\circ$, называются *гидрофобными*.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгенофазовый анализ образцов ПЭТГ

На рис. 4 представлены результаты исследования кристаллического состояния исследуемых образцов с 5-ю различными рисунками 3D--печати, 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octogram, и исходной нити (Filament) рентгенографическими методами в двух интервалах брэгговских углов: малых углов $2\theta = 1-10^{\circ}$ (верхний рис. 4а) и больших углов 2q = 10–90° (нижний рис. 4б).

Полученные результаты показывают, что на малых углах все исследуемые образцы не дают



Рис. 4. Дифрактограммы образцов с модельными рисунками 1_Hilbert , 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octogram и исходной нити для 3D - печати (Filament) в двух интервалах брэгговских углов: малых углов 20 = 1–10° (верхний рис. 4а) и больших углов 20 = 10–90° (нижний рис. 4б)

никаких отражений (рис. 4а), тогда как в интервале больших углов дифрактограммы всех 5-ти напечатанных образцов с различными рисунками содержат по два широких отражения (гало) от аморфной фазы ПЭТГ с самым интенсивным отражением в области углов 20 ≈ 15–35° и вторым менее интенсивным в области 20 ≈ 37–55° (рис. 4б). На фоне этих широких полос у всех напечатанных пяти образцов появляются узкие дифракционные линии от кристаллической фазы окрашивающего пигмента полимера ПЭТГ [11], которым является диоксид титана TiO₂ тетрагональной структурой рутила [11, 12].

При этом на дифрактограмме исходной нити (6 Filament, рис. 4б) интенсивность первого гало с максимумом $2\theta \approx 20^\circ$ уменьшается на порядок, а второе гало растягивается в два-три раза в шкале 20, по сравнению со всеми напечатанными образцами. И на фоне первого гало исходной нити лишь намечается след от одной самой интенсивной линии пигмента TiO₂ (110). Такие отличия дифрактограмм напечатанных образцов от дифрактограммы исходной нити обусловлены большей упорядоченностью при ориентации жестких полимерных цепей аморфного ПЭТГ в напечатанных образцах с различными рисунками, которая происходит в экструдере при тепловом и механическом воздействиях на исходный нитевидный образец в процессе 3D-печати. Однако следует отметить, что характерная аморфная структура нитевидных образцов ПЭТГ от различных производителей, используемых для 3D-печати, может отличаться степенью упорядочения полимерных цепей, которая отражается на интенсивности первого гало дифрактограмм исходных нитей.

Тем не менее, в работе [11] при исследовании влияния различных скоростей 3D-печати на микроструктуру, морфологию и механические свойства напечатанных образцов размером 20x20x3 мм, использовали нить ПЭТГ диаметром 1.75 мм производства FUEL INVEST, SE, Prague, Czech Republic, дифрактограмма которой практически не отличалась от дифрактограмм напечатанных образцов с разной скоростью печати и наших образцов с разной скоростью печати и наших образцов с разными рисунками. Однако наблюдаемые на дифрактограмме отличия относительной интенсивности первого гало нашей исходной нити на рис. 4б от исходной нити работы [11] может быть связано с особенностями технологии производителя нитей для 3D-печати.

В табл. 1 приведены значения брэгговских углов 20 и межплоскостных расстояний *d* кристаллического пигмента TiO₂ в напечатанных образцах ПЭТГ, связанных формулой Вульфа– Брэггов:

2024;26(1):78-87

$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$,

где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения Си $K\alpha$ λ = 1.54 Å.

Анализ величин межплоскостных расстояний кристаллической фазы пигмента ${\rm TiO}_2$ показывает, что их значения, измеряемые в ангстремах 1 Å = 10^{-10} м, являются практически одинаковыми для всех пяти образцов (с точностью до второго знака). Этот факт вместе с сохранением относительных интенсивностей дифракционных линий на фоне неизменных интенсивных гало от аморфной фазы ПЭТГ напечатанных образцов означает, что исходный нитевидный полимер ПЭТГ испытывает одинаковые тепловые и механические воздействия при послойном нанесении экструдером на плоскую поверхность любого рисунка из пяти исследованных.

3.2. ИК-спектры образцов ПЭТГ

ИК-спектроскопия – неразрушающий оптический метод, используемый для решения конкретных задач, включая определение фундаментальных характеристик молекулы, количественный анализ известных фаз в веществе, идентификацию химических соединений и выяснение их структуры. Этот оптический метод основан на измерении интенсивности инфракрасного (ИК) излучения, поглощаемого или отражаемого определенным материалом, которое связано с колебательными и вращательными колебаниями фрагментов молекул и проявляется в распределении интенсивности в полосах поглощения в зависимости от длины волны (λ) или ее обратной величины, которая известна как волновое число (v).

На рис. 5 представлены ИК-спектры пропускания для исходной нити и пяти изготовленных 3D-печатью образцов с различными модельными рисунками из полимера ПЭТГ.

В табл. 2 представлены моды колебаний ИК-спектров для всех шести образцов. В последней колонке таблицы приведены для сравнения полос поглощения полимера полиэтилентерефталата ПЭТиз работы [15].

Результаты ИК-спектроскопии показывают, что волновые числа и относительные интенсивности мод колебаний всех пяти напечатанных образцов с различными рисунками имеют практически одинаковые значения и совпадают в пределах точности измерения с соответствующими значениями основных мод исходной нити ПЭТГ, используемой при 3D-печати образцов,

А.С.Леньшин и др.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

Таблица 1. Значения брэгговских углов 20 и межплоскостных расстояний d (Å) кристаллической фазы пигмента TiO₂ в напечатанных образцах ПЭТГ с различными модельными рисунками

| Образец ПЭТГ с модель- | | $d(\hat{\lambda})$ | Идентификация фазы | |
|------------------------|---------|--------------------|--|--|
| ным рисунком | 20, (°) | u (A) | рутила d_{hkl} TiO ₂ [11] | |
| 1 Hilbert | 27.70 | 3.222 | 3.247 (110) | |
| _ | 36.50 | 2.464 | 2.487 (101) | |
| | 54.65 | 1.681 | 1.687 (211) | |
| | 56.65 | 1.628 | 1.623 (220) | |
| | 69.40 | 1.356 | 1.359 (301) | |
| 2 Concentric | 28.0 | 3.201 | 3.247 (110) | |
| - | 36.15 | 2.489 | 2.487 (101) | |
| | 54.65 | 1.681 | 1.687 (211) | |
| | 56.85 | 1.621 | 1.623 (220) | |
| | 69.35 | 1.356 | 1.359 (301) | |
| 3_Archimedian | 27.30 | 3.269 | 3.247 (110) | |
| | 36.0 | 2.497 | 2.487 (101) | |
| | 54.50 | 1.685 | 1.687 (211) | |
| | 56.80 | 1.621 | 1.623 (220) | |
| | 69.05 | 1.360 | 1.359 (301) | |
| 4_Rectilinear | 27.45 | 3.256 | 3.247 (110) | |
| | 36.25 | 2.481 | 2.487 (101) | |
| | 54.55 | 1,685 | 1.687 (211) | |
| | 56.55 | 1.628 | 1.623 (220) | |
| | 69.25 | 1.358 | 1.359 (301) | |
| 5_Octilinear | 27.65 | 3.229 | 3.247 (110) | |
| | 36.05 | 2.497 | 2.487 (101) | |
| | 54.65 | 1.681 | 1.687 (211) | |
| | 56.75 | 1.624 | 1.623 (220) | |
| | 69.55 | 1.353 | 1.359 (301) | |



Рис. 5. ИК-спектры пропускания для исходного образца нити РЕТС и пяти образцов с различными модельными рисунками 3D-печати из полимера ПЭТГ

А.С.Леньшин и др.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

| Таблица 2. Моды колебаний ИК-спектров исходной нити и образцов полимера ПЭТГ |
|---|
| с различными модельными рисунками 3D-печати в сравнении с литературными данными |
| для ПЭТ [15] |

| Manumuchuranua Noa | Моды колебаний образцов ПЭТГ, см-1 | | | | | | |
|---|------------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| идентификация мод колебаний | Исход- ная нить | 1_Hilbert | 2_Con- centric | 3_Archi- median | 4_Recti- linear | 5_Octa- gram | Моды ПЕТ[15] |
| Взаимодействие поляр- ных сложноэфирных групп с бензольными кольцами | 723 | 723 | 723 | 725 | 723 | 723 | 712 |
| Колебания соседних ароматических протонов в <i>пара</i> -замещенных ароматических кольцах | 792 | 790 1978 | 791 1965 | 797 1965 | 791 1975 | 795 1987 | 795 1960 |
| 1,2,4,5-тетразамещен- ные бензольные кольца | 871 972 | 875 974 | 872 968 | 876 968 | 874 975 | 872 972 | 872 972 |
| Метиленовая группа и колебания сложноэфир- ной связи С-О | 1043 1093 | 1043 1093 | 1043 1094 | 1047 1096 | 1045 1092 | 1043 1094 | 1050 1096 |
| Терефталатная группа (ООСС ₆ Н ₄ -НСОО) | _ 1238 | 1112 1244 | 1114 1244 | _ 1234 | 1116 1238 | 1116 1240 | 1124 1240 |
| Валентные колебания С-О в С-О-Н фрагменте этиленгликоля идефор- мацион-ные колебания этого сегмента | 1406 1460 | 1407 1454 | 1408 1458 | 1406 1458 | 1406 1458 | 1407 1454 | 1410 1453 |
| Валентные колебания С=С связей в ароматиче- ском кольце | 1504 1575 | 1506 1577 | 1506 1577 | 1535 1574 | 1502 1578 | 1502 1576 | 1504 1577 |
| Валентные колебания С=О связей в карбониль- ной группе | 1716 | 1714 | 1713 | 1716 | 1717 | 1717 | 1730 |
| Симметричное растяже- ние связи С-Н | 2918 2952 | 2922 2964 3068 | _ 2954 3051 | 2932 2955 – | 2928 2966 3049 | 2922 2961 3060 | 2908 2969 3054 |

и литературными данными для мод полимера ПЭТ [13]. Это означает, что внутриструктурные химические связи полимера ПЭТГ не подвержены механическим и тепловым воздействиям в процессе 3D-печати. Эти воздействия оказывают влияние только на степень упорядочения полимерных цепей и проявляются в изменении относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера ПЭТГ в напечатанных образцах по сравнению с исходной нитью, наблюдаемые на рис. 4б.

3.3. Смачиваемость поверхности напечатанных образцов с различными модельными рисунками

Смачиваемость поверхности твердого тела является проявлением межмолекулярного вза-

имодействия на границе соприкосновения трех фаз: твердого тела, жидкости и газа, выражающееся в растекании жидкости на поверхности твердого тела. Поскольку измерение краевого угла смачивания поверхности проводится только на плоских образцах, то в данном разделе приведены результаты исследования смачиваемости только для пяти напечатанных образцов. На рис. 6 представлены изображения на экране установки для измерения краевого угла смачивания капель на поверхности пяти образцов с различными рисунками 3D-печати из полимера ПЭТГ.

Измерения краевых углов смачивания проводилось в пяти точках каждого образца, и в табл. 3 приведены средние значения этих углов.

2

4

А.С.Леньшин и др.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

50,82° (309,18°)

50,41° (309,59°)



Таблица 3. Средние значения краевых углов смачивания на поверхности образцов из полимера ПЭТГ (PETG) с разными рисунками 3D-печати

| Тип модельного | Среднее значение | | |
|-----------------------|--------------------|--|--|
| рисунка при 3D-печати | краевого угла | | |
| образца | смачивания ф, град | | |
| 1_Hilbert | 52.84 | | |
| 2_Concentric | 50.55 | | |
| 3_Archimedian | 49.54 | | |
| 4_Rectilinear | 50.10 | | |
| 5_Octagram | 50.03 | | |
| | | | |

Рис. 6. Изображения капель в процессе определения краевого угла смачивания поверхности пяти образцов с различными рисунками 3D-печати из полимера ПЭТГ: 1– Hilbert, 2–Concentric, 3– Archimedean, 4– Rectilinear, 5– Octagram

Сравнительный анализ величин краевых углов смачивания показывает, что все они лишь немного отклоняются от угла $\phi \approx 50^\circ$. И только один образец с рисунком 1_Hilbert показывает среднее значение угла смачивания $\phi = 52.84^\circ$, незначительно превосходящее соответствующие значения у образцов с другими рисунками на один-два градуса, т. е. на величину в пределах точности определения краевого угла смачивания.

Однако же результат большого отклонения среднего значения угла смачивания $\phi \approx 50^{\circ}$ для

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

всех пяти образцов по отношению к прямому углу 90° показывает, что поверхности всех напечатанных образцов с различными рисунками являются гидрофильными, т. е. смачиваемыми.

А поскольку смачиваемость поверхности твердого тела является проявлением межмолекулярных взаимодействий на границе соприкосновения жидкости с поверхностью твердого тела, то следует предположить, что одним из механизмов такого взаимодействия может быть участие полярных сложноэфирных групп полимера ПЭТГ в образовании на поверхности всех пяти образцов водородных связей с молекулами воды, проводящему к значительному понижению краевых углов смачивания относительно 90°.

4. Заключение

Полученные результаты при исследовании влияния процесса 3D- печати путем последовательного наложения слоев полимера способом FDM (Fused Deposition Modeling) на 3D-принтере Hercules Original при температуре экструдера 260 °C и мощности 500 Вт на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) с различными рисунками методами РФА, ИК-спектроскопии и измерения краевого угла смачивания, показали, что:

– отличия дифрактограмм напечатанных образцов от дифрактограммы исходной нити обусловлены большей упорядоченностью полимерных цепей аморфного ПЭТГ в образцах с различными рисунками, которая происходит при тепловом и механическом воздействиях на исходный нитевидный образец в экструдере при 3D-печати и проявляются в увеличении на порядок относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера ПЭТГ в напечатанных образцах по сравнению с исходной нитью;

– при этом внутриструктурные химические связи полимера ПЭТГ не подвержены таким воздействиям процесса 3D-печати, и поэтому волновые числа и относительные интенсивности мод колебаний всех пяти напечатанных образцов с различными рисунками имеют практически одинаковые значения и совпадают в пределах точности измерения с соответствующими значениями основных мод исходной нити ПЭТГ, используемой при 3D-печати образцов;

– близкие значения краевых углов смачивания капли воды у всех напечатанных образцов к величине φ ≈ 50°, значительно меньше прямого угла θ = 90°, показывают, что поверхности всех

пяти напечатанных образцов ПЭТГ с различными рисунками являются гидрофильными;

– одним из механизмов межмолекулярного взаимодействия на границе соприкосновения капли воды с поверхностью напечатанных образцов может быть участие полярных сложноэфирных групп полимера ПЭТГ в образовании на поверхности всех пяти образцов водородных связей с молекулами воды, проводящему к значительному понижению краевых углов смачивания относительно 90°.

Таким образом, по результатам нашего исследования ПЭТГ зарекомендовал себя как материал, подходящий для 3D-печати с помощью распространенной модели принтера. При этом 3D-печать вызывает статистически значимую ориентацию полимерных цепей в аморфном материале ПЭТГ, одинаковую для всех пяти рисунков, в результате молекулярного выравнивания, вызванного экструзией, без разрушения внутриструктурных химических связей полимера.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов, интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Vidakis N., Petousis M., Velidakis E., Liebscher M., Mechtcherine V., Tzounis L. On the strain rate sensitivity of fused filament fabrication (FFF) processed PLA, ABS, PETG, PA6, and PP thermoplastic polymers. *Polymers*.2022;12: 2924. https://doi. org/10.3390/polym12122924

2. Silva A. L., Salvador G. M. da S., Castro S. V. F., Carvalho N. M. F., Munoz R. A. A. 3D printer guide for the development and application of electrochemical cells and devices. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 684256. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.684256

3. Vidakis N., Petousis M., Tzounis L.,... Mountakis N. Sustainable additive manufacturing: mechanical response of polyethylene terephthalate glycol over multiple recycling processes. *Materials*. 2021;14: 1162. https://doi.org/10.3390/ma14051162

4. Гордеев Е. Г., Анаников В. П. Общедоступные технологии 3D-печати в химии, биохимии и фармацевтике: приложения, материалы, перспективы. *Успехи химии.* 2020;89(12): 1507–1561. https://doi. org/ 10.1070/RCR4980

А.С.Леньшин и др.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера...

5. Bex G. J. P., Ingenhut B. L. J., Cate T., Sezen M., Ozkoc G. Sustainable approach to produce 3D-printed continuous carbon fiber composites: A comparison of virgin and recycled PETG. *Polymer Composites*. 2021;42: 4253–4264. https://doi.org/10.1002/pc.26143

6. Schneevogt H., Stelzner K., Yilmaz B., Abali B. E., Klunker A., Völlmecke C. Sustainability in additive manufacturing: exploring the mechanical potential of recycled PET filaments. *Composites and Advanced Materials*. 2021;30: 263498. https://doi. org/10.1177/26349833211000063

7. Latko-Durałek P., Dydek K., Boczkowska A. Thermal, rheological and mechanical properties of PETG/ rPETG blends. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019;27(11): 2600–2606. https://doi.org/10.1007/ s10924-019-01544-6

8. Dolzyk G., Jung S. Tensile and fatigue analysis of 3D-printed polyethylene terephthalate glycol. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2019;19: 511. https://doi.org/10.1007/s11668-019-00631-z

9. Hassan M. H., Omar A. M., Daskalakis E., ... B'artolo P. The potential of polyethylene terephthalate glycol as biomaterial for bone tissue engineering. *Polymers*. 2020;12: 3045. https://doi.org/10.3390/ polym12123045

10. Соболев Д. И., Проявин М. Д., Паршин В. В., Белоусов В. И., Рябов А. В. Широкополосные окна для СВЧ-излучения с малым отражением, изготовленные при помощи 3D-печати. Х Всероссийская научно-техническая конференция "Электроника и микроэлектроника СВЧ". Сборник докладов. Санкт-Петербург. 31 мая – 4 июня 2021 г. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; с. 52.

11. Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях. *Вестник БНТУ*. 2006;1: 38. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item. asp?id=21398120

12. Елесина В. В. *Краевой угол смачивания. Методические рекомендации.* Издательство Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова. 2019. 22 с. 13. Loskot J., Jezbera D., Bušovský D., ... Zubko M. Influence of print speed on the microstructure, morphology, and mechanical properties of 3D-printed PETG products. *Polymer Testing*. 2023;123: 108055. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108055

2024;26(1):78-87

14. ICDD Card: 04-003-0648 tetragonal TiO₂.

15. Pereira A. P. dos S., da Silva M. H. P., Júnior É. P. L., Paula A. dos S., Tommasini F. J. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research*. 2017;20(suppl 2): 411–420. https://doi. org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0734

Информация об авторах

Леньшин Александр Сергеевич, д. ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-1939-253X lenshinas@mail.ru

Фролова Вера Евгеньевна, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org//0009-0000-2880-8958 ternovaya@phys.vsu.ru

Ивков Сергей Александрович, к. ф.-м. н., старший электроник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org//0000-0003-1658-5579 ivkov@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-6354-4799 ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2023; одобрена после рецензирования 18.11.2023; принята к публикации 25.12.2023; опубликована онлайн 25.03.2023.