

# Zastosowanie materiałów odpadowych w technice druku 3D z wykorzystaniem filamentu (MEX)

Jacek Andrzejewski<sup>1</sup>, Igor Curnik<sup>2</sup>, Mikołaj Garwacki<sup>2</sup>, Karolina Grad<sup>2</sup>, Wojciech Wiśniewski<sup>2</sup>,  
Aleksander Hejna<sup>1</sup>, Joanna Aniśko<sup>1</sup>

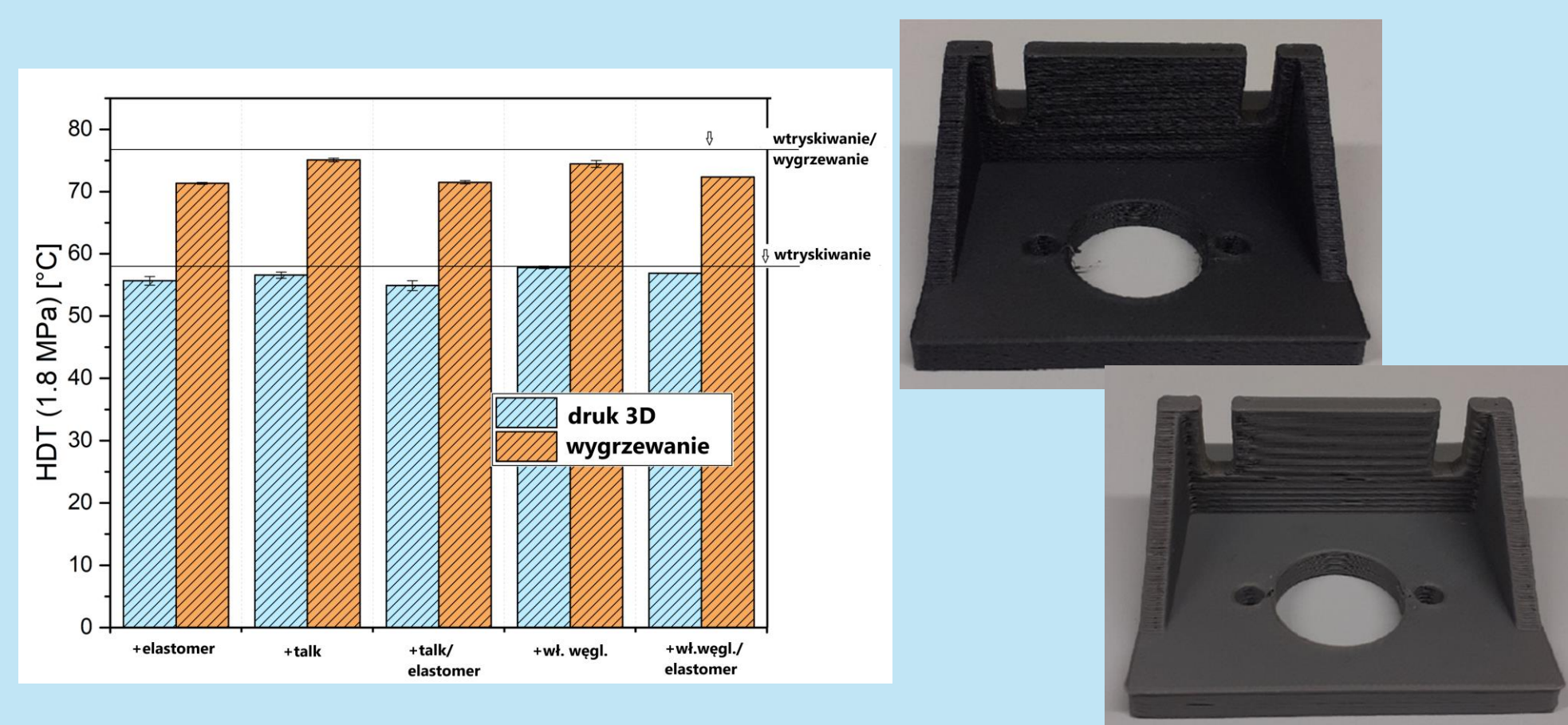
<sup>1</sup> Instytut Technologii Materiałów, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

<sup>2</sup> Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

**Streszczenie** Zastosowanie materiałów pochodzenia wtórnego stanowi dla wielu gałęzi przemysłu tworzyw sztucznych bardzo pożądaną kierunek rozwoju. Również w przypadku technik addytywnych zakres badań w tej tematyce jest coraz szerszy i obejmuje zarówno prace dotyczące zastosowania nowych odmian materiałów polimerowych, dodatków w postaci napelnaczy oraz wykorzystania wtórnego odpadów poprodukcyjnych. W badaniach prowadzonych w Instytucie Technologii Materiałów Politechniki Poznańskiej, te trzy kierunki prac są z powodzeniem realizowane. Prezentowany materiał omawia koncepcje prac obejmujących: (a) użycie odpadów z procesu druku 3D z filamentu (MEX); (b) zastosowanie odpadowych napelnaczy ligno-celulozowych w druku 3D; (c) zastosowanie odpadów folii wielowarstwowej w produkcji wyrobów metodami przyrostowymi.

## Zagospodarowanie odpadów z druku 3D w ponownym procesie

Koncepcja omawianych prac obejmowała przygotowanie metodyki otrzymywania wyrobów w technice druku 3D z filamentu (MEX/FDM) poprzez zastosowanie materiału bazowego w całości pochodzącego z procesu recyklingu odpadów i zużytych części wytworzonych w tej samej technice wytwarzania przyrostowego [1]. Ze względu na brak informacji dotyczącej pochodzenia przetwarzanych materiałów, materiały można zaliczyć do kategorii odpadów zmieszanych, gdzie przypuszczalny skład została oszacowany na podstawie wstępnych testów techniką analizy termicznej DSC. Wyniki wskazały na przewagę tworzyw poliestrowych, głównie PLA oraz amorficznych odmian PET (PETG/PCTG), jednak w mieszaninie obecne były również pozostałości tworzywa stosowane do produkcji filamentów, w tym polimery styrenowe (ABS, PS, HIPS) oraz poliamidy (PA12). Trudny do oszacowania okazał się dodatek napelniaczy i pigmentów, jednak jak wskazują wyniki analizy TGA zawartość ta nie przekraczała w końcowej mieszaninie 2-3 %, co wskazuje raczej na śladowy udział, jednak decyduje on o uzyskaniu przez gotowy filament szarego koloru. Materiały poddane wstępnej obróbce i modyfikacji zostały przetworzone do postaci granulatu, następnie filamentu, próbki badawcze wykonane zostały zaś metodą MEX, oraz w celach porównawczych metodą wtryskiwania. Ponieważ właściwości materiałowe bazowej mieszaniny okazały się znacznie poniżej oczekiwań, zwłaszcza w kontekście wydłużenia i udamności, dlatego w celu poprawy kompatybilizacji poszczególnych faz zastosowano dodatek elastomeru (kopolimer POE-g-GMA), proces mieszania prowadzony był też w warunkach wytłaczania reaktywnego.



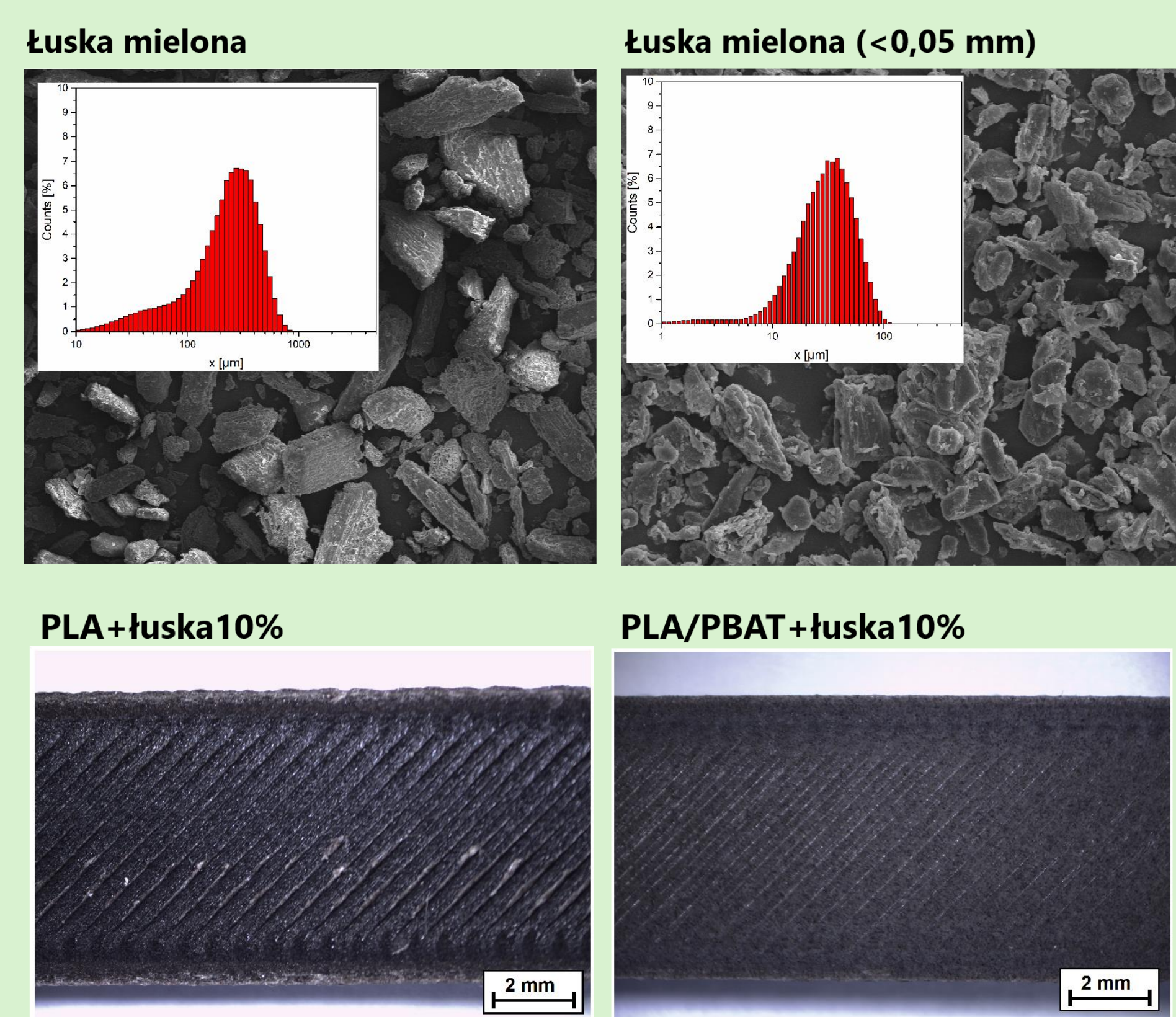
Celem prowadzonych prac była ocena właściwości przygotowanych mieszanin, jednak jednym z potencjalnych zastosowań dla badanych materiałów jest użycie jako osnowy w produkcji napelnionych kompozytów polimerowych, dlatego część materiałów została przygotowana z dodatkiem talku oraz włókien węglowych, ze względu na wymagania techniki MEX zawartość obu napelnaczy ograniczono do 10%. Zastosowanie napelnacza miało w tym przypadku dwójaki cel, w pierwszej kolejności miało wpłynąć na poprawę sztywności otrzymanych materiałów, jednak bardziej istotnym aspektem była spodziewana poprawa właściwości termomechanicznych, szczególnie HDT, gdzie dodatkowo zastosowana została obróbka termiczna (wyrzewnianie), w celu zwiększenia poziomu krystaliczności frakcji semikrystalicznej mieszaniny. Właściwości termomechaniczne materiałów nie różniły się od siebie po dodatku napelnaczy, natomiast procedura wyrzewniania pozwoliła na zwiększenie stabilności cieplnej o około 20 °C. Talk/CF i modyfikator udamności pozwoliły na produkcję filamentu z odpadów i uzyskanie zadowalających wyników w testach mechanicznych, szczególnie dla próbek modyfikowanych, gdzie znaczna część materiałów osiągnęła wytrzymałości powyżej 30 MPa i moduł ponad 3 GPa, co jest wartością charakterystyczną dla wielu komercyjnych typów filamentów.

Niniejsze badanie wykazało obiecującą wykonalność recyklingu materiałów odpadowych pochodzących z procesu MEX. Nawet jeśli posiadają one zmienne i nieidentyfikowane składniki polimerowe. Materiały przygotowane w niniejszym badaniu wykazują potencjał aplikacyjny, zwłaszcza w kontekście wytwarzania prototypów lub części zamiennych w skali wielkogabarytowej, gdzie cena jednostkowa stanowi istotny czynnik opłacalności.

## Zastosowanie odpadowych napelnaczy naturalnych w produkcji przyrostowej

Omawiane badania obejmują prace nad poprawą właściwości mechanicznych kompozytów na bazie PLA (polylactic acid) wzmocnionych cząstkami łuski gryczanej (BH - buckwheat husk). Prace badawcze prowadzone były w dwóch etapach, gdzie w pierwszej kolejności materiały modyfikowane były przetwarzane techniką wtryskiwania [2], w celu oceny efektów prac, natomiast zasadniczą część bada obejmowała testy na próbkach wykonanych techniką przyrostową (MEX/FDM). Materiał bazowy PLA był modyfikowany dodatkiem kopolimeru PBAT (polybutylene adipate terephthalate) i skrobi termoplastycznej TPS (thermoplastic starch), proces wytłaczania prowadzony był z udziałem reaktywnego kompatybilizatory. Jako napelniacz naturalny zastosowano mielone cząstki łuski gryczanej BH. Ze względu na fakt iż proces mielenia nie pozwolił na uzyskanie odpowiednio drobnej frakcji napelnacza, próbki przygotowane w trakcie badań zostały odseparowane za pomocą sita (0,05 mm).

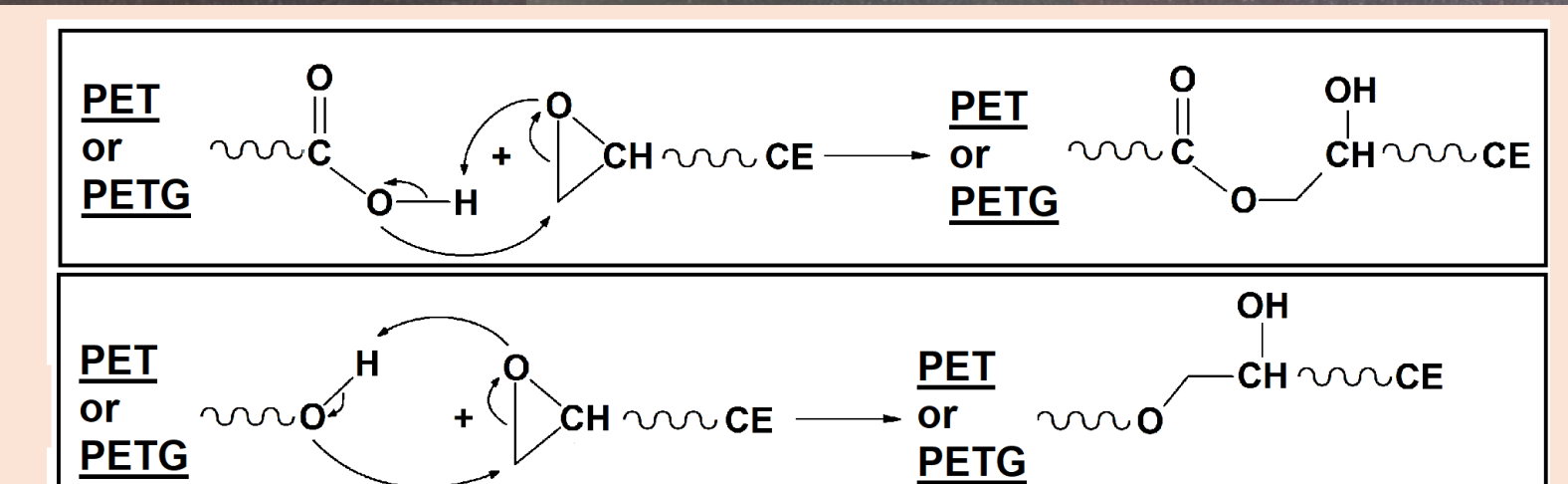
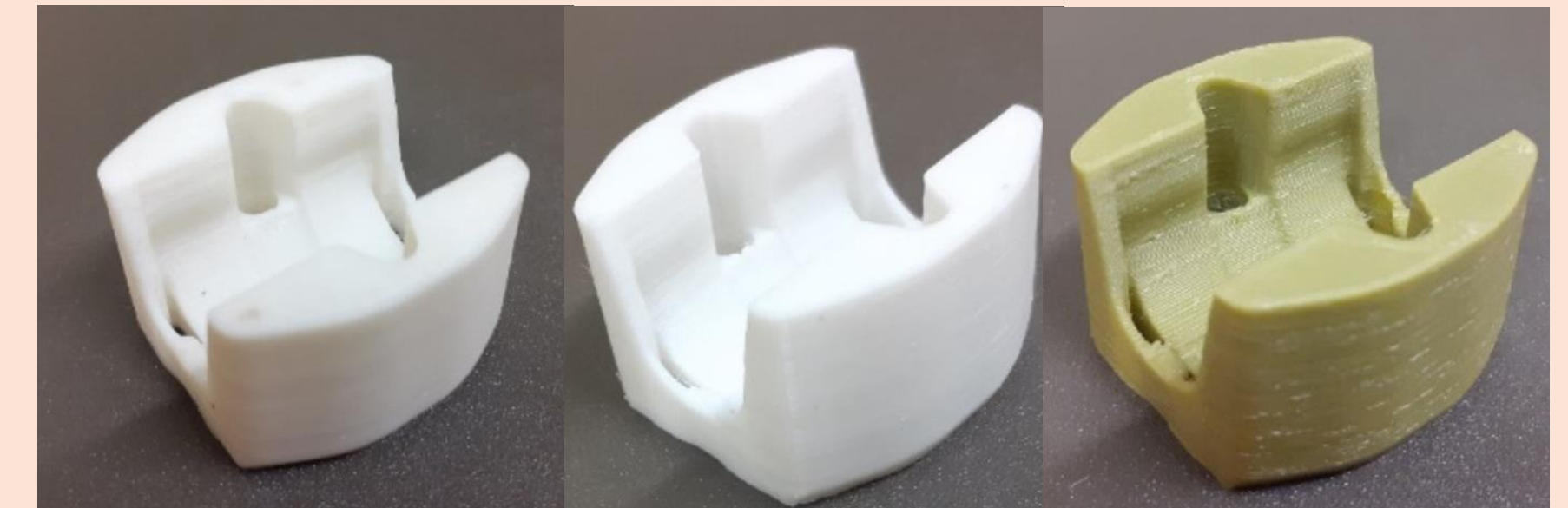
Wszystkie materiały poddano ocenie właściwości materiałowych. Charakterystykę mechaniczną oceniono za pomocą statycznych pomiarów rozciągania i zginania oraz testów udamności Charpy'ego. Badania uzupełniono analizą skaningową mikroskopii elektronowej (SEM). Stwierdzono, że dodatek PBAT i TPS znacznie poprawia udamność i wydłużenie, szczególnie w przypadku dodatku reaktywnego kompatybilizatora. Zgodnie z oczekiwaniami dodatek TPS, PBAT sztywność kompozytów, przy jednoczesnej poprawie wydłużenia i udamności. Optymalna zawartość wypełniacza BH w kompozycie wynosiła 10%, co pozwoliło zachować dobre właściwości mechaniczne.



Biorąc pod uwagę specyficzne wymagania procesu FDM, warto wskazać, że proces druku wszystkich wyrobów i próbek odbywał się bezproblemowo, zmiana parametrów procesu MEX w stosunku do niemodyfikowanego PLA nie była konieczna lub nieznaczna. Ponadto uzyskany kolor kompozytów z łuską gryczaną był bardzo atrakcyjny. Większość wyników wskazuje na skuteczność procesu reaktywnego wytłaczania, a przeprowadzone badania potwierdzają, że dodatek PBAT i TPS stanowi skuteczny modyfikator udamności. Przeprowadzone testy DSC potwierdziły, że obecność młkiej fazy polimerowej i dodatek cząstek BH zwiększają krystaliczność fazy PLA. Pomimo wzrostu krystaliczności, wyniki analizy DMTA wykazały, że właściwości termomechaniczne pozostają niezadowalające, co jest potwierdzeniem iż dla zastosowania odmiany PLA przewaga fazy amorficznej w strukturze materiału decyduje o niskiej odporności termicznej.

## Recykling odpadów z folii wielowarstwowej w procesie obróbki przyrostowej

Folie opakowaniowe stanowią najbardziej powszechnie występujący rodzaj odpadów polimerowych. Poza oczywistym problemem związanym z ilością tego typu materiałów, warto zwrócić uwagę na różnorodność stosowanych polimerów jak i częsty brak możliwości ich jednoznacznej identyfikacji, ze względu na stosowanie materiałów wielowarstwowych [3]. Opracowanie nowych metod recyklingu produktów opakowaniowych jest jednym z największych wymagań dzisiejszej inżynierii. Przedmiotem omawianych badań jest koncepcja zastosowania odpadów z folii wielowarstwowych PET jako materiału bazowego w druku 3D techniką osadzania filamentu (MEX). Materiałem bazowym dla dalszej modyfikacji była mieszanina odpadów foliowych z kopolimerem PETG w stosunku 50/50%, natomiast w celu poprawy właściwości opracowanych materiałów zastosowano procedurę reaktywnego wytłaczania oraz dodatek elastomeru (20%) w celu zwiększenia udamności mieszanin polimerowych. Otrzymane próbki poddano szczegółowej procedurze porównawczej, obejmującej ocenę właściwości mechanicznych, analizę termiczną i pomiary reologiczne. W przypadku omawianych badań mieszanki bazowe przygotowane były z trzech odmian folii wielowarstwowej, gdzie poza warstwą homopolimeru PET (polyetylene terephthalate), występowały też warstwy polietylenu (PE), polialkoholu etylowinylowego (EVOH) oraz barierowe warstwy metalu.



Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że możliwe jest opracowanie pełnowartościowych materiałów na bazie polimerów odpadowych w procesie drukowania z filamentu. Oczywiście faktem jest brak odpowiedniego wydłużenia i udamności dla niemodyfikowanych mieszanin typu folia/PETG (50/50). Jednak niekorzystne trendy zwykle występują w przypadku mieszanek bez dodatków, natomiast przy prawidłowym prowadzeniu modyfikacji możliwe jest uzyskanie dość dobrych właściwości mechanicznych, które są tylko nieznacznie niższe od właściwości próbek formowanych wtryskowo. Co ciekawe, nawet dla tak krytycznego parametru jak wytrzymałość udamowa z karbem, możliwe jest uzyskanie stosunkowo wysokiej wartości w testach Charpy'ego. Dla próbek wtryskiwanych jest to około 15 kJ/m<sup>2</sup>, podczas gdy dla odpowiedników drukowanych metodą MEX możliwe jest uzyskanie wartości około 8 kJ/m<sup>2</sup>. W testach termomechanicznych HDT, że znaczny dodatek kopolimeru PETG (40-50%) determinuje jednorodność tego parametru. Nawet dodatkowa obróbka termiczna prowadzi do stosunkowo niewielkiej poprawy tego wskaźnika. Istotną korzyścią wynikającą z dodania fazy elastomerowej POE-g-GMA jest możliwość zwiększenia lepkości mieszanek polimerowych. W przypadku omawianej techniki MEX/FDM możliwość sterowania parametrami przepływu okazuje się bardzo ważną, szczególnie na etapie przygotowywania półproduktu w postaci filamentu. W przypadku materiałów przetworzonych dodanie frakcji odpadowego PET powoduje wzrost wskaźnika MFR nawet powyżej 260 g/10 min, co znacznie ogranicza możliwość sterowania kształtem wytłaczanego filamentu, jak również ścieżką materiału wytłaczanego przez dyszę drukarki. Uzyskane wyniki sugerują wysoki potencjał aplikacyjny dla przygotowanych materiałów. W ramach dalszych prac zaplanowano przeprowadzenie serii badań mających na celu ocenę możliwości dalszej modyfikacji prezentowanych mieszanek przy zastosowaniu dodatków kompozytowych.

**Wnioski** Przedstawione w prezentowanych materiałach koncepcje zastosowania materiałów odpadowych obejmuje głównie użycie materiałów wtórnego pochodzenia. Wyniki potwierdzają zarówno możliwość opracowania skutecznych metod wprowadzania napelnaczy polimerowych do procesu obróbki przyrostowej, jak i zastosowanie polimerów odpadowych jako składnika osnowy polimerowej w produkcji filamentu w metodzie MEX/FDM. Badania wskazały na potencjał aplikacyjny dla opracowanych rozwiązań, jednocześnie wskazując na możliwe kierunki dalszych prac. Aktualnie planowane prace obejmują zatem sprawdzenie możliwości zastosowania odpadów drewnopochodnych powstałych w trakcie recyklingu mebli. Kierunek badań będzie też miał na celu sprawdzenie możliwości zastosowania tego typu materiałów w druku modeli wielkogabarytowych, co ma związek z określeniem przewagi ekonomicznej rozwiązań opartych o materiały pochodzenia wtórnego.

## Literatura

1. Preparation and Evaluation of the Properties of FDM Printed Materials Made from Waste-Origin Polymers. Igor Cudnik, Jacek Andrzejewski, Advances in Manufacturing IV. Volume 1 - Mechanical Engineering: Digitalization, Sustainability and Industry Applications, Cham, Switzerland : Springer, 2024 - s. 209-223, doi: 10.1007/978-3-031-56463-5\_16
2. The Use of Agricultural Waste in the Modification of Poly(lactic acid)-Based Composites Intended for 3D Printing Applications. The Use of Toughened Blend Systems to Improve Mechanical Properties, Jacek Andrzejewski, Karolina Grad, Wojciech Wiśniewski, Joanna Szulc, Journal of Composites Science - 2021, vol. 5, iss. 10, s. 253-1-253-27, doi: 10.3390/jcs5100253
3. The Development of Sustainable Polyethylene Terephthalate Glycol-Based (PETG) Blends for Additive Manufacturing Processing - The Use of Multilayered Foil Waste as the Blend Component. Mikołaj Garwacki, Igor Cudnik, Damian Dziadowiec, Piotr Szymczak, Jacek Andrzejewski, Materials - 2024, vol. 17, iss. 5, s. 1083-1-1083-24, doi: 10.3390/ma17051083

Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach Programu „Nauka dla Społeczeństwa II” INNOGOW – Wsparcie innowacyjności gospodarki odpadów wielkogabarytowych (NdS-II/SP/0039/2024/01)