

TREBALL FI DE MÀSTER

Màster en Ciència i Enginyeria dels Materials

**DESENVOLUPAMENT D'UN SISTEMA PER A LA
FABRICACIÓ DE PROTOTIPS D'ÚS MÈDIC
MITJANÇANT TECNOLOGIES D'IMPRESSIÓ 3D
AMB LÍQUIDS SOLIDIFICABLES**



Memòria

Autor: Fernando Gonzalez Gobartt i Miquel Regidor Florit
Director: Felip Fenollosa
Convocatòria: Febrer 2017



Resum

Les tecnologies d'impressió 3D fins al moment s'han centrat en el desenvolupament i millora de les impressions amb materials termoplàstics basats en l'extrusió de filament rígid que donen lloc a productes igualment rígids. En els últims anys però, l'interès del consumidor en la obtenció de productes de baixes dureses no assolibles pels mecanismes de producció amb filaments termoplàstics han anat en augment. Aquesta nova necessitat ha suposat un repte als fabricants i desenvolupadors de tecnologies d'impressió que s'han vist obligats a investigar en disseny i la producció de sistemes mitjançant líquids solidificables per poder satisfer les noves demandes del mercat. La majoria de solucions presentades per les grans empreses del sector fins al moment impliquen l'ús d'impressores especialitzades d'alta complexitat amb un cost molt elevat. En aquest treball s'ha volgut donar una solució a aquesta demanda mitjançant l'ús de líquids solidificables però basat en l'ús d'una impressora de filament termoplàstic convencional, tenint com a objectiu la producció de prototips mèdics per a assajos clínics. Els resultats obtinguts esperen donar sortida a una nova metodologia prometedora que faci assequible la impressió de materials tous donant lloc a productes que requereixen una alta qualitat com és el cas de prototips mèdics.

Resumen

Las tecnologías de impresión 3D hasta el momento se han centrado en el desarrollo y mejora de las impresiones con materiales termoplásticos basados en la extrusión de filamento rígido que dan lugar a productos igualmente rígidos. En los últimos años, sin embargo, el interés del consumidor en la obtención de productos de bajas durezas no alcanzables por los mecanismos de producción con filamentos termoplásticos, han ido en aumento. Esta nueva necesidad ha supuesto un reto a los fabricantes y desarrolladores de tecnologías de impresión que se han visto obligados a investigar en diseño y la producción de sistemas mediante líquidos solidificables para poder satisfacer las nuevas demandas del mercado. La mayoría de soluciones presentadas por las grandes empresas del sector hasta el momento implican el uso de impresoras especializadas de alta complejidad con un coste muy elevado. En este trabajo se ha querido dar una solución a esta demanda mediante el uso de líquidos solidificables pero basado en el uso una impresora de filamento termoplástico convencional, teniendo como objetivo la producción de prototipos médicos para ensayos clínicos. Los resultados obtenidos esperan dar salida a una nueva metodología prometedora que haga asequible la impresión de materiales blandos dando lugar a productos que requieren una alta calidad como es el caso de prototipos médicos.

Abstract

3D printing technologies to date have been focused on the development and improvement of printing systems with thermoplastic materials based on rigid extruded filament that lead to equally rigid products. In recent years, however, consumer interest in obtaining products of low hardness which are not achievable by the mechanisms of production based on thermoplastic filaments have increased. This new demand has become a challenge for manufacturers and developers of printing technologies that have been forced to research on the production with solidifying liquid materials in order to meet new market demands. Most of the solutions presented by large companies so far, involve the use of specialized printers of high complexity with a very high cost. In this thesis we wanted to provide a solution to this demand through the use of solidifying liquid materials but using a simple thermoplastic filament printer aiming to produce prototypes for medical trials. The results hope to output a promising new method to turn printing soft materials affordable and producing high quality products such as those required in medical prototyping.

Agraïments

En primer lloc, volem agrair al director general de la Fundació CIM, en Felip Fenollosa, i a tot el seu equip, des de l'Andrea Artero fins a tots els companys que ens van fer el Workshop a Castelldefels. Ens han facilitat tant material, espai físic per a realitzar el projecte i l'experimentació com els coneixements necessaris per tenir la millor de les condicions possibles. També agrair a la UPC la disponibilitat dels recursos de fabricació que han fet possible que aquest projecte no sols fos una idea sinó una realitat tangible.

En segon lloc, agrair a tot l'equip *RepRap* BCN, ara actualment anomenada BCN3D Technologies, en especial als companys que gestionen l'aula *RepRap* de l'ETSEIB, per a donar un cop de mà en qualsevol moment. Com a becaris d'aquesta aula també hem tingut tot el suport del servei tècnic i els estris per a fer funcionar de manera eficient aquesta aula.

Finalment, agrair a tots els companys i companyes que durant aquests anys de carrera ens han ajudat a arribar on som ara.

Esperem que aquest treball pugui ajudar a millorar les condicions dels especialistes dels serveis de cirurgia del hospitals.



Sumari

RESUM	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
AGRAÏMENTS	6
SUMARI	8
1. GLOSSARI	11
1.1. Conceptes.....	12
2. PREFACI	15
2.1. Origen del projecte precedent	15
2.2. Motivació.....	15
2.3. Principals problemes	16
2.4. Resultats del treball precedent.....	17
2.5. Viabilitat	20
3. INTRODUCCIÓ	21
3.1. Objectius del projecte	21
3.2. Abast del projecte	22
3.3. Requeriments previs per a realitzar el projecte.....	22
3.3.1. Workshop a BCN3D Technologies.....	22
3.3.2. Visita a les instal·lacions.....	22
3.3.3. Muntatge.....	23
3.3.4. Primeres Proves	25
3.3.5. Valoració.....	27
4. ESTAT DE L'ART	28
4.1. Tecnologies d'impressió 3D.....	28
4.1.1. Tecnologia FFF.....	28
4.1.1.1. FFF Monomaterial.....	28
4.1.1.2. FFF Multimaterial	29
4.1.1.3. FFF Multimaterial multi broquet	29
4.2. Tecnologies d'impressió 3D de materials tous.....	33
4.2.1. Líquids solidificables	33

4.2.1.1. Resines fotopolimeritzables	33
4.2.1.2. Silicones.....	35
4.2.1.3. Poliuretans	38
4.2.1.4. Cautxú.....	40
4.2.1.5. Hidrogels.....	41
4.2.2. Tecnologies d'impressió de líquids solidificables.....	42
4.2.2.1. Mecanisme d'avanç d'èmbol d'una xeringa	42
4.2.2.2. Deposició de líquid solidificable mitjançant llum Ultraviolada.....	44
4.2.2.3. Impressió submergida <i>Sub Surface Catalization</i>	45
4.2.3. Sistemes de deposició de líquids bicomponents	45
4.2.3.1. Cànules barrejadores passives d'un sol ús.....	46
4.2.3.2. Barrejadors passius metàl·lics o plàstics multi ús.....	47
4.2.3.3. Barrejadors actius	48
5. SELECCIÓ DEL MATERIAL D'ESTUDI	49
5.1. Objectiu	49
5.2. Funció.....	49
5.3. Restriccions.....	49
5.4. Candidats	49
5.5. Selecció del material	50
6. ESTUDI PREVI DE LES SILICONES	53
6.1. Preparació de l'experiment	53
6.2. Procediment	54
6.3. Resultats del estudi de les silicones	56
6.4. Conclusions del estudi previ dels materials tous	61
7. MÈTODE DE LA CARCASSA RÍGIDA	62
7.1. Tecnologia actual	62
7.2. Principi.....	63
7.3. Aplicació	64
7.4. Objectiu	64
7.5. Material.....	65
7.6. Preparació	65
7.7. Procediment	66

7.8.	Resultats del Mètode de Carcassa Rígida	68
7.8.1.	Producte 1: Mà	68
7.8.2.	Producte 2: Cor.....	70
7.8.3.	Producte 3: Cervell	72
7.8.4.	Producte 4: fetge	73
8.	PRESSUPOST	75
8.1.	Planning del projecte	75
8.2.	Cost econòmic	75
9.	AVALUACIÓ D'IMPACTE AMBIENTAL	77
9.1.	Impacte ambiental impressió 3D	77
9.2.	Impacte ambiental de les silicones.....	79
9.3.	Impacte ambiental de la carcassa rígida.....	80
9.4.	Conclusions de l'estudi d'impacte ambiental.....	80
	CONCLUSIONS	81
	FUTURES VIES DE DESENVOLUPAMENT	82
	BIBLIOGRAFIA	84
	Referències bibliogràfiques.....	84
	Bibliografia complementària.....	85

1. Glossari

<i>AIA</i>	<i>Avaluació d'impacte Ambiental</i>
<i>ABS</i>	<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>
<i>CAD</i>	<i>Computer Aided Design</i>
<i>CAM</i>	<i>Computer Aided Manufacturing</i>
<i>CNC</i>	<i>Computerized Numeric Control</i>
<i>DFM</i>	<i>Design For Manufacturing</i>
<i>FDM</i>	<i>Fused Deposition Modeling</i>
<i>FFF</i>	<i>Fabricació amb fil fos</i>
<i>LOM</i>	<i>Laminated Object Manufacturing</i>
<i>LSR</i>	<i>Liquid Silicone Rubber</i>
<i>PLA</i>	<i>Polilactic Acid</i>
<i>PP</i>	<i>Polypropylene</i>
<i>PWM</i>	<i>Pulse Width Modulation</i>
<i>RP</i>	<i>Rapid Prototyping</i>
<i>SLA</i>	<i>Stereolithography</i>
<i>SLS</i>	<i>Selective Laser Sintering</i>
<i>STL</i>	<i>Standard Tessellation Language</i>

1.1. Conceptes

<i>Bowden</i>	Tubs de tefló emprats en la impressora BCN3D Sigma per a guiar el filament cap al Nozzle
<i>Do It Yourself</i>	Pràctica que consisteix a fabricar o reparar coses un mateix.
<i>Firmware</i>	Bloc d'instruccions de màquina per a propòsits específics. Estableix la lògica de més baix nivell que controla els circuits elèctrics del maquinari.
<i>Gcode</i>	<i>Nom que rep el fitxer amb llenguatge de programació de control numèric (CNC).</i>
<i>Hotbed</i>	Base calefactable de les impressores 3D.
<i>Hot end</i>	Part de l'extrusor d'una impressora 3D que es pot escalfar prou per a fondre plàstic.
<i>Know how</i>	L'experiència i coneixement acumulat sobre quelcom a través de la pràctica.
<i>Nozzle</i>	Traduït al català, «broquet». En impressió 3D de fusió de filament és l'últim element que recorre el plàstic fos abans d'arribar al <i>hotbed</i> .
<i>Oozing</i>	Defecte de fabricació en impressió 3D. Es deu a la deposició no desitjada de material per part d'un dels dos extrusors.
<i>Open source</i>	Codi obert. És l'expressió amb què es coneix el programari i el maquinari desenvolupat i distribuït lliurement.
<i>Plug and Play</i>	Traduït al català, «Connecta i juga». Aparell que funciona sense fer cap mena de modificació provinent de la tenda. En aquest cas, impressora que es pot fer funcionar tant sols posant-li el material necessari
<i>Pot life</i>	Període de temps de reacció d'una composició mentre segueix sent adequat per a la seva transformació després de la barreja de reacció amb agents iniciadors. Temps en el que la barreja passa a tenir el doble de viscositat que els dos agents de mescla.
<i>Rapid prototyping</i>	Grup de tècniques que serveixen per a fabricar amb rapidesa un model a escala o acoblament per mitjà de disseny assistit per ordinador.

<i>RepRap</i>	Projecte <i>open source</i> que té per objectiu general desenvolupar màquines de producció autoreplicables.
<i>Duresa Shore</i>	Es basa en la reacció elàstica del material quan hi deixem caure al damunt un material més dur.
<i>Workshop</i>	Taller de fabricació i muntatge especialitzat. La Fundació CIM proporciona workshops als clients que volen una impressora BCN3D+.

2. Prefaci

El projecte precedent a aquest tenia l'objectiu de dissenyar i construir un prototip d'impressora 3D capaç de crear peces de duresa variable, tenint com a fita la millora de les condicions dels assajos d'operacions quirúrgiques. Aquesta solució pretenia abaratir tant l'equipament i el procediment —atès que la base de la màquina és una impressora 3D domèstica de filosofia *open source*— com perfeccionar el realisme dels models actuals impresos en 3D que representen el teixit biològic amb una mateixa duresa o que requereixen diversos materials per aconseguir dureses diferents. La impressora de partida era la mateixa que s'utilitzarà en aquest treball, una BCN 3D+, una impressora 3D domèstica comercialitzada per la Fundació CIM, entitat que ha donat suport en tots els aspectes del projecte.

2.1. Origen del projecte precedent

El projecte tenia un objectiu principal: aplicar en aquest prototip d'impressora diferents models 3D biomèdics en poliuretà elastòmer i avaluar-ne la viabilitat tecnològica. A causa de les propietats específiques d'aquest tipus de poliuretà es van plantejar una sèrie d'objectius basats en la premissa anterior: la possibilitat d'imprimir en múltiples colors usant pigments i la possibilitat de variar la duresa de la peça en qualsevol instant de la fabricació. L'estudi, finalment es va centrar únicament en el segon dels dos propòsits esmentats després d'una sèrie de problemes que es mencionaran posteriorment.

2.2. Motivació

Dintre dels polímers el poliuretà destaca per damunt d'altres per la seva versatilitat i gran rang d'aplicació. Es poden trobar des d'escumes de poliuretà, poliuretans elastòmer i també de rígids. El cas del projecte era el d'implementació de l'ús de poliuretà elastòmer per a fabricar peces, fins ara realitzat per colada en motlle de silicó, amb tecnologia d'impressió 3D. Així, doncs, el projecte consistia en la fusió d'algun mètode, actualment no existent, que estigués encabit en el rang de tecnologies additives de fabricació 3D amb l'ús del poliuretà com a matèria primera. El model 3D s'aconseguia degut a la polimerització del polioli i l'isocianat, components principals del poliuretà, en determinades condicions que venien marcades per l'experiència i el *know how* obtinguts en la producció per colada en motlle.

En un primer moment es va decidir treballar amb el poliuretà UPX8400, però es va acabar

treballant amb el Urelast 40SA, que no tenia duresa variable però en tenia una de interessant per a l'aplicació.

2.3. Principals problemes

Durant el treball previ es van trobar certes dificultats a l'hora de treballar amb aquests polímers.

Basats en els estudis previs del poliuretà UPX8400 per a colada en motlle de silicona, tot indicava que era un bon candidat per a la impressió 3D, tenia la capacitat de proporcionar una duresa variable i el rang de dureses que proporcionava el fabricant era molt interessant per a aquesta aplicació.

Un punt clau a estudiar era el *Pot life*, aquest terme es defineix com el període de temps de reacció d'una composició mentre segueix sent adequat per a la seva transformació després de la barreja de reacció amb agents iniciadors.

D'altra banda, en la fitxa tècnica d'aquest material, vista en la *Taula 1* següent del treball precedent, s'indicava un *Pot life* d'entre 9 i 15 minuts.

PROPIETATS FÍSQUES				
NOM	Polyol UPX 8400	Isocianate UPX 8400	Extender UPX 8400	Barreja
Ràtio de barreja per pes a 25 °C	100	100	0 -700	-
Estat	Líquid	Líquid	Líquid	Líquid
Viscositat [mPa·s]	300	350	480	-
Densitat [g/cm ³]	1,05	1,20	1,05	1,1 (després de la cura)
Pot life a 25 °C per 100g [min]	-	-	-	9-15*

Taula 1. Taula de les propietats físiques del poliuretà UPX® 8400.

Font: Treball de final de carrera Alex López [A]

Aquest paràmetre, com s'ha comentat prèviament, es un factor clau en la impressió 3D, ja que es necessita un valor baix per que la peça aconseguixi una consistència resistent als esforços de compressió i cisallament el més aviat possible i es puguin fer el seguit de capes necessàries per dissenyar la peça. Un valor tant alt de *Pot life* no encaixa en aquesta aplicació, ja que es busquen valors del ordre d'1 minut i, per tant, es va decidir no avançar més en l'ús d'aquest material. S'ha d'afegir, a més, que l'obtenció d'aquest material va esdevenir una trava ja que el cost era elevat i el transport des de el proveïdor era lent.

Posteriorment es va utilitzar un altre poliuretà bicomponent, el URELAST 40SA, vist en la *Figura 1*. El principal problema d'aquest material era que no tenia duresa variable (sinó duresa fixa de 40 Shore A).

Principalment es va decidir treballar amb aquest polímer perquè era més econòmic i de millor accés, ja que es podia comprar en botigues especialitzades.



Figura 1. Urelast 40SA. Font: Treball de final de carrera Alex López [A]

2.4. Resultats del treball precedent

En el treball precedent es varen introduir una sèrie de modificacions a la impressora per aquesta aplicació.

Mitjançant el canvi dels motors que permetien l'expulsió del material rígid per bombes peristàltiques, vist en la *Figura 2* següent, es permetia l'expulsió del líquid polimèric.

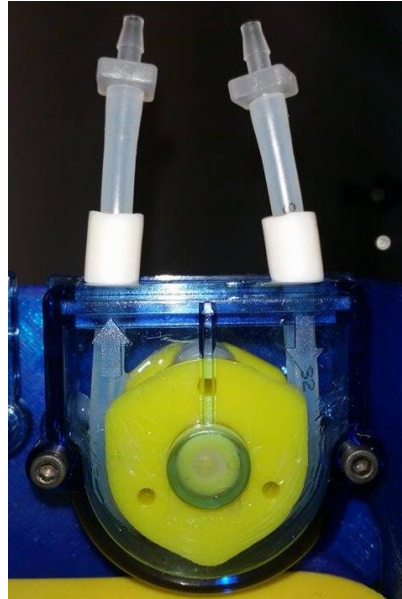


Figura 2. Bomba peristàtica utilitzada en el treball precedent. Font: Treball de final de carrera Alex López [A]

D'altra banda també es va haver de modificar el broquet o *Nozzle* de sortida per a fer la barreja de material abans de contactar amb el *Hotbed*. Veure *Figura 3*.

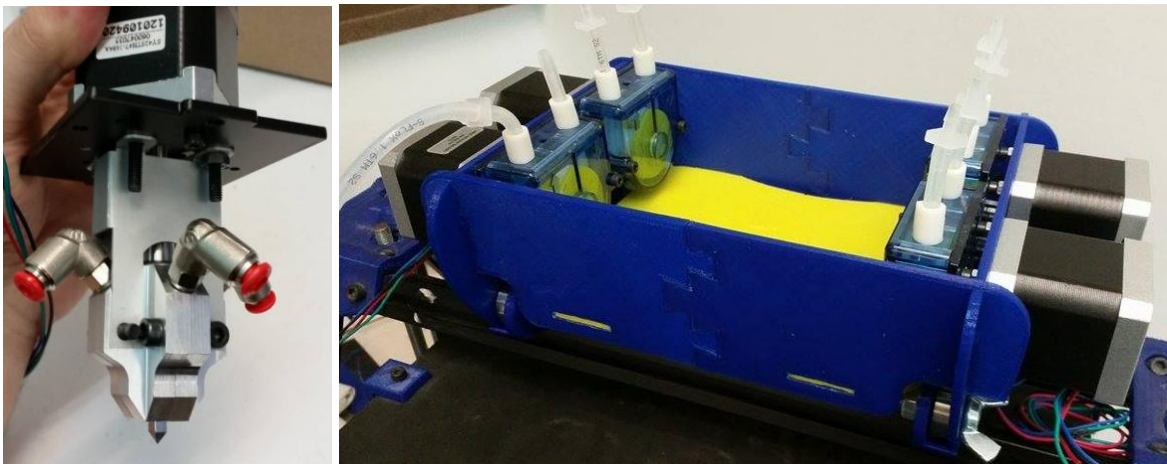


Figura 3. Esquerra: Adaptació de Broquet. Dreta: distribució dels motors per a transportar e líquid fins al broquet del treball precedent. Font: Treball de final de carrera Alex López [A]

Després de fer l'adaptació de la màquina per poder expulsar el poliuretà de manera controlada, es va procedir a fer les primeres proves. Com es pot veure en la *Figura 4*, van haver de fer grans canvis tant de muntatge com de *software* intern de l'aparell per adaptar tot el sistema d'expulsió de líquids.

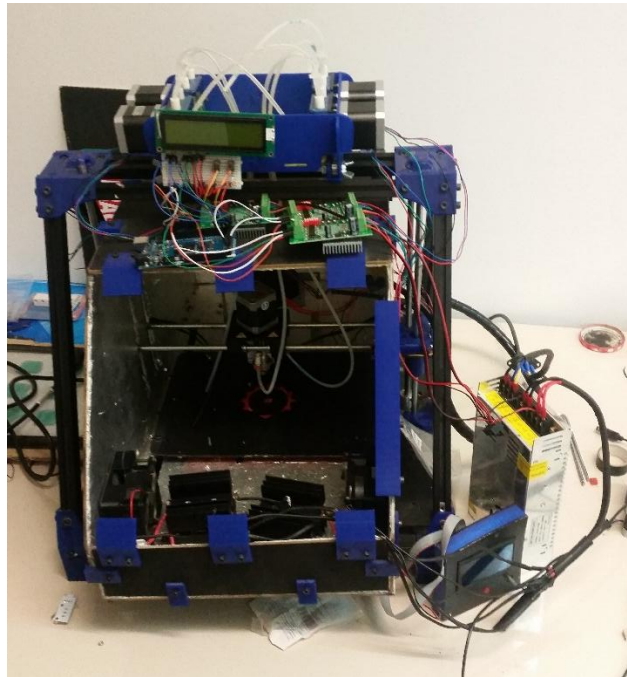


Figura 4. Muntatge del prototip del treball precedent. Font: Treball de final de carrera Alex López [A]

Una vegada fet el muntatge i adaptat el software es va procedir a fer les primeres proves.



Figura 5. Resultats d'impressió del poliuretà amb la màquina del treball precedent. Font: Treball de final de carrera Alex López [A]

En vista de les grans dificultats per crear les primeres capes d'impressió, com es pot observar en la *Figura 5* i aconseguir una estabilitat dimensional adequada es va decidir fer un estudi de viabilitat, i es van crear certs camins a seguir a partir d'aquests resultats.

2.5. Viabilitat

Del treball precedent es pot concloure que l'ús de poliuretà elastòmer en la impressió 3D és factible, tot i que en l'estat d'investigació actual no presenta una productivitat alta pel gran temps d'espera entre capa i capa i encara té un gran recorregut i capacitat de millora.

Aquest treball aporta, llavors, una via per on la que la fabricació additiva de materials tous hauria de treballar en un futur si s'aconseguís disminuir aquests temps entre capes.

En el cas d'aquest treball es decideix avançar la recerca amb un material amb característiques semblants que s'aproxima una mica més al resultat que es busca: la mimetització de materials plàstics tous amb el cos humà.

3. Introducció

3.1. Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és l'obtenció d'un sistema d'impressió així com la selecció del material per la producció de prototips mèdics, tenint com a fita l'augment del realisme dels prototips per la millora de les condicions dels assajos d'operacions quirúrgiques. Aquesta solució cerca tres grans punts de millora:

- Abaratir el cost de l'equipament necessari per la impressió dels prototips. Les màquines emprades actualment per les impressions amb líquids solidificables poden arribar a costar mig milió d'euros, i en aquest cas es pretén treballar amb impressores d'un preu molt més reduït.
- Millorar i simplificar el procediment actual. La tecnologia usada per la fabricació d'objectes amb dureses semblants als teixits vius és d'alta sofisticació i consta de nombroses etapes de producció, per tant es busca introduir una nova metodologia més fàcil i reproduïble.
- Perfeccionar el realisme dels models actuals impresos en 3D que representen el teixit biològic amb una mateixa duresa o que requereixen diversos materials per aconseguir dureses diferents. En aquest projecte s'aprofundirà en l'estudi de la selecció del material que proporcioni el rang de dureses necessari.

Per aconseguir aquests objectius, s'ha de tenir una base de coneixements previs. Com es busca simplificar el procediment usant una impressora 3D convencional, en un primer moment s'ha de comprendre el sistema de funcionament de les impressores 3D per poder adaptar-les a la impressió de líquids solidificables.

3.2. Abast del projecte

Els prototips actualment emprats per assajar operacions quirúrgiques tenen moltes limitacions respecte a la seva mimetització amb les teixits vius que pretenen reproduir. La majoria d'ells es limiten a complir una funció únicament visual, sense poder assajar sobre la maqueta ni mostrar la duresa real de l'òrgan a estudiar.

En aquest treball, el propòsit és proporcionar un mètode senzill i econòmic que pugui servir als equips mèdics i que permeti crear òrgans similar als reals i assajar-los de la manera més versemblant possible.

D'aquesta manera, l'abast del projecte és l'estudi de diferents materials tous, i la seva aplicació per a recrear parts del cos humà mitjançant les impressores proporcionades per la Fundació CIM.

3.3. Requeriments previs per a realitzar el projecte

Degut a l'estat actual de la tecnologia d'impressió 3D, es necessita aprofundir en el funcionament dels aparells per poder fer-hi recerca, investigació i innovació. D'aquesta manera s'ha rebut un curs de la Fundació CIM explicat a continuació.

3.3.1. Workshop a BCN3D Technologies

Entre els dies 30 de setembre i 2 d'octubre de 2016 es va tenir la oportunitat de realitzar un *Workshop* consistent en el muntatge d'una impressora BCN3D+ a la seu que BCN3D Technologies té a Castelldefels. BCN3D Technologies és un departament de la Fundació CIM dedicat a producte propi. Aquest taller tenia com objectiu entendre de la manera més completa possible el funcionament de la impressora esmentada de manera que aquests coneixements ens fossin útils a l'hora de treballar amb el mateix model d'impressora al laboratori.

3.3.2. Visita a les instal·lacions

El primer dia vam ser rebuts per l'encarregat de producció a les oficines de de l'empresa. El grup que es disposava a dur a terme el *Workshop* estava format per 12 persones que havien adquirit una BCN3D+. Actualment la impressora BCN3D+ només es ven desmuntada, aleshores la companyia inclou aquest *Workshop* per tal que els clients la pugin muntar adequadament a la vegada que els permet entendre el seu funcionament.

En primer lloc es va fer un repàs de la història de la marca, com va començar la idea de la impressió 3D a través del projecte mundial *RepRap*. El *RepRap* és una iniciativa a nivell global per fomentar l'expansió de la tecnologia d'impressió 3D amb un caràcter *opensource* de manera que tothom hi té accés gratuït als seus softwares i dissenys. A continuació se'ns van presentar els diferents models desenvolupats a l'empresa fins l'actualitat. Les impressores han evolucionat des de models primitius format per barres i cables exposats que tenien com a fita fer possible el mecanisme d'impressió, fins als últims models on l'estètica ha guanyat importància per ferla més atractiva al consumidor en la línia de la corrent *plug and play*. Aquest canvi ha estat ràpid i es pot observar fàcilment entre els dos últims models de la marca tal i com es veuen a la següent *Figura 6*.



Figura 6. Esquerra: primera impressora comercial de la marca, Model BCN3D+. Dreta: Últim model d'impressora de la marca, Model BCN3D sigma. Font [1]

3.3.3. Muntatge

Un cop completada la visita es va procedir a la sala on es va dur a terme el taller de muntatge. Se'ns va entregar la caixa de les parts de la impressora juntament amb un manual. Durant tot el procés érem assistits per personal de BCN3D Technologies en cas de dubtes i per assegurar que el muntatge es realitzava correctament. Tot i ser un procés senzill, aquests constava de nombroses parts on es requereix precisió, de manera que el muntatge es va allargar fins al migdia del dia 2. El procés va englobar des de la construcció de l'estructura bàsica de la impressora, mostrat a la *Figura 7*, fins al muntatge de totes les connexions elèctriques que hi ha entre els diferents motors i la placa electrònica que els governa la qual s'observa a la *Figura 8*.

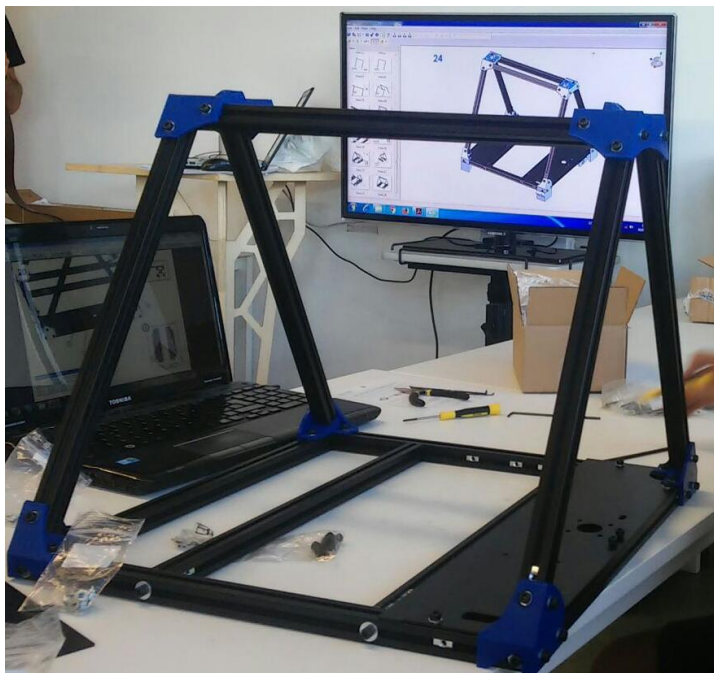


Figura 7. Estructura bàsica de la BCN3D+ formada només per les barres estructurals d'acer i peces impreses en 3D en PLA. Font pròpia

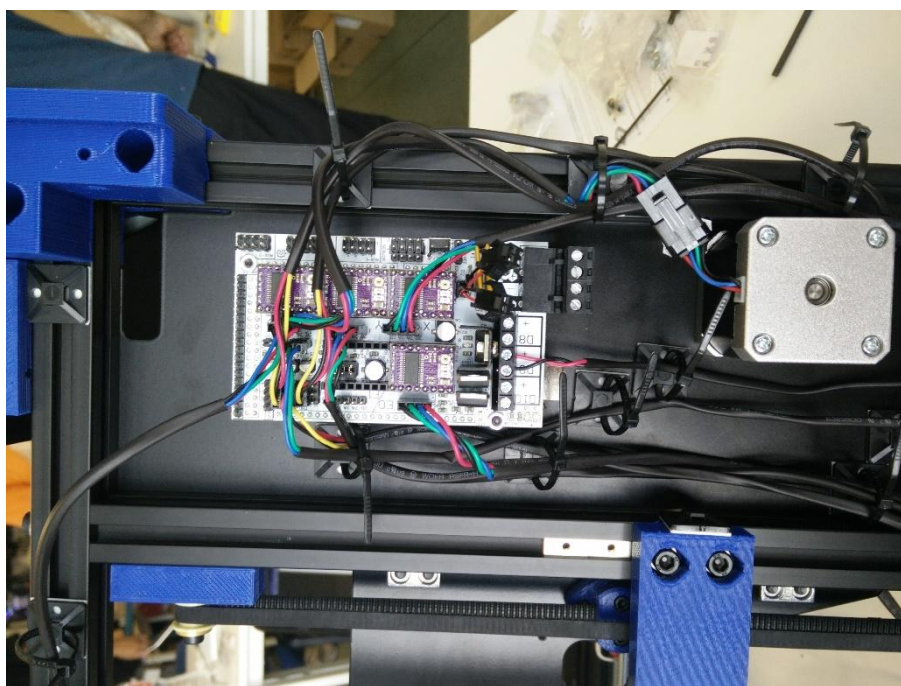


Figura 8. Placa base de la impressora BCN3D+ amb totes les connexions necessàries. Font pròpia

3.3.4. Primeres Proves

Abans de donar per completat el taller, es va procedir a fer proves d'impressió per assegurar-se del bon funcionament del producte. En aquests punt se'ns va informar de la manera de procedir per dur a terme un bon calibratge de la màquina. Segons se'ns va informar, un mal calibratge és el principal responsable de productes rebutjats en les impressions. El calibratge d'aquesta impressora consisteix en aconseguir un bon ajustament de la distància que hi ha entre la punta de l'extrusor i la placa d'impressió, o *hotbed*, mitjançant l'ajust de 3 cargols situats en els extrems d'aquesta placa. La precisió de la màquina es de 0,05 mm i, per tant, un petit error en aquests ajustament pot generar importants defectes en el producte imprès. En la *Figura 9* següent es pot observar la diferència que té un calibratge erroni sobre el producte imprès.



Figura 9. Producte rebutjat a causa d'un mal calibratge. Font pròpia

Per contra si s'aconsegueix obtenir la distància òptima en tots els punts de la placa els resultats són molt satisfactoris. A continuació, en la *Figura 10* veiem el mateix producte anteriorment imprès de forma defectuosa, imprès després d'un calibratge correcte.

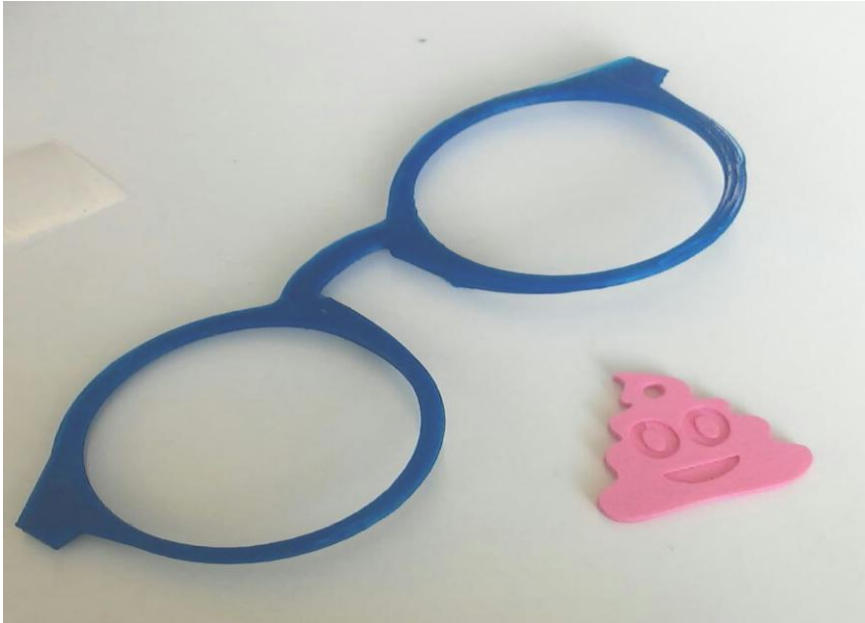


Figura 10. Productes resultants d'una impressió correctament calibrada. Font pròpia

Degut a la gran precisió que es necessita per ajustar l'altura del *hotbed*, on s'hi col·loca l'objecte, s'han de realitzar varies vegades aquests calibratges fins a aconseguir una superfície completament plana.

També és important que la temperatura del *hotbed* s'ajusti a les especificacions de cada material. En aquest cas, pel PLA es determina a 45°C. D'aquesta manera, el material no pateix l'anomenat *Warping*. És un dels problemes amb els quals hem de tractar quan fem servir una impressora 3D additiva. És molt comú que en imprimir peces que ocupen molta superfície les cantonades tendeixin a aixecar-se. Això és degut a la contracció, el material surt de l'extrusor a 210°C, xoca amb la plataforma que està a 45°C i es refreda, creant una contracció. En la *Figura 11* següent s'hi pot veure un exemple.



Figura 11. Warping. Problema associat a la contracció del material degut a la variació de temperatura. Font [2]

3.3.5. Valoració

L'aprenentatge obtingut durant aquest taller s'ha demostrat essencial a l'hora de treballar amb les impressores durant tot el període de desenvolupament del treball. Ens ha permès entendre en la seva totalitat el funcionament del model BCN3D+, coneixement clau alhora de detectar i solucionar de manera ràpida i eficaç els diferents imprevistos en les impressions i en els casos d'un mal funcionament de la màquina.

Es conclou que la realització d'un *Workshop* d'aquestes característiques és molt recomanable si es pretén iniciar un treball relacionat amb l'àmbit de la impressió 3D i no es tenen coneixements previs del funcionament d'aquests sistemes d'impressió.

4. Estat de l'art

4.1. Tecnologies d'impressió 3D

En aquest capítol es pretén fer una introducció a les tecnologies d'impressió més populars. Esta dividit en dos apartats, el primer parla de la pràctica més estesa d'impressió, la tecnologia de fil fos o FFF. En el segon apartat es comentaran diferents líquids solidificables amb interès per la impressió 3D juntament amb les tecnologies disponibles al voltant d'aquests materials.

4.1.1. Tecnologia FFF

La tecnologia FFF o tecnologia de fil fos es basa en l'escalfament d'un filament polimèric a l'altura del capçal de l'extrusora o broquet. El fil és sòlid fins al punt previ a l'extrusió i solidifica ràpidament un cop surt per formar la capa. Aquest funcionament permet un gran control sobre la capa d'impressió, assegurant de forma senzilla i sense cap mecanisme addicional que la capa que s'està imprimint tingui una correcta estabilitat dimensional. La simplicitat del sistema en relació als seus resultats han convertit aquesta tecnologia en la més utilitzada avui dia en el camp de *Additive Layer Manufacturing*.

Els materials utilitzats son termoplàstics, d'entre els quals es troben entre els més utilitzats l'àcid polilàctic o PLA ($C_3H_4O_2$)_n i l'acrilonitril butadiè estirè o ABS ($C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N$)_n.

Seguidament es farà una explicació de diferents metodologies de l'aplicació de la tecnologia FFF.

4.1.1.1. FFF Monomaterial

La tecnologia monomaterial compta d'un únic capçal que extrudeix el plàstic un cop fos a l'interior del mateix. Aquesta tecnologia només permet un sol color i material, és ideal per a peces senzilles. El cicle del fil comença a la bobina, aquesta sol pesar al voltant d'un kilogram en les impressores de talla domèstica. El filament llavors és portat fins a un motor pas a pas que realitza la tasca d'estirar-lo i enviar-lo cap al broquet. Aquest motor pot trobar-se situat directament sobre el capçal de forma adjacent al *Hot end*, com és el cas de la impressora BCN3D+, o fora d'aquest i situat en una posició més perifèrica com seria el cas del model BCN3D Sigma. En aquest segon cas el filament ha de ser guiat mitjançant un sistema de tubs *Bowden*, tubs fets de tefló translúcid i elàstic, per tal d'assegurar que entren correctament al capçal.

La *Figura 6* (mostrada a la pàgina 23) mostra les dues impressores esmentades on es pot observar els diferents sistemes esmentats.

Un cop el filament arriba al *Hot end* el procediment és el mateix en tots casos, el material és extruït sobre el *Hotbed* on solidifica. En la *Figura 12* següent es mostra un detall esquemàtic del funcionament global del sistema.

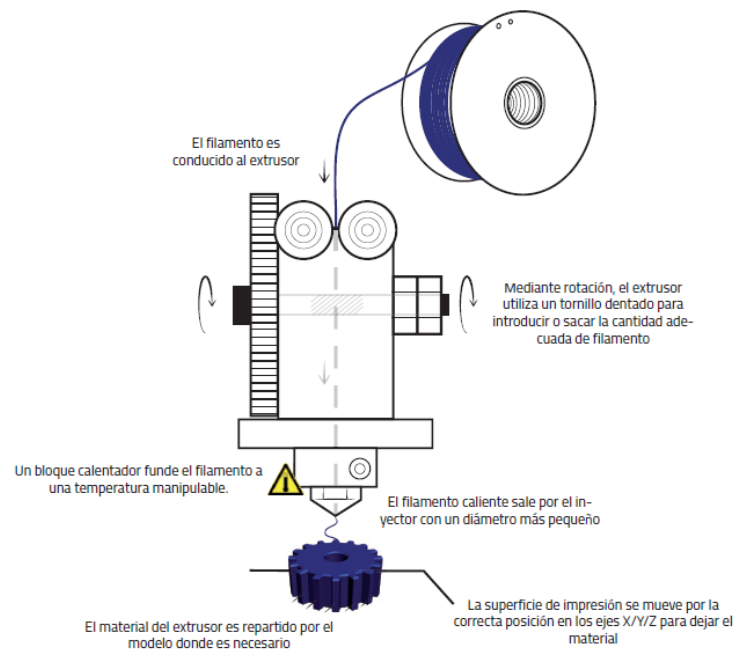


Figura 12. Esquema de funcionament d'un extrusor d'impressora 3D FDM. Font [1]

4.1.1.2. FFF Multimaterial

La tecnologia multimaterial es basa en l'ús de més d'un filament per a realitzar la impressió. Es pot donar de dues maneres principals, mitjançant un augment en el nombre de broquets o mitjançant un multiplexatge dels filaments que donen a un mateix broquet.

4.1.1.3. FFF Multimaterial multi broquet

El cas multi broquet es basa en la incorporació de més d'un extrusor. Aquests extrusors poden estar situats al mateix capçal o en capçals diferents de forma independent. El sistema porta en funcionament des de que Scott Crump, fundador de Stratasys, desenvolupes la tecnologia *Fused Deposition Modeling* (FDM). Stratasys compta amb un sistema de dos extrusors, un està dedicat a la creació de suports d'un material soluble en

aigua i l'altre a l'extrusió de material pel producte, el sistema es pot observar a la següent *Figura 13*. En aquest sistema els dos extrusors estan situats al mateix capçal de forma que es desplacen solidàriament.



Figura 13. Vista del capçal amb doble extrusor d'una impressora 3D de tecnologia FDM de Stratasys. Font Treball de Doctorat Felip Fenollosa [B]

Els sistemes de multibroquet en un sol capçal poden presentar un seguit de problemes que afecten al bon acabat de la impressió. El més comú és el problema del “oozing”, aquest defecte es deu a la deposició no desitjada de material per part d'un dels dos extrusors. Com a resultat, les peces poden quedar amb difuminació de material en zones errònies, afectant a les propietats o al aspecte visual de la peça tal i com es pot observar en la *Figura 14*. Igualment es poden trobar manques de material a causa de l'augment de la velocitat de desplaçament dels broquets que s'imposa per evitar la deposició de material no desitjat.



Figura 14. Peça feta amb bimatèrial. Dreta: feta amb impressora 3D de capçal amb doble extrusor, s'aprecia l'efecte del “oozing”. Esquerra: feta amb impressora 3D amb doble extrusor independent, els dos materials no han patit cap barreja. Font Treball de Doctorat Felip Fenollosa [B]

Una altre aplicació del doble extrusor es basa en l'ús de dos broquets amb diàmetres diferents. L'objectiu d'aquest sistema es poder disminuir el temps d'impressió utilitzant diàmetres superiors en les zones on no sigui necessària una gran precisió o acabat, generalment el diàmetre superior es destina al mallat interior, deixant l'exterior per el broquet de diàmetre inferior. La velocitat d'impressió és un gran limitant ja que va relacionada de forma inversa a la qualitat del producte. Aquests sistemes permeten agilitzar el procés sense perdre la qualitat de la peça.

Per resoldre els problemes causats per aquestes barreges no desitjades de material, existeix el que s'anomena *torre de purga*. Bàsicament aquesta torre serveix als dos extrusors per netejar la capa anterior i així començar la nova capa més netament.

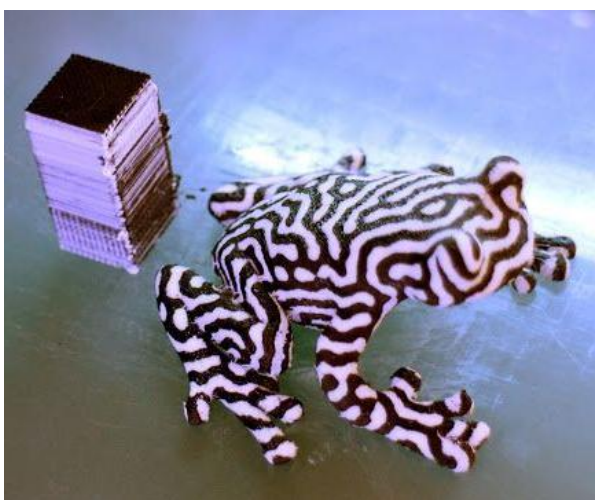


Figura 15. Peça amb torre de purga. Una manera d'eliminar els problemes causat per el doble extrusor, com és el oozing. Font Treball de Doctorat Felip Fenollosa [B]

Una pràctica comú entre les empreses del sector és posar a la venda de adaptadors de doble extrusor per impressores dissenyades inicialment com a monoborquet. BCN3D Technologies per exemple, ofereix una ampliació de prestacions del seu model BCN3D+ mitjançant la incorporació d'un capçal amb doble extrusor fàcilment adaptable al model original.

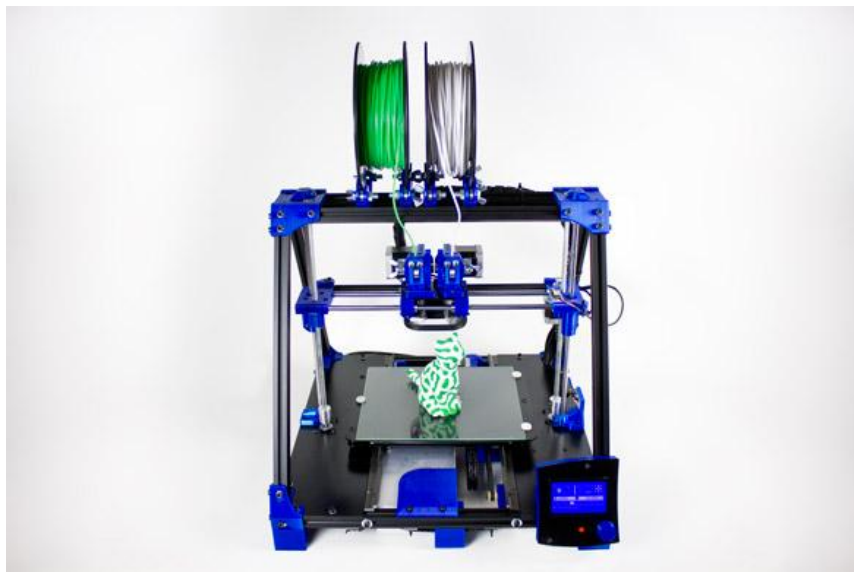


Figura 16. BCN3D+ adaptada amb un segon extrusor, anomenada Dual Extruder. Font [1]

Gran part dels problemes generats pel sistema de multibroquet en un sol capçal es poden solucionar mitjançant l'ús de capçals independents. Aquesta opció requereix una major complexitat en comparació amb l'anterior, els broquets situats en capçals separats funcionen com impressores independents però al mateix temps han de ser programats com a tal però al mateix temps han d'estar estretament coordinats per una bona impressió del producte.

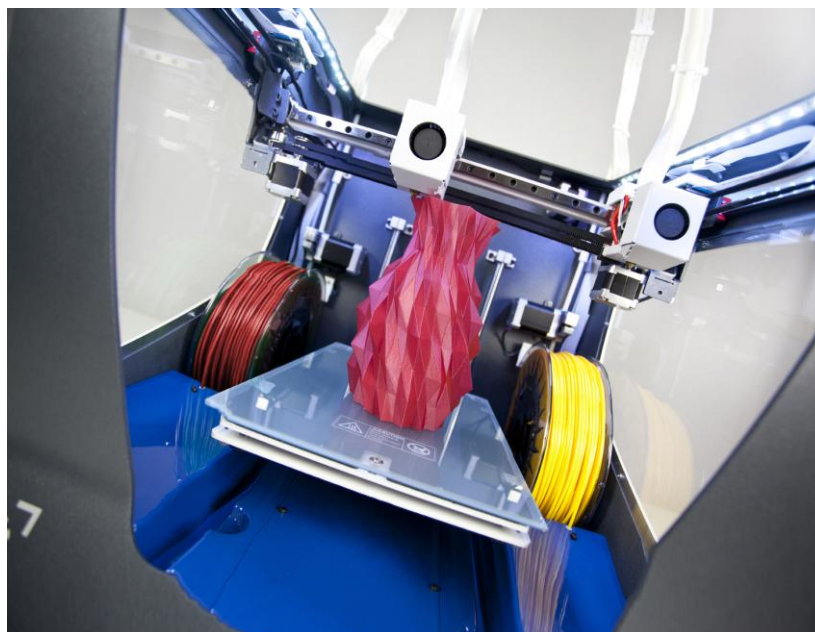


Figura 17. BCN3D Sigma capçals independents, en la imatge es poden veure de color blanc, funcionen com impressores independents. Font [1]

4.2. Tecnologies d'impressió 3D de materials tous

4.2.1. Líquids solidificables

Les tecnologies basades en l'ús de filament actuals explicades en el capítol anterior no són satisfactòries per a la mimetització de teixits humans. Les principals limitacions es troben causades en primer lloc per la impossibilitat d'aconseguir els rangs de duresa desitjats, les impressores de FFF donen com a resultat productes amb una duresa bastant superior als 25 Shore A. En segon lloc, mitjançant aquesta tecnologia és complicat obtenir una bona transparència del producte final, qualitat important a l'hora de treballar amb el prototip. Es procedeix doncs a explicar les tecnologies existents basades en l'ús de materials resultants de líquids solidificables que són més prometedores i interessants fins al moment.

En aquestes tecnologies la dispensació del material es realitza mitjançant sistemes de dosificació com xeringues o bombes de cavitats progressives. Els principals materials presents en aquestes tècniques són: Les resines fotopolimeritzables, les silicones, els poliuretans, el cautxú i els hidrogels. En aquest punt es vol introduir una nova condició per la selecció del material més adient com és la possibilitat d'esterilització del mateix. Per fer possible l'ús de prototips a l'interior del quiròfan és necessari que aquests models aguantin les temperatures d'esterilització que ronden valors superiors als 100 °C. L'aparició d'aquesta nova condició posa en entredit la viabilitat de les resines fotopolimeritzables per l'objectiu d'aquest treball doncs aquestes perden propietats i es tornen deformables en la seva gran majoria a partir dels 45 °C. Tot i això, són aquestes mateixes resines les que han estat més potenciades fins al moment per les principals multinacionals del sector per la seva versatilitat i seran també esmentades a continuació.

4.2.1.1. Resines fotopolimeritzables

Les resines fotopolimeritzables són un grup de materials que, tal i com s'ha comentat anteriorment, perden la seva estabilitat dimensional a partir de temperatures superiors als 45 °C. Per aquest motiu, l'esterilització dels prototips amb components d'aquest material no és possible. Si més no, és important entendre el funcionament de les tecnologies desenvolupades al voltant d'aquest material motiu pel qual es comentaran a continuació els punts més importants.

Les resines fotopolimeritzables són un grup de polímers que catalitzen per la incidència de la llum ultraviolada, concretament en el rang situat entre 200 nm i 400 nm de longitud d'ona, sobre els seus components. Mitjançant aquest procés, només les zones d'incidència de llum solidificaran de manera que la resta queda en estat líquid.

Els components que formen la barreja precursora del polímer són monòmers, oligòmers aglutinants i additius com plastificants i colorants. A continuació es pretén fer una explicació més profunda dels esmentats components.

En el cas dels fotopolímers treballats, els monòmers són el segon component en pes per darrera dels oligòmers. La seva missió és regular la viscositat de la resina, ja que en són el diluent, i en el moment de la polimerització són els agents reticuladors. Els monòmers emprats són tants com resines es troben en aquest camp. Un exemple és la resina PR48 recentment posada en codi obert per l'empresa Autodesk, la qual utilitza per les seves impressores Ember. Aquesta resina té com a monòmer el GENOMER 1122 que és un acrilat d'uretà que es troba en un 19,89%. L'oligòmer és el que determina les propietats principals del polímer com són la seva resistència, la duresa o la flexibilitat entre d'altres. Aquests oligòmers que juguen el paper d'aglutinants acostumen a constituir més de la meitat de la composició dels fotopolímers. En el cas de la resina PR48 els oligòmers són Ebecryl 8210 39.78%, Sartomer SR 494 39.77%.

L'últim component són els foto-iniciadors. Els foto-iniciadors són els encarregats de transformar l'energia lumínica en química, en absorbir aquesta energia els foto-iniciadors formen radicals lliures de manera que s'inicia la reacció de polimerització entre monòmers i oligòmers. El foto-iniciador de la resina PR48 és el TPO (Poliiolefina Termoplàstica) present en un 0.40%. En la *Figura 18* a continuació es mostra un esquema de la reacció del TPO enfront la llum ultraviolada.

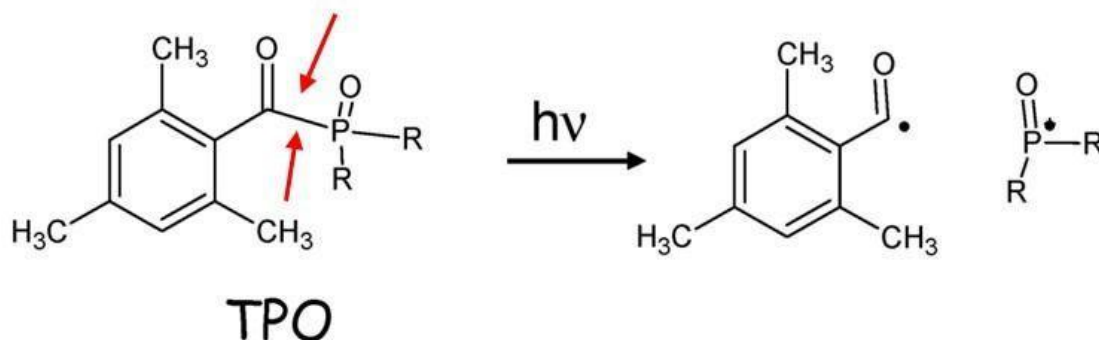


Figura 18. Reacció d'activació del TPO. Font [3]

Les resines polimèriques presenten unes dureses entre 60 i 90 Shore D. Aquests valors són molt superiors als desitjats i són perfectament trobables en filaments termoplàstics convencionals. Una excepció, però, és el cas de la resina "TangoPlus FLX930". Aquesta resina de la gamma Polyjet té una duresa de 27 Shore A, valor molt proper als 25 Shore A que es consideren acceptables per la simulació de teixits humans. Tot i això, l'ús de la tecnologia Polyjet queda fora de l'abast d'aquest projecte a més de ser una tecnologia amb

un preu molt elevat amb impressores que arriben als milions d'euros.

4.2.1.2. Silicones

L'ús de silicones, o poldimetisiloxà (PDMS de fórmula $(\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2)_n$), per a la impressió 3D presenta més dificultat que l'ús de filament termoplàstic. En el cas de les silicones, el material de base és una barreja líquida d'alta viscositat. Aquesta viscositat però, no és suficient per mantenir l'estabilitat dimensional de les capes per si mateixa de manera que la seva estabilitat depèn de la progressió de la reacció de la barreja.

En aquest apartat es procedirà a descriure diferents classes de silicones amb interès de cara als processos d'impressió 3D.

En primer lloc apareixen les silicones monocomponents del tipus RTV (Room Temperature Vulcanizing). En aquests casos el monocomponent s'endureix a causa del contacte amb la humitat atmosfèrica mitjançant una reacció de vulcanització. Les silicones RTV monocomponent presenten una bona adhesió, elasticitat i durabilitat. El seu ús és extens en el camp dels aïllaments d'obra, adhesius i segellaments. Tanmateix, aquest tipus de silicones són les més emprades en la fabricació de motlles per realitzar colades d'altres polímers. De cara als processos d'impressió, les silicones monocomponent RTV poden presentar temps curts de solidificació i per tant fer possible un muntatge de capes. Tot i això, es presenten dos inconvenients que han impedit la seva aplicació real:

El primer és a causa de presentar, en general, dureses properes a les que es poden obtenir mitjançant resines polimèriques i filaments termoplàstics flexibles, sent aquests dos materials més òptims per treballar a dia d'avui. El segon inconvenient apareix a causa de la mateixa propietat de vulcanitzar en contacte amb l'ambient, aquesta propietat provoca obstrucció del broquet al cap d'un temps de començar el depositat de manera que si aquest s'allarga en el temps, com seria el cas d'un procés d'impressió ordinari, el broquet queda bloquejat.

En segon lloc trobem les silicones bicomponent que curen per catalitzat, en general els catalitzadors usats són de platí. És en aquesta família on es troben la gran majoria de silicones emprades per la fabricació d'elements que mimetitzin el teixit del cos humà com és el cas de la fabricació de pròtesis, models que requereixen imitar el teixit viu com són els usats en representacions i actuacions.

Aquestes silicones inicien la reacció de vulcanització no per contacte amb la humitat, sinó que aquesta és resultant de la barreja de dos components «A» i «B». Un dels components està format per platí juntament amb un complex polimèric de vinil. L'altre component està format per grups Si-H, aquest component és coneix com agent reticulador o *crosslinker*. El

component «B» correspon al catalitzador de platí i es l'encarregat de iniciar i promoure la reacció. En la cas de la silicona Smooth-On EcoFlex 00-30 emprada en aquest treball, les proporcions dels components eren 1 A : 1 B, on «A» es l'agent reticulador i «B» conté el catalitzador de platí.

Les silicones bicomponents per catalitzador de platí presenten un rang de temps fins a l'estat sòlid molt variable segons el tipus, generalment però aquest es troba entre 5 minuts i 1 hora sense additius o activadors accelerants. Mitjançant aquests activadors com són la radiació UV, la temperatura o additius, es pot reduir el temps de forma considerable de manera que es tornen un compost interessant per l'ús en la impressió 3D.

El temps de solidificació és el temps que la silicona triga en arribar a un valor de viscositat suficient on la seva estabilitat dimensional és satisfactòria i la aplicació del material ja no és possible. Aquest temps es coneix com *Pot life* (explicat precedentment en el capítol 2.3 d'aquest treball), els procediments per poder determinar el *Pot life* d'un líquid solidificable es troben a la norma ISO 9514:2005 per a pintures i vernissos, així com a la ISO 10364:2015 per a adhesius estructurals.

De cara a la superposició de capes de forma viable es requereix una silicona amb el mínim temps de *Pot life* possible.

A continuació es mostra la *Taula 2* amb diferents silicones bicomponents on es pot observar aquest temps juntament amb altres informacions donades pels fabricants.

Duresa Shore	Temps útil d'aplicació (min)	Temps curat (min.)	Mode Curat	Marca	Empresa
35 000	15	2h.	Catalitzadorplatí bicomponent	- EcoFlex Gel	Smooth-On
35 00	2,5	5	Catalitzadorplatí bicomponent	- EcoFlex OO-35	Smooth-On
5A	1	5	Catalitzadorplatí bicomponent	- EcoFlex 5	Smooth-On
8A	2	10	Catalitzadorplatí bicomponent	- Elastosil SC 870	Wacker
10A	4	30	Catalitzadorplatí bicomponent	- Dragon Skin 10 VeryFast	Smooth-On
18A	4	?	Condensació RTV monocomponent	Elastosil 442	Wacker
20A	3	15	Catalitzadorplatí bicomponent	- ResilpomF	TCE
25A	5	1h.	Catalitzadorplatí bicomponent	- PlatSil Gel 25	Polytek
35A	1	7	Catalitzadorplatí bicomponent	- Equinox 35 Fast	Smooth-On
37A	25	4h.	Catalitzadorplatí bicomponent	- SORTA-Clear 37	Smooth-On

Taula 2. Informacions de silicones segons fabricants. Font Treball de Doctorat Felip Fenolosa [B]

Per un procés d'impressió viable només són interessants aquelles silicones amb un *Pot life* inferior al minut, ja que aquest temps és una restricció directa per la velocitat de les capes. Per exemple tornant a la *Taula 2* un temps de *Pot life* de 15 minuts com el que presenta la silicona EcoFlex Gel suposaria que la màquina tindria que esperar aquest temps al final de cada capa per poder dipositar la següent. Com a resultat el procés es podria allargar dies

per peces de mida mitjana, tornant el procés inviable.

4.2.1.3. Poliuretans

Els poliuretans són uns polímers resultat de la combinació de bases hidroxíliques amb diisocianats. Es classifiquen en dos grups segons el seu comportament davant la temperatura, d'aquesta manera es tenen poliuretans termoestables i poliuretans termoplàstics. Els termoestables solen ser escumes utilitzades per a aïllaments. El segon grup és el que té interès de cara a aquest treball ja que està format per elastòmers.

El comportament dels poliuretans de cara al sistema de catalització és similar al de les silicones. En el cas del poliuretans la gran majoria de les solucions emprades a nivell industrial son bicomponent, restant alguns casos monocomponents utilitzats de forma extensa com a segellant al igual que les silicones RTV aquests catalitzen en contacte amb l'ambient.

Una propietat interessant dels poliuretans és la possibilitat d'obtenir productes amb dureses variades en funció dels components aplicats i les seves proporcions. Aquest fet permet que durant el procés mateix es pugui variar la duresa del mateix producte de manera que un sol producte pot presentar zones amb diferents dureses. D'altra banda la coloració dels poliuretans és igualment senzilla, simplement s'ha d'afegir a la barreja el tint desitjat.

La reacció de polimerització del poliuretans es desenvolupa a partir de dos monòmers, un diol i un diisocianat. En la *Figura 19* es mostren dos exemples de monòmers implicats en la reacció.

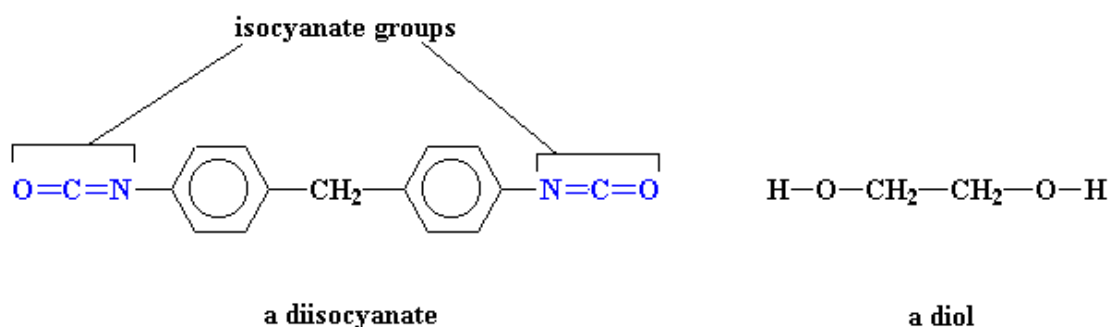


Figura 19. Esquerra: 4,4'-diisocianatdifenilmetà amb els grups isocianats indicats en blau.

Dreta: etilenglicol. Font [4]

El poliuretà resultant d'aquesta reacció té per monòmer el que es mostra a la *Figura 20*.

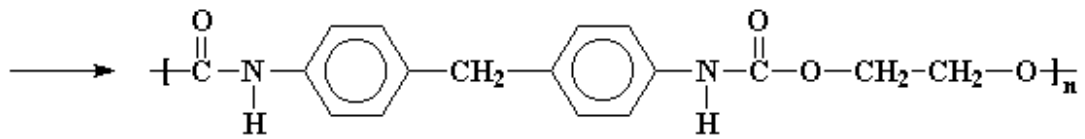


Figura 20. Monòmer del poliuretà resultant de la reacció entre els monòmers anteriors. Font [5]

El *Pot life* dels poliuretans pot arribar als 2 minuts segons la composició dels seus components. Tot i això, en la majoria de casos es troba al voltant dels 10 minuts i un gran grup pren fins 25 minuts. La gamma de dureses pels poliuretans és ampla, aquesta va des de valors de 20 Shore A fins als 75 Shore D, sent els de dureses de 60 A i superiors els més comuns. Per l'interès d'aquest treball es valorarà l'ús dels inferiors a 40 Shore A.

En la *Taula 3* que es mostra tot seguit es presenta una selecció de poliuretans amb les seves especificacions de fàbrica.

Duresa Shore	Temps d'aplicació (min)	útil	Temps curat (min.)	Mode Curat	Marca	Empresa
30A	25 min.		2h.	part A i B	Urelast 30	Sagristà
35A	15 min.		16h.	part A i B	FormRub35	Polytek
40A	20 min		-	part A i B	3340	FibreGlast
40A	10 min.		7h.	part A i B	Urelast 40	Sagristà
44A	15 min.		16h.	part A i B	PMC-744	Smooth-On
50A	10 min.		16h.	part A i B	FormRub50	Polytek
60A	10 min.		2h.	part A i B	Urelast 60	Sagristà
60A	10 min.		16h.	part A i B	Poly 75-60	Polytek
60A	6 min.		16h.	part A i B	Econ 60	Smooth-On
30 a 95 A	9 - 15 min.		-	Part A i B (+ C)	UPX 8400	Axson
72D	3 min.		45 min.	part A i B	FastCast	TOMPS
73D	2 min.		20 min.	part A i B	F-31	Axson

Taula 3. selecció de poliuretans amb les seves especificacions de fàbrica. Font Treball de Doctorat Felip Fenollosa [B]

4.2.1.4. Cautxú

El cautxú és un elastòmer d'origen sintètic o natural caracteritzat per la seva elasticitat, resistència l'aigua i a l'electricitat. El cautxú natural prové d'una substància extreta de diverses plantes anomenada làtex. En el cas de la variant sintètica, aquesta prové de hidrocarburs insaturats.

El treball del cautxú en el sector de la impressió 3D presenta problemes d'obturació a causa de la vulcanització que comença tan bon punt s'inicia la deposició. Les dureses del làtex tenen un rang comprès entre els 35 i els 90 Shore A.

4.2.1.5. Hidrogels

Es coneixen com hidrogels els compostos formats per cadenes polimèriques hidròfiles que formen una xarxa reticulada. Aquesta xarxa en presència d'aigua l'absorbeix de manera que augmenta notablement el seu volum però mantenint la forma fins arribar a l'equilibri. Els hidrogels en aquest estat són flexibles i tous mentre que en estat deshidratat es comporten com un polímer cristal·lí.

L'ús dels hidrogels és cada cop més important en l'àmbit dels biomaterials per la seves propietats que imiten el comportament dels teixits vius. Per aquest motiu és habitual trobar aplicacions en el camp de la cirurgia estètica en forma de pròtesis per guanyar volum a diferents zones del cos. En el camp de la impressió 3D presenten importants dificultats a causa de la baixa estabilitat dimensional causada per l'alt contingut en líquid. Les dureses dels hidrogels en estat hidratat són inferiors als 25 Shore A normalment.

L'origen dels hidrogels pot ser sintètic o natural. Els de caràcter sintètic presenten millors propietats mecàniques i les seves característiques principals es poden ajustar durant el procés de fabricació. El component més utilitzat per a la formació d'hidrogels sintètics és la poliacrilamida, la composició general del qual és 3% poliacrilamida – 97% aigua. Un dels hidrogels més rellevant en les aplicacions mèdiques és el p(HEMA) o poli(2-hidroxietilmetacrilat) base per la fabricació de lents de contacte. En la *Figura 21* següent es poden veure lentilles fetes d'hidrogel. En un ambient sec, aquestes s'encongeixen i dobleguen, en canvi en un ambient amb presència d'aigua agafen la forma ideal per al seu ús.



Figura 21. Lents de contacte fetes amb Hidrogel. Font [6]

4.2.2. Tecnologies d'impressió de líquids solidificables

En aquest apartat es fa atenció a les tecnologies que permeten usar materials que no es presenten en forma de material rígid fusible i que es dipositen mitjançant processos de deposició basats en sistemes bàsics com xeringues i de més sofisticats com bombes de cavitats progressives o d'injecció. El motiu és que són procediments assequibles i en què la impressora 3D és d'igual tipologia que les emprades per a la deposició de filament. En lloc de capçals amb broquets extrusors convencionals, es té un broquet que dispensa líquid, o aquest extrusor treballa en ambients on predomina un estat líquid.

Com s'ha dit, el motiu d'anar més enllà del camp de la tecnologia FFF basada en filament és per la limitació que té aquesta en quant a l'espectre de valors d'alguns dels paràmetres a mimetitzar, com ara la transparència o la duresa. Tot i ser molt variada l'oferta i característiques de filaments al mercat, en el cas de la duresa s'ha observat que de mitjana tenen valors massa elevats comparats amb els valors dels òrgans i teixits del cos humà.

A continuació, és oportú passar a veure quines experiències d'ús de líquids solidificables existeixen en impressió 3D, tant per veure els medis emprats, quins capçals s'utilitzen, l'ús de bombes o xeringues així com la tipologia de material emprat. En aquest cas existeixen varis tipus de polimerització, com la catalització RTV, de platí, llum UV, etc. També s'observarà la possible aplicació per la mimetització del cos humà. Totes elles tenen en comú l'ús d'algunes de les silicones presentades, amb la peculiaritat de que malgrat no es doni informació al respecte, es dedueix que els temps útils d'aplicació són baixos, fent viable el procés d'impressió 3D.

4.2.2.1. Mecanisme d'avanç d'èmbol d'una xeringa

El sistema més bàsic per a imprimir polímers líquids és el format per un mecanisme d'avanç d'èmbol que empeny el material de l'interior de la xeringa i es diposita al *hotbed*, on el material solidificarà. En les *Figures 22 i 23* següents es pot veure el mecanisme de l'ampliació de la impressora BCN3D+ anomenada *Paste Extruder* i l'aplicació d'aquest mecanisme usant un material segellador de làtex.

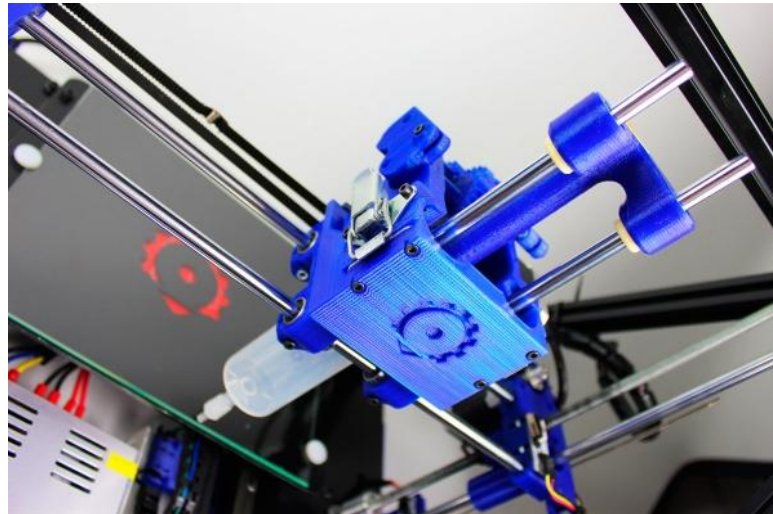


Figura 22. Ampliació de la BCN3D+ amb la possibilitat d'impressió de líquids. Font [1]

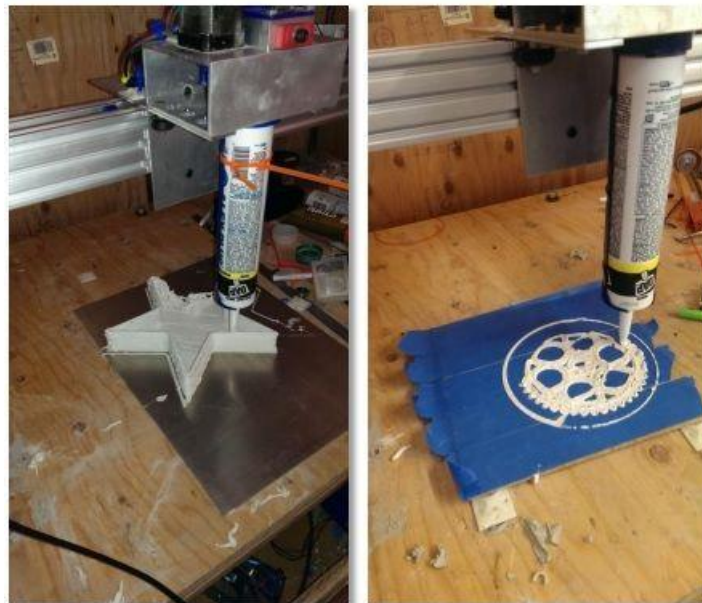


Figura 23. Impressora 3D "Kiloprint" usant un material segellador de làtex. Es presenta en el clàssic format de cartutx-xeringa, i la impressora 3D ha d'incorporar el mecanisme d'avanç de l'èmbol. Font Treball de Doctorat Felip Fenollosa [B]

Els desenvolupaments no s'aturen aquí, i apareixen sistemes de doble xeringa de la mateixa manera que a la tecnologia FFF es troben multitud de desenvolupaments de capçals amb doble extrusor.



Figura 24. desenvolupament amb doble xeringa, per a recerca en pastes bimatèrials.. Font [1]

4.2.2.2. Deposició de líquid solidificable mitjançant llum ultraviolada.

La deposició de líquid solidificable, en aquest cas de silicona amb catalitzador de platí, incorpora activadors de llum UV. El programa d'impressió està modificat de manera que, en lloc d'una línia contínua, com en el cas de filament plàstic, es vagin dipositant "microgotes" de silicona que s'aniran unint. Un cop formada una determinada longitud de línia, el llum UV s'encendrà i en un breu lapse la silicona solidificarà.

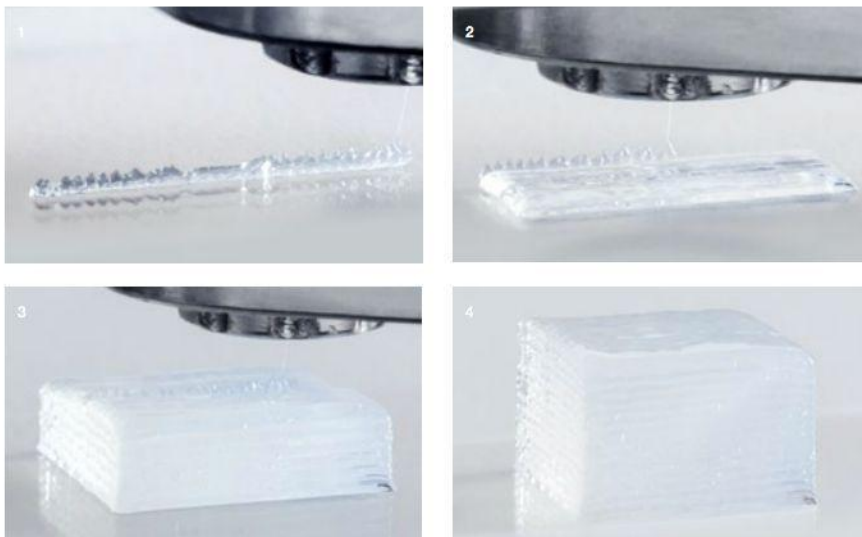


Figura 25. : procés adoptat per Wacker Chemie AG per a fabricar peces en silicona per impressió 3D. Font [6]

4.2.2.3. Impressió submergida *Sub Surface Catalization*

La impressió en 3D peces de silicona líquida es fa a partir d'un dipòsit ple de dels components adients i subinjectant els catalitzadors, el que donarà com a resultat una peça monomaterial. A nivell comercial se li ha donat el nom de SSC (Sub Surface Catalisation), fent referència al fet que la peça es construeix de forma submergida.

El procés comença posant clor com agent reticulador i un agent espessidor en un dipòsit obert d'oli de silicona amb el qual es permetrà graduar la duresa de la silicona. A continuació es disposa en el capçal d'una impressora 3D amb una xeringa amb agent catalitzador de silicones per condensació. L'agent catalitzador és impulsat fins a una agulla que penetra dins el líquid del dipòsit obert per anar formant la peça sòlida. Aquesta peça de silicona submergida posteriorment es retira i neteja. El fet de fabricar-la de forma submergida dóna l'avantatge de no requerir suports en el procés de construcció, però fa que el prototip no pugui tenir més d'un material. La *Figura 26* següent mostra l'esquema de funcionament d'aquest procés de fabricació.

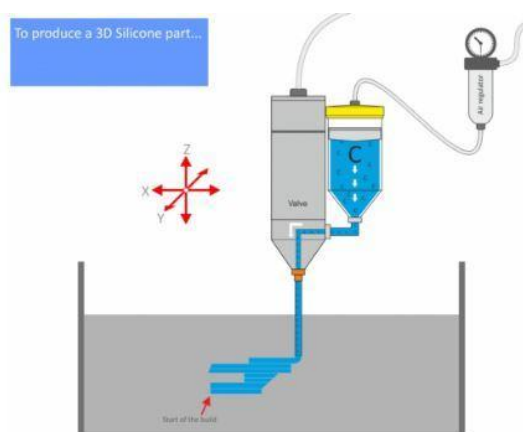


Figura 26. Esquema del funcionament de la impressió submergida. Font [8]

4.2.3. Sistemes de deposició de líquids bicomponents

Els recursos per facilitar barreges de materials bicomponents en el moment de la seva extrusió són variats. Hi han dos grans sistemes de deposició de líquids bicomponents explicats a continuació:

- Sistemes Passius: Una estructura fixa s'interposa en el camí del líquid, fet que força la barreja dels dos components. Aquest mecanisme s'empra en components de baixa viscositat, ja que es garanteix el pas pel camí cap a la sortida.

- **Sistemes Actius:** L'element que interfereix el flux és mòbil. Generalment s'associa l'ús de sistemes actius a fluids d'elevada viscositat, en què cal aportar energia per a fer una barreja efectiva.

En qualsevol cas, un sistema passiu és més simple i econòmic, mentre que un sistema actiu és més eficaç i garanteix una millor barreja. A nivell pràctic, la preocupació pel possible bloqueig per catalització del sistema dispensador passarà al davant d'una barreja més o menys acurada dels components.

Tant sigui el sistema actiu com passiu, l'objectiu és aconseguir un flux turbulent que garanteixi la barreja de components.

En la següent *Figura 27* es mostra el camí dels dos components durant la barreja.

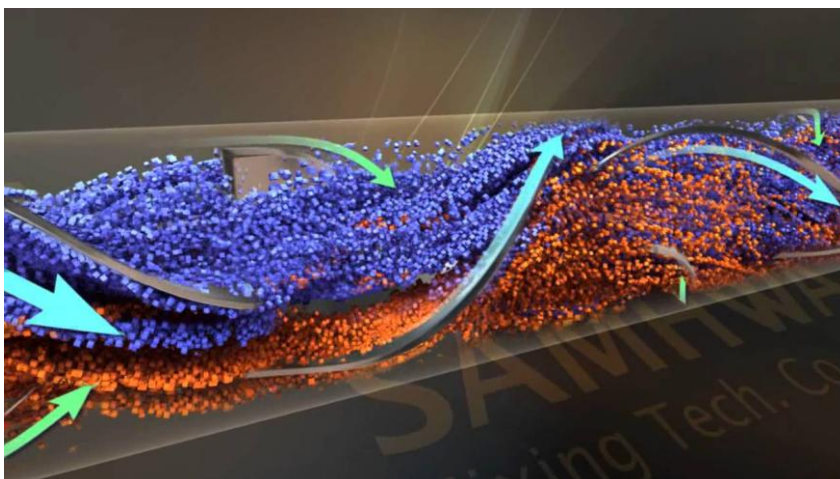


Figura 27. Camí recorregut pels dos components durant el pas per la xeringa barrejadora.

Font [9]

4.2.3.1. Cànules barrejadores passives d'un sol ús

Aquestes cànules estan fetes normalment de plàstic i fabricades per injecció, amb làmines internes disposades de forma laberíntica que cisallen el fluid facilitant la barreja.

Aquestes cànules contenen restes del material barrejat, que solidifica i obstrueix la sortida, fet que obliga a llençar aquesta cànula una vegada usada.



Figura 28. Cànula barrejadora d'un sol ús. En la part inferior de la figura es pot veure el camí tortuós que segueixen els fluids per barrejar-se. Font [10]

4.2.3.2. Barrejadors passius metàl·lics o plàstics multi ús

A diferència de les cànules d'un sol ús, aquestes es poden netejar de manera que puguin ser reutilitzades. Tenen una estructura interna que les fa desmuntables. Acostumen a ser més sofisticats i eficients que les cànules d'un sol ús, aprofitant el fet de la seva desmuntabilitat per a fer un disseny de més rendiment. Com es pot veure en la *Figura 29* següent, la part interior es pot desmuntar i netejar després del seu ús.



Figura 29. Cànula barrejadora multi ús. Font [10]

4.2.3.3. Barrejadors actius

Es tracta d'una idea més complexa on l'inconvenient principal és la neteja necessària posterior a l'extrusió, i l'avantatge és la qualitat de la barreja entre els components degut a l'acció mecànica intensa del barrejadors en comparació amb les solucions de caràcter estàtic vistes abans.

En la *Figura 30* es mostra aquest mecanisme barrejadors. És el punt on els diferents components del material xoquen, provocant la barreja.

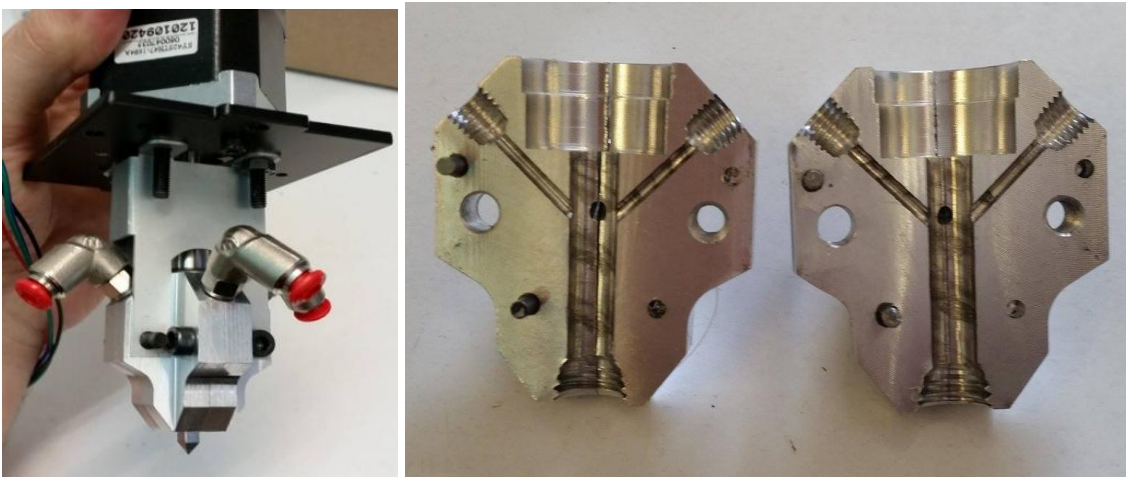


Figura 30. Capçal amb barreja activa de components líquids del poliuretà. Esquerra: vista exterior de la peça. Dreta: vista interior dels tubs per on van els diferents components.

Treball de final de carrera Alex López [A]

5. Selecció del material d'estudi

Per a determinar quin material s'emprarà en aquest estudi, es parteix de la base científica de la selecció de materials, on s'introdueixen els inputs necessaris per a identificar, de manera ordenada, el millor material per a aquesta aplicació. Aquest mètode té 5 etapes principals: Objectiu, Funció, Restriccions, Candidats i Selecció. A continuació es mostra aquest mètode.

5.1. Objectiu

Obtenció d'un líquid solidificable apte per a la seva aplicació en un procés d'impressió 3D.

5.2. Funció

Mimetització de teixits i òrgans del cos humà per a la seva aplicació en la producció de prototips orientats a assajos clínics.

5.3. Restriccions

- Duresa igual o inferior als 25 Shore A.
- Possibilitat de Transparència i coloració.
- Innocu.
- Possibilitat d'esterilització.
- Accessibilitat.

5.4. Candidats

- Resines fotopolimeritzables.
- Silicones.
- Poliuretans.
- Cautxú.
- Hidrogels.

5.5. Selecció del material

Utilitzant el criteri de duresa esmentat, el cautxú i les resines fotopolimeritzables quedarien fora de la selecció. En el cas del cautxú aquest no assumeix valors inferiors als 35 Shore A, a més de presentar un rang de dureses totalment cobert pels poliuretans que si que poden assumir valors inferiors als 25 Shore A. En el cas de les resines fotopolimeritzables s'ha esmentat que hi ha variants que poden arribar als 27 Shore A, per tant es podria posar en dubte el fet de no seleccionar-les segons aquest criteri. Tot i això en cas de que es vulgui mantenir com a possible material més endavant, es demostrarà segons altres criteris que les resines no són una opció d'interès per a aquest treball.

Segons la restricció de la possibilitat de transparència i coloració, no hi ha cap candidat clarament fora de la selecció. Tots els materials candidats són de fàcil coloració mitjançant pigments afegits en el moment de la seva preparació i poden assumir certs graus de transparència.

La introducció de la condició de no toxicitat té un clar perjudicat en aquest procés, el poliuretà. Els poliuretans requereixen importants mesures de protecció enfront els gasos que es desprenen durant el seu procés de formació. L'ús de mascara i una bona ventilació és obligatori per assegurar la seguretat de l'operari. A causa de l'existència d'alternatives inòcues, es descartaria l'ús del poliuretà com a material per aquest treball.

En introduir la necessitat de poder esterilitzar el prototip es descarten els hidrogels i les resines fotopolimeritzables. Els hidrogels, a causa de la alta quantitat d'aigua present en la seva estructura, tal com s'ha esmentat en el capítol 4.2.1.5, no poden assumir les temperatures superiors als 100 °C que requereixen les esterilitzacions dels estris que han d'entrar a quiròfan.

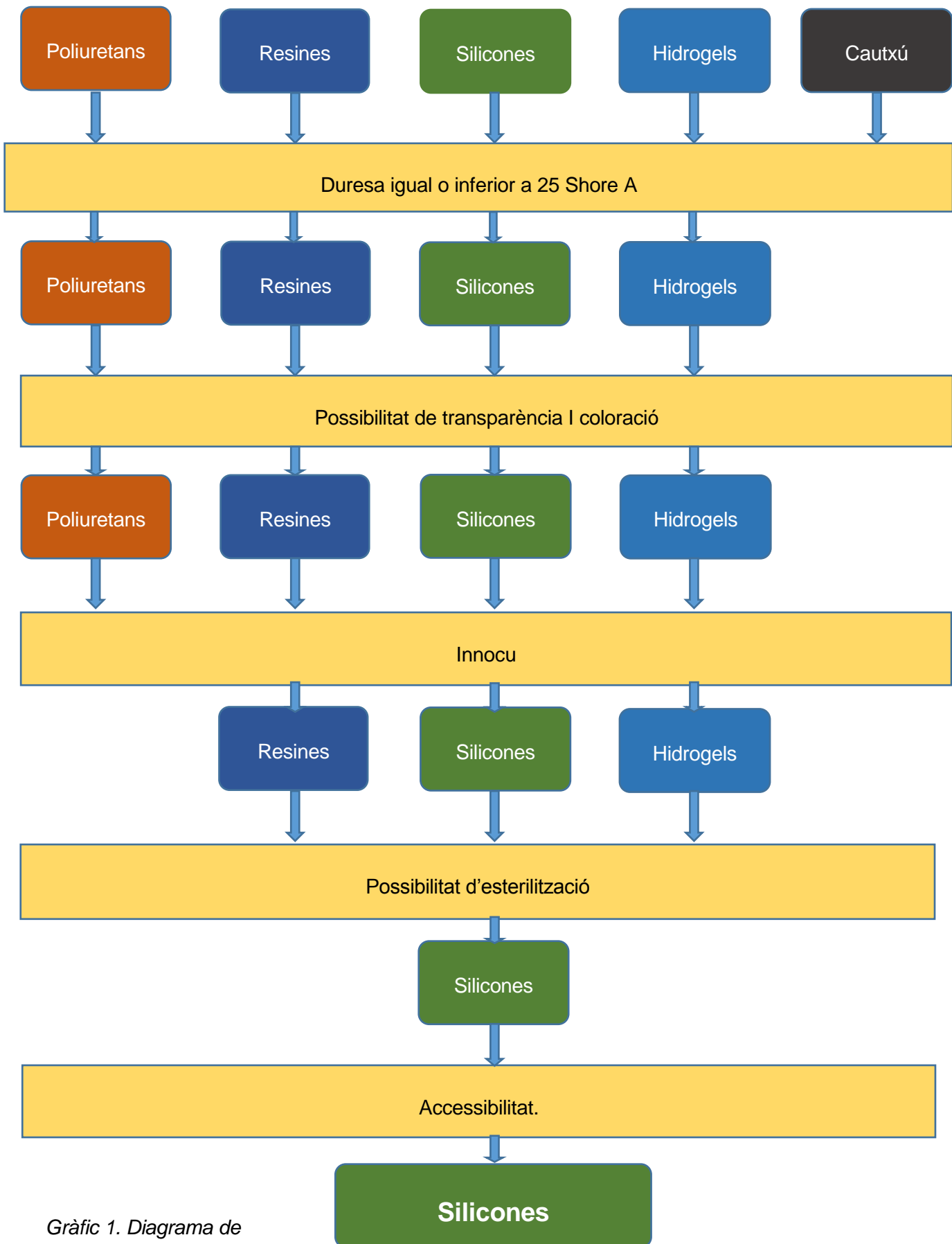
El cas de les resines fotopolimeritzables és similar ja que tal com s'ha dit al capítol 4.2.1.1, la seva estabilitat dimensional es veu afectada a temperatures superiors als 45 °C i per tant no donen la possibilitat de ser esterilitzades.

Arribats al criteri d'accessibilitat amb un únic candidat, les silicones es confirmen com a opció escollida a causa del seu ús extens per diverses aplicacions. El preu de les silicones és totalment assequible i no encareix de forma desorbitada el procés d'impressió com seria en el cas de voler utilitzar les variants més toves de les resines.

Després del procés de selecció es determina que el material escollit per realitzar aquest treball és la silicona. Primerament pel fet de cobrir un ampli rang de dureses el fan un excel·lent imitador del teixit humà.

De la mateixa manera, presenta una resistència a temperatures superiors als 200 °C, generalment es parla de que poden assumir el rang de temperatures compres entre els -65 °C i els 250°C, la qual cosa permet que els prototips siguin esterilitzats sense problemes. Finalment les silicones no pateixen degradació per rajos UV i són totalment innòcues.

En el *Gràfic 1* mostrat a continuació es resumeix el procés de selecció dut a terme en aquest capítol.



Gràfic 1. Diagrama de selecció de materials. Font pròpia

6. Estudi previ de les Silicones

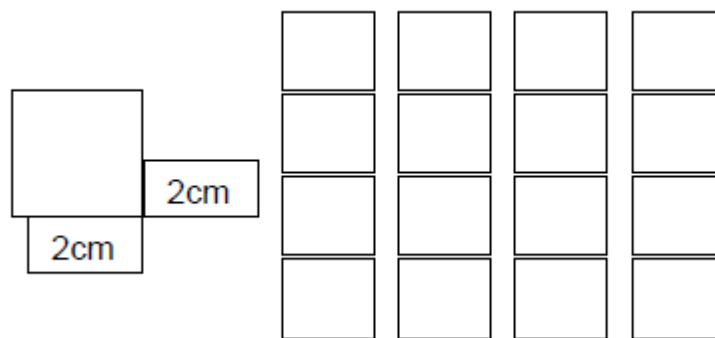
L'objectiu d'aquest estudi és especificar una metodologia d'assaig per a dues silicones orientades a la impressió 3D i comprovar la viabilitat per aquesta aplicació de diferents tipus de polímers de la família de les silicones.

El material emprat per aquest estudi ha sigut el següent:

- Silicona Smooth-On EcoFlex 00-30.
- Silicona Smooth-On Dragon Skin Fx-Pro.
- Recipient per realitzar la barreja.
- Utensili per barrejar.
- Xeringa de 2 mm de capçal.
- Guants de Làtex.
- Paper de mostratge.
- Cronòmetre

6.1. Preparació de l'experiment

En primer lloc es dissenyen un mínim de 16 quadrats de 2 cm de costat sobre el paper de mostratge DinA4, com es mostra al *Gràfic 2*. Aquest nombre es pot augmentar si es considera necessari per diferents silicones. Seguidament s'han pres mesures de temperatura ambient. És important llegir el full d'informació que acompanya la silicona per saber les proporcions òptimes de barreja així com els temps de *Pot life* i de curat que permetran tindre una idea aproximada del temps durant el qual l'extrusió és viable.



Gràfic 2. Disseny del paper de mostratge amb quadrats de 2cm de costat.

La silicona no requereix mesures de seguretat especials, només s'aconsella l'ús de guants i bata per higiene. La xeringa és reutilitzable i es neteja després de cada aplicació. Tanmateix el recipient per fer la barreja també es neteja perquè no quedin restes d'altres resines i així no es malmeti la barreja.

Finalment la preparació de l'experiment es disposa de la següent manera, tal i com mostra la *Figura 31* següent.

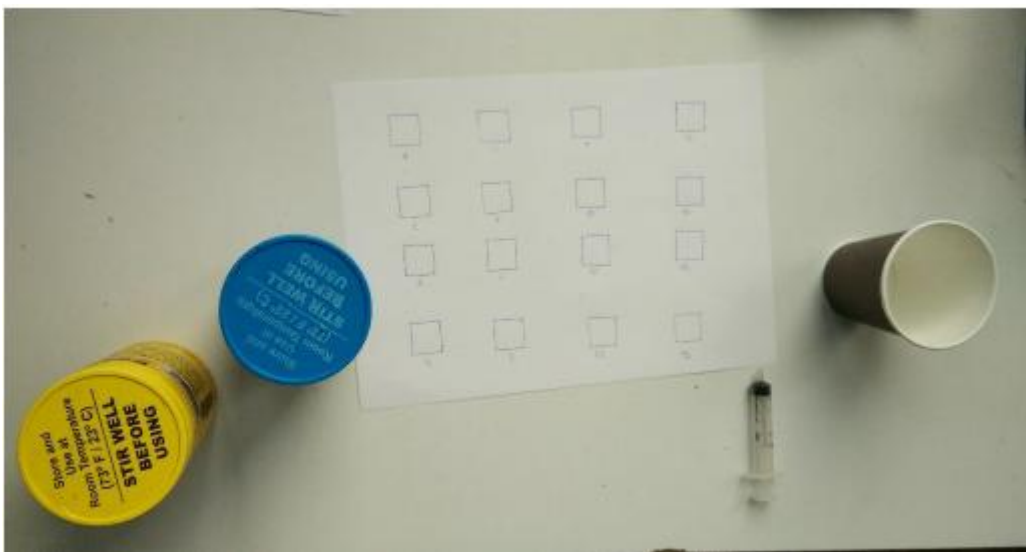


Figura 31. Disposició del material abans de començar el procediment. Font pròpia

6.2. Procediment

El prospecte de la silicona indica que les proporcions de barreja, en aquest cas per les dos silicones són 1A:1B, és a dir, la mateixa quantitat de líquid del recipient A que del B, mostrat en la *Figura 32*. Mitjançant un vas de mesura es calcula la quantitat de cada

component. En el moment d'abocar ambdós components dins del recipient de barreja s'inicia el cronòmetre i es procedeix a barrejar a l'instant. Un cop assolit el temps de barreja desitjat, s'introdueix la solució a la xeringa per tal de començar les extrusions.



Figura 32. Recipient A (Groc) i recipient B (Blau) durant la barreja. Font pròpia

Per a la Silicona Smooth-On EcoFlex 00-30 s'han agafat intervals de 5 min ja que el seu temps de *Pot life* es de 45 min i un interval de temps menor seria poc significatiu.

Per a la silicona Smooth-On Dragon Skin Fx-Pro els intervals escollits són de 1 min ja que el seu *Pot life* és de 12 min i en aquest cas les variacions de viscositat de 1 minut d'interval si que són significatives.

El dipositat es realitza de forma manual, es situa la xeringa sobre la figura objectiu i es procedeix a prémer el pistó suaument i de forma constant per assegurar un bon flux de líquid. El requadre de 2 cm de costat s'ha d'omplir de manera que la silicona quedi el més ajustada a la línia de la figura. La quantitat avocada per quadrat de 4cm^2 és de 0.5 ml. Es repeteix el procediment per cada un dels requadres en els intervals de temps especificats fins que la extrusió esdevé impossible degut a l'obstrucció de la xeringa.

6.3. Resultats del estudi de les silicones

Durant cada prova es prenen les mesures convenients, aquestes es presenten a la *Taula 4* següent:

Prova	1	2	3	3	4
Silicona	Ecoflex 00-30	Ecoflex 00-30	Ecoflex 00-30	Dragon Skin FX-Pro	Dragon Skin FX-Pro
Temperatura ambient (°C)	20	24	22	24	24
Temperatura de la superfície (°C)	20	24	22	24	24
Volum dipositat per capa (ml)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Temps fins bona estabilitat * (min)	45	20	25	4	3
Temps fins obstrucció (min)	45	32	37	18.5	15
Temps de barreja (min)	1	3	3	1	3

Taula 4. Resultats de les diferents silicones amb diferents temps de barreja. Font pròpia

*Es considera bona estabilitat quan la silicona no flueix fora dels límits del requadre.

A continuació es mostren diferents imatges dels resultats obtinguts en aquest experiment:

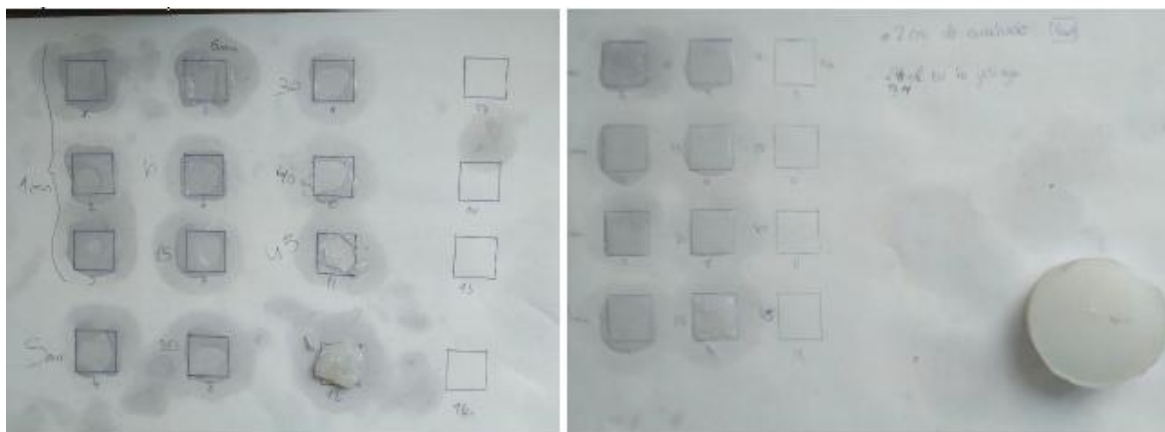


Figura 33. Primeres proves amb la silicona EcoFlex amb diferents temps de barreja. Font pròpia

El cilindre observat en la imatge de la dreta de la *Figura 33* anterior és la silicona

solidificada en el pot de barreja després de l'obstrucció de la xeringa.

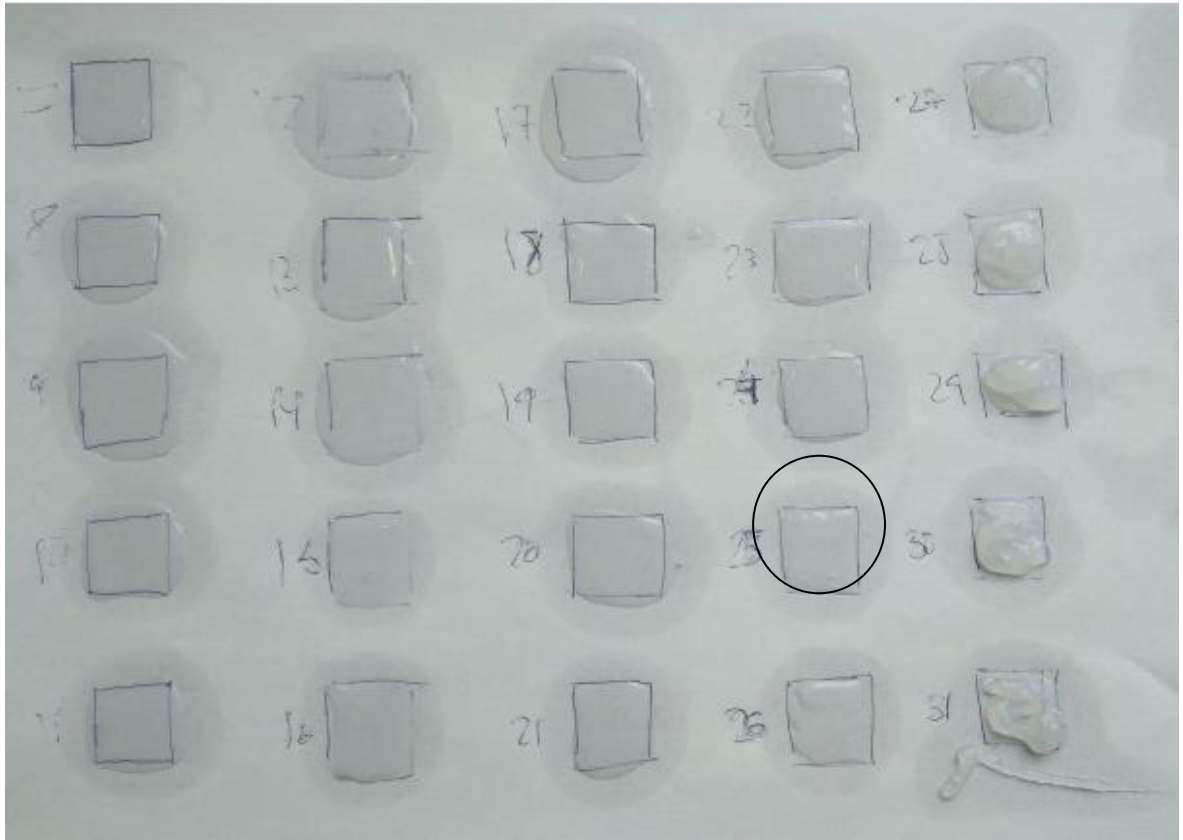


Figura 34. Tercera prova amb EcoFlex. Font pròpia

S'observa, en la *Figura 34* precedent, una millor estabilitat a l'hora de fer una barreja de 3 minuts de durada. A partir del minut 25 augmenta la dificultat d'injecció.

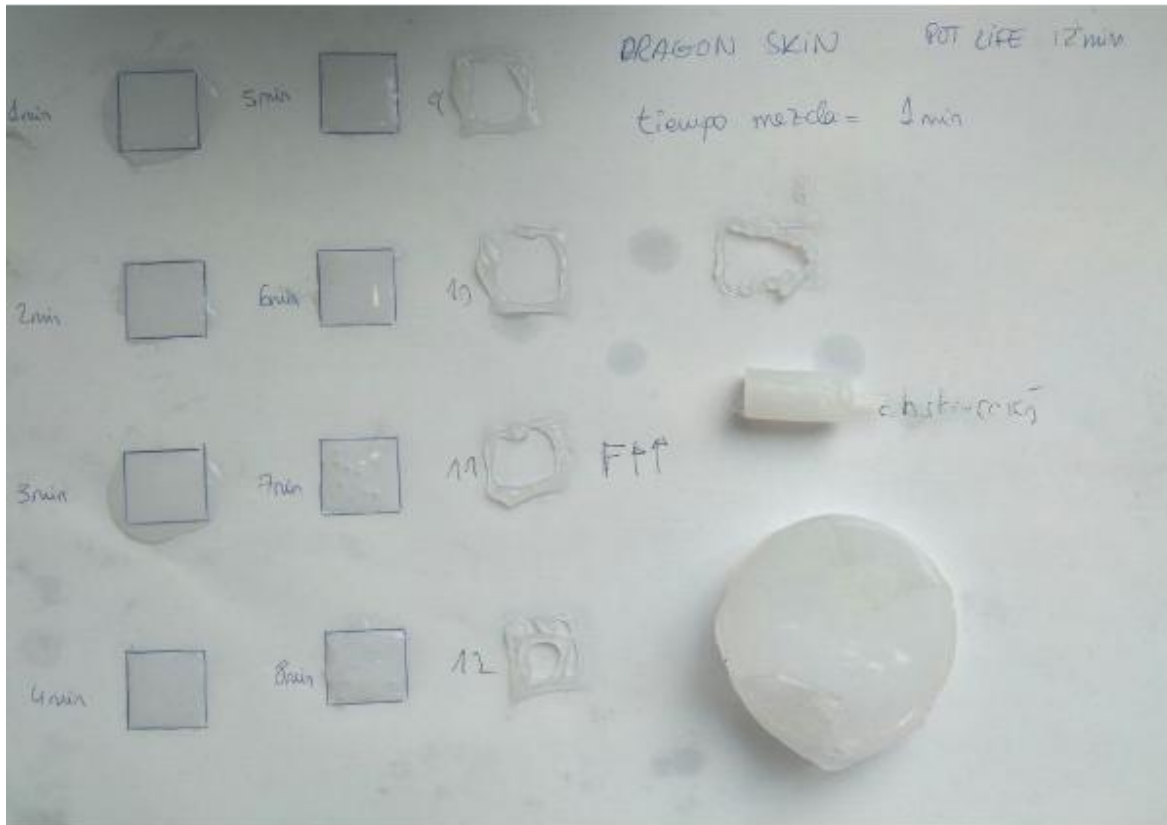


Figura 35. Primera prova amb Dragon Skin FX-Pro. Font pròpia

En la Figura 35 precedent s'observa una obstrucció més severa en menys temps, tal i com indicava el paper de especificacions de la silicona.

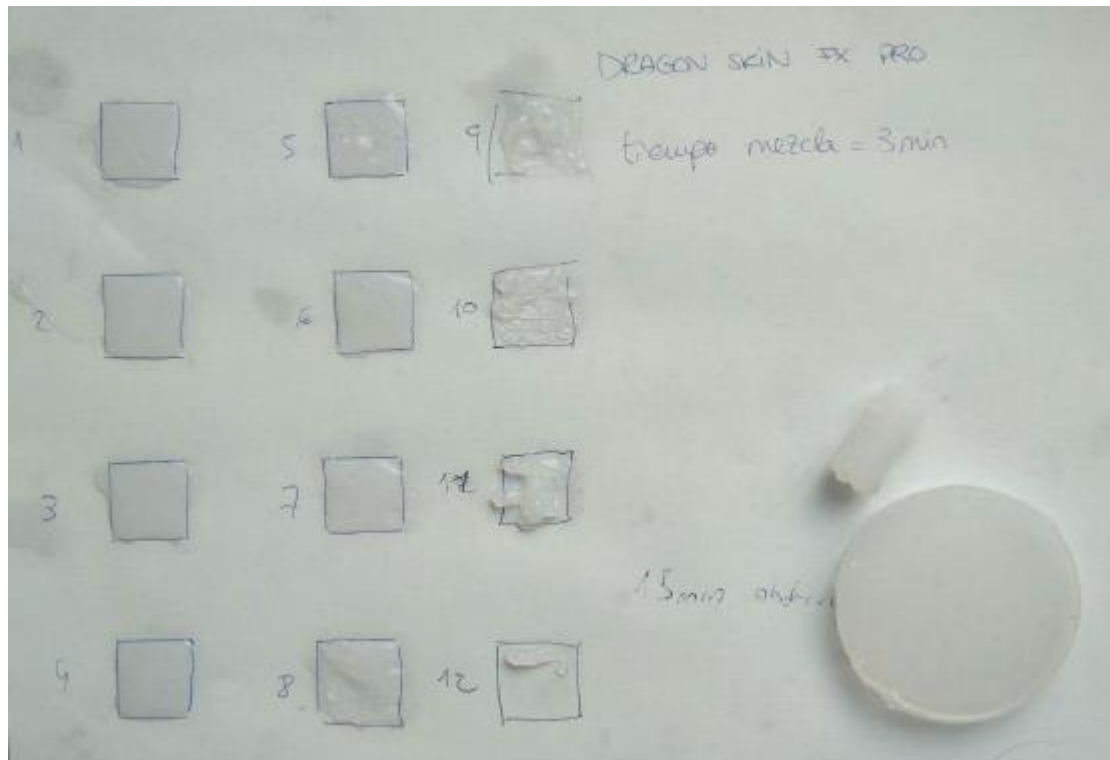


Figura 36. Segona prova amb DragonSkin FX-Pro. En aquest cas es fa la barreja durant 3 minuts. Font pròpia

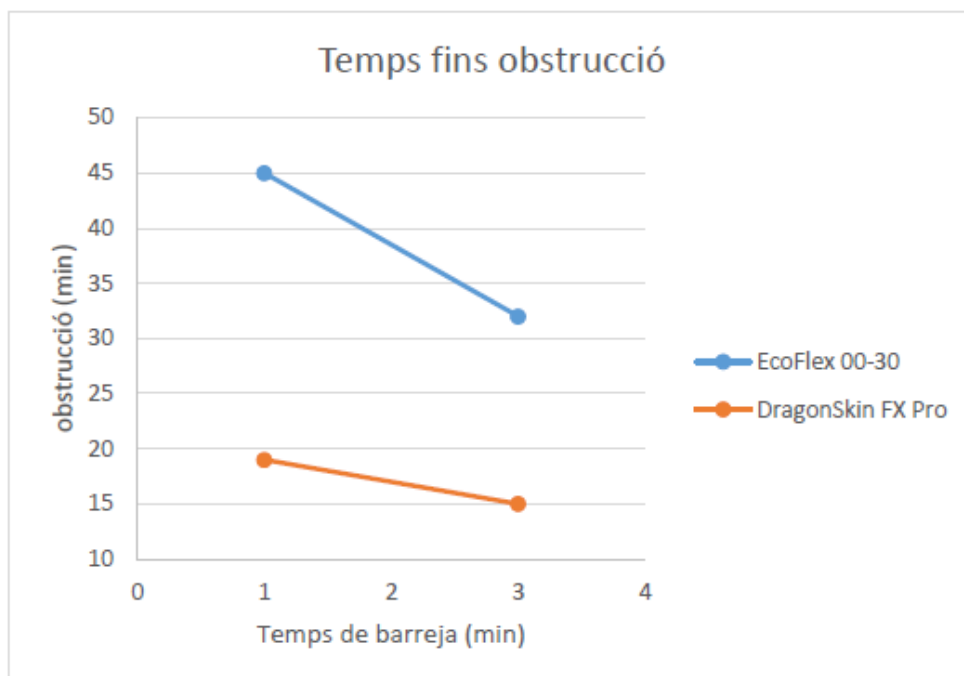
Durant l'experiment s'han trobat diferents dificultats que s'esmenen a continuació:

- Dificultat per mantenir un flux continu de material amb una xeringa controlada manualment.
- Presència de bombolles a l'interior de la barreja que afecten al flux.
- Augment sobtat de viscositat a partir d'un cert temps.

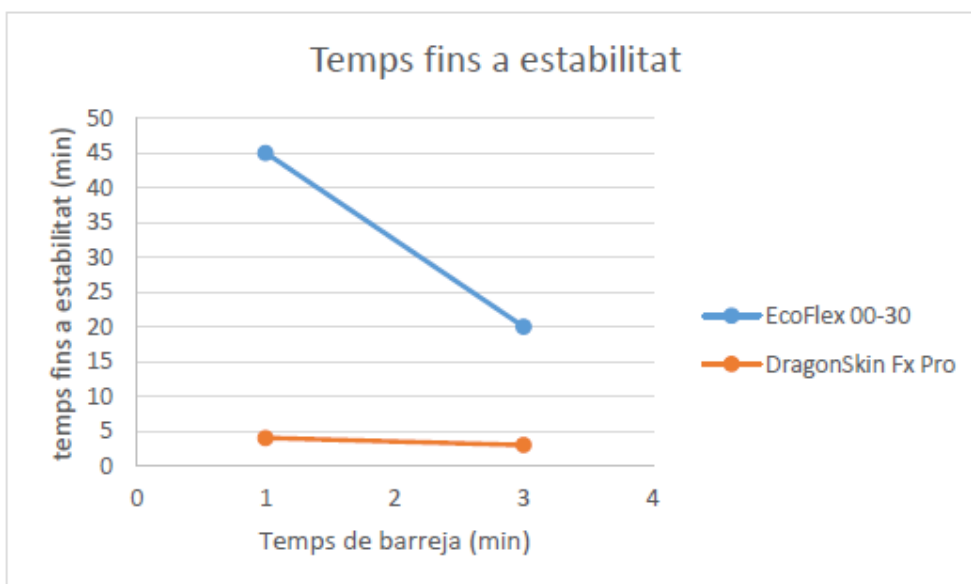
D'altra banda s'han observat una sèrie d'aspectes a tenir en compte:

- Les proves amb temps de barreja de 1 minut mostren taques translúcides al paper de l'experiment.
- Les barreges que s'han fet durant un temps de 3 minuts proporcionen una estabilitat millor, però obstrueixen la xeringa en un temps més curt.
- Quan ja s'està arribant a l'obstrucció de la xeringa, el líquid mostra una viscositat suficient com per mantenir la forma de sortida de la xeringa.

A continuació es mostren els gràfics que relacionen les dues silicones. Com es pot comprovar en el Gràfic 3, la DragonSkin FX-Pro té un rang de temps molt inferior que la EcoFlex, llavors s'endureix d'una manera més sobtada i comporta més dificultats a l'hora d'aplicar-la al paper de mostreig.



Gràfic 3. Variació entre els temps d'obstrucció entre les dues silicones. Font pròpia



Gràfic 4. Variació entre els temps d'estabilitat dimensional entre les dues silicones. Font pròpia

Com es pot comprovar en el *Gràfic 4*, un temps de barreja superior disminueix el temps que triga el material a mantenir l'estabilitat dimensional, és a dir, a no sobrepassar els límits del requadre de 2 cm x 2 cm establerts. També es pot comprovar que per a la silicona EcoFlex, la diferència entre barrejar 1 minut i 3 minuts és molt més significativa que per a la DragonSkin. Això significa que una barreja que dura 1 minut no permet a la silicona polimeritzar del tot i resten parts de material A i B sense barrejar. Aquestes parts sense mesclar acaben formant marques translúcides al paper, com es pot veure en les figures precedents.

D'altra banda, per a la silicona DragonSkin FX-Pro es necessita una força d'aplicació superior que amb la silicona EcoFlex ja que la seva viscositat inicial és superior. Tanmateix, l'augment de viscositat del líquid dificulta la aplicació, ja que, com s'ha comentat abans, una petita bombolla fa variar de manera sobtada el recorregut de la xeringa.

6.4. Conclusions del estudi previ dels materials tous

L'experiment ha permès generar un sistema satisfactori d'assaig. En futurs experiments es desitja implementar el procediment amb màquines d'impressió 3D per aconseguir resultats més fiables.

Les silicones usades en les diferents proves han presentat importants diferències de comportament, tal i com es preveia en un principi. La silicona EcoFlex 00-30 presenta un temps fins a viabilitat de 20 min. Aquest temps no és acceptable en la producció de peces per impressió 3D ja que implica un temps per capa molt elevat. La DragonSkin FX-Pro, en canvi, té un temps de viabilitat que arriba als 3 min, aquesta és molt més interessant, tot i ser un temps encara massa gran. Caldria esmentar la possibilitat d'utilitzar catalitzadors acceleradors de la reacció en futures proves per reduir aquest temps.

La deposició d'una segona capa de forma estable no ha estat possible en cap de les experiències de forma manual, es creu que l'ús de les impressores amb una secció de extrusió de la xeringa més petita i fluxos molt més reduïts i controlats podria fer viable aquest fet.

La barreja prèvia dels components de la silicona permet estalviar-se cànules i d'altres elements supletoris però genera obstrucció total de la xeringa en temps curts. Es conclou, doncs, que és interessant intentar aplicar els dos components per separat i realitzar la barreja en el moment de l'extrusió. Aquest fet, però, exigeix silicones amb temps de *Pot life* molt baixos, inferiors a 30 segons, i un sistema de barreja òptim per evitar separació dels components sense aconseguir una completa polimerització.

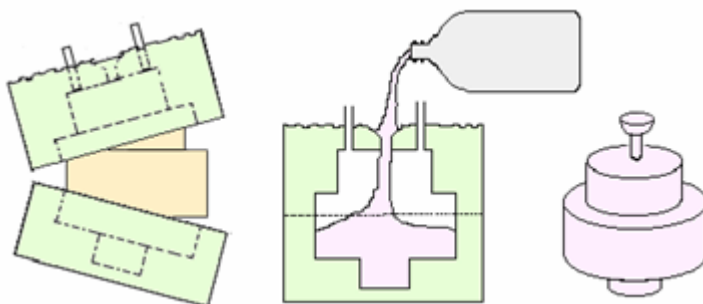
7. Mètode de la carcassa rígida

En aquest capítol del treball es descriu el que es considera com el punt d'inflexió del projecte causat per la concepció d'un sistema per impressió de líquids solidificables batejat com Mètode de la Carcassa Rígida. Abans de procedir a explicar el nou sistema es vol comentar l'estat de l'art dels sistemes de fabricació de polímers per colada que poden considerar-se la base del nou sistema.

7.1. Tecnologia actual

Actualment existeix un procediment que també usa el mateix principi de polímer líquid en suport rígid. Aquest sistema de fabricació s'anomena colada. Per a aquest procediment és necessari dissenyar un motlle amb la forma inversa de la peça, és a dir, s'ha de fer el negatiu de l'objecte per que el material fos ompli tot el interior. Per a fer aquest negatiu es necessita un model de la peça que permeti al material del motlle recobrir la seva totalitat per a copiar la forma. Normalment aquest model es fa d'un material de baix cost com guix, fusta o plàstic, ja que solen tenir un sol ús.

Després de treure el model del motlle és comuna la fabricació de dues parts unides mitjançant claus o pines. Amb aquest mètode, una bona part del material de suport es malgasta per a crear un motlle en forma de cub. Com es pot veure en el *Gràfic 5* següent, la peça final necessita d'una tub per injectar el polímer fos a dins de la cavitat del motlle.



Gràfic 5. Motlle, en verd i peça, en groc. Es poden veure els tubs per on s'injecta el plàstic fos. Font [11]

Aquest procés de fabricació de colada de plàstics en un motlle és una metodologia molt emprada en fabricació de grans sèries. D'altra banda, per a petites sèries és un mètode costós ja que s'ha de crear cada cop un motlle nou.

7.2. Principi

El mètode es basa en la introducció d'un polímer en estat fos o resina en una carcassa de polímer rígid fabricada en una impressora 3D. Aquesta part rígida fa el paper de motllo i permet a la resina líquida adquirir la forma desitjada. El mètode necessita únicament una impressora 3D que utilitzi la tecnologia d'extrusió de filament fos per imprimir la carcassa, tot i això es necessari remodelar el capçal i adaptar el software en cas de voler realitzar la extrusió de la silicona de forma automatitzada.

La introducció de la silicona es pot fer de maneres diferents, la primera consisteix en introduir la barreja fora de la impressora un cop finalitzada la carcassa, tal i com es faria en un procés de colada ordinari. Aquest mètode es considera el menys eficient ja que necessita esperar a que finalitzi la impressió, afegint-se aquest temps al que requereix la silicona per curar.

El segon mètode consisteix en introduir manualment la silicona a la vegada que es va generant la carcassa. Aquest mètode millora l'emplenament del primer i redueix el temps total de producció de forma considerable al realitzar el curat de la silicona de forma simultània a la fabricació de la carcassa. Tot i això, al ser manual està subjecte a errors de l'operari i implica la presència del mateix davant de la impressora durant tot el procés. A més a més, certes geometries poden requerir un grau de precisió molt elevat per a un procés manual.

L'últim mètode consisteix en la modificació del capçal i el software de la impressora de manera que s'hi addiciona un sistema de doble xeringa que conté per separat els dos components de la silicona desitjada. Les dues xeringues queden connectades a la part inferior per una cànula de barreja d'un sol ús que assegura que el producte abocat queda ben barrejat. Aquest tipus de cànula i xeringues es mostren en la *Figura 37* de la pàgina següent. El sistema funciona de manera que l'extrusora de FFF imprimeix aquesta carcassa i les xeringues aboquen la silicona amb un retard suficient per assegurar que la barreja no desborda.

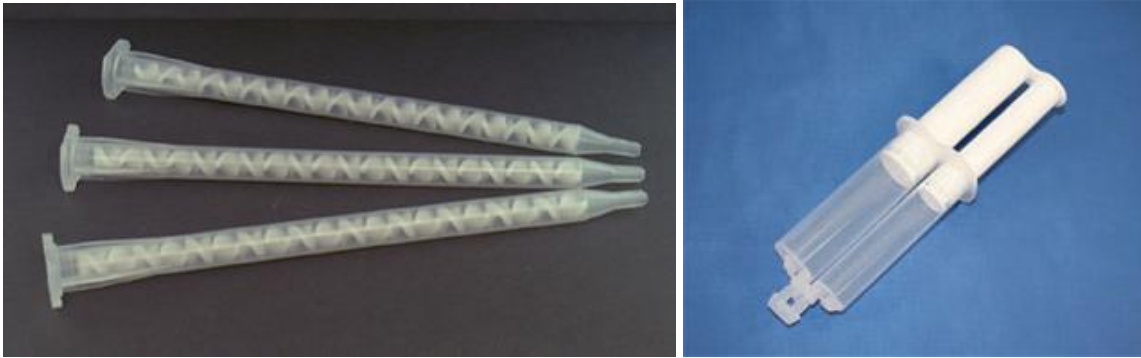


Figura 37. Esquerra: Barrejador d'un sol ús. Dreta: doble xeringa connectada per l'extrem inferior. Font [12]

Aquest últim és el mètode òptim ja que té una precisió elevada. Realitza el producte en temps mínim i no requereix la presència de l'operari. D'altra banda, és cert que aquest últim implica una major inversió pel que fa a la necessitat d'adaptar la impressora al sistema.

7.3. Aplicació

En el cas d'aquest treball s'han utilitzat els mètodes d'introducció de silicona durant la impressió i d'introducció de silicona un cop finalitzada la impressió ambdós amb resultats molt satisfactoris. El tercer mètode considerat òptim no s'ha pogut implementar ja que requereix importants inversions de temps i diners en desenvolupament de software i confecció de nous capçals d'impressió que s'ha considerat més adient deixar fora de l'abast d'aquest treball. El motiu és que s'ha prioritzat la demostració de la viabilitat del sistema per l'elaboració de productes destinats a la mimetització del cos humà abans de iniciar un mètode d'automatització del mateix. A més, aquest treball està més orientat a l'estudi del material utilitzat pel sistema i el seu comportament.

Al llarg d'aquest treball es descriuran les proves realitzades basades en aquest mètode i es comentaran els resultats.

7.4. Objectiu

Demostrar la viabilitat del sistema de carcassa rígida per a la producció de materials tous com les silicones amb impressores 3D convencionals.

7.5. Material

- Impressora BCN 3D+.
- Filament de PLA.
- Filament de PVA.
- Silicona Smooth-On EcoFlex 00-30.
- Silicona Smooth-On Dragon Skin Fx-Pro.
- Recipient per realitzar la barreja.
- Utensili per barrejar.
- Xeringa de 2 mm de capçal.
- Guants de Làtex.
- Software d'impressió Cura.
- Targeta SD

7.6. Preparació

En primer lloc s'escull la peça en format *.STL* que es desitgi imprimir en silicona. Aquesta peça es modifica amb el *software* Cura. Dins del software es selecciona la següent opció:

Expert > Open Expert Settings > Black Magic > Spiralize the outer contour.

Aquesta opció indica a la impressora que només es vol una capa de gruix mínim que ressegueixi el contorn de la peça, tot deixant buit l'interior. Addicionalment s'afegeix una peça en forma de paret de gruix igual al doble de la sortida del capçal de 0.4 mm en direcció longitudinal al eix X. Aquesta paret és una peça auxiliar que permet dipositar manualment la silicona a l'interior de la carcassa mantenint estable la plataforma y donant temps suficient per introduir-la sense dificultats.

En la *Figura 38* següent es mostra el resultat del disseny en el programa Cura.

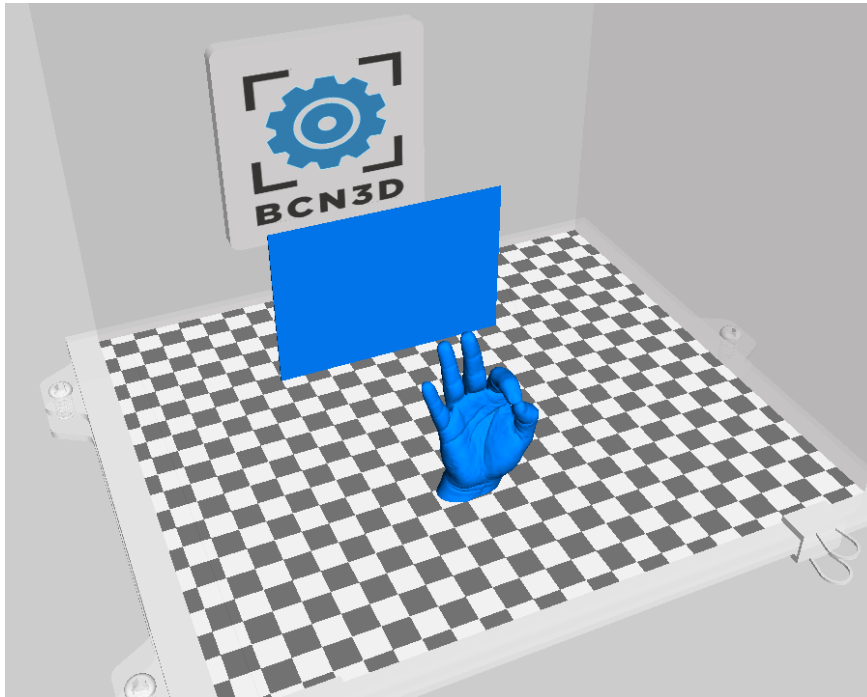


Figura 38. Disseny del producte 1: Mà, i la paret de gruix 0.4mm. Font pròpia

Seguidament es passa el arxiu `.gcode` a la impressora BCN 3D+ mitjançant la targeta SD. Arribats a aquest punt es dona l'ordre d'imprimir a la impressora.

Abans de començar la barreja de la silicona, es deixa que la impressió avanci fins a una altura suficient que permeti dipositar la silicona a l'interior de la peça sense que desbordi. Un cop s'ha arribat al un punt de la impressió desitjat, es realitza la barreja de la silicona. En aquesta tècnica l'ideal és que la barreja es trobi en un estat de baixa viscositat per permetre omplir la carcassa i facilitar l'extrusió de la silicona de forma dosificada. La barreja s'introdueix a l'interior de la xeringa on queda llesta per dipositar.

7.7. Procediment

Durant la impressió s'aprofita el moment en que l'extrusor es desplaça per realitzar la paret auxiliar per introduir la silicona al interior de la peça tal i com es mostra a la *Figura 39* següent. La freqüència de dipositar de la barreja depèn de la altura de la carcassa i de la geometria. En general s'ha esperat a que la paret estigui 1 mm per sobre de la línia de silicona abans de dipositar-ne més. En les zones més complicades s'ha reduït la velocitat d'impressió mitjançant els comandaments de la impressora per donar temps a la persona per introduir la silicona a la carcassa.

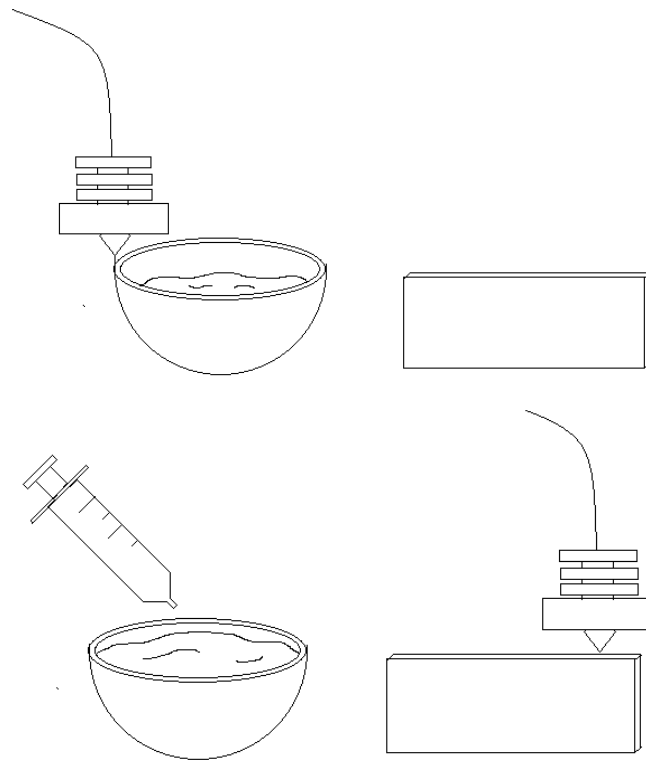


Figura 39. Esquema del mètode de depositat. A la part superior, la impressora treballa sobre el producte; A la part inferior, l'extrusor treballa sobre la paret auxiliar i es deposita la silicona manualment. Font pròpia

Un cop la impressió ha finalitzat, s'extreu la plataforma i es recupera el producte. El moment d'extracció de la carcassa depèn del temps de curat de la silicona. Un cop assolit aquest temps, s'extreu la carcassa amb l'ajuda de tenalles i s'obté el producte final. Cal anar amb compte en els punts més crítics de la geometria per tal de no malmetre la peça.

7.8. Resultats del Mètode de Carcassa Rígida

7.8.1. Producte 1: Mà



Figura 40. Producte Mà amb la meitat de la carcassa rígida de PLA present. Font pròpia



Figura 41. Producte Mà final. Font pròpia

Com es pot veure en la *Figura 41* precedent, els dits índex i anular han quedat seccionats durant l'extracció de la carcassa a causa d'una mala injecció de la silicona en el procés de producció.

El Producte Mà ha estat la primera prova del mètode. La injecció de la silicona s'ha realitzat durant tot el procés. El seccionament dels dits índex i anular tal com es mostra a la *Figura 41* han estat causats per la dificultat d'injectar manualment el líquid en les seccions petites de les últimes falanges de manera que la peça en aquesta zona ha quedat defectuosa.



7.8.2. Producte 2: Cor



Figura 42. Producte Cor al final de la impressió amb la carcassa. Font pròpia



Figura 43. Producte Cor final. Font pròpia

El producte cor ha sigut resultat d'una variant del mètode en el qual la injecció s'ha realitzat un cop finalitzada la carcassa a través d'una obertura. Aquest mètode només es creu viable amb productes de grans cavitats.

Tanmateix, en les zones dels vasos no hi ha hagut un emplenament complet, aquest problema no es presenta si es segueix el mètode habitual.

A continuació es mostra la *Figura 44* on es descriu el procediment que s'ha dut a terme per al producte Cor.

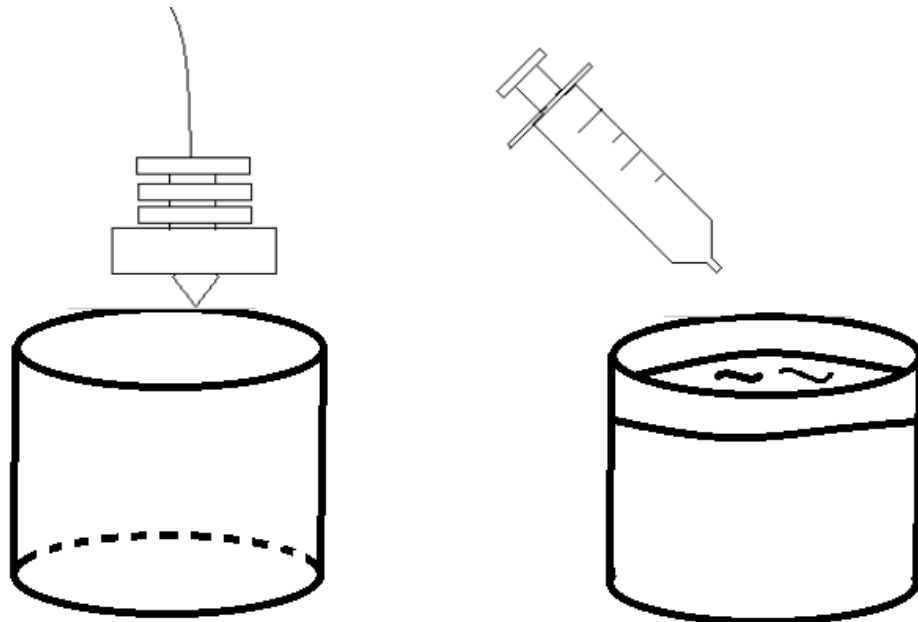


Figura 44. Procediment en el que primer es crea tota la carcassa rígida de PLA i una vegada finalitzada la peça, s'omple amb la silicona mitjançant un petit orifici a la part més elevada. Font pròpia

7.8.3. Producte 3: Cervell



Figura 45. Producte Cervell al final de la impressió amb la carcassa. Font pròpia



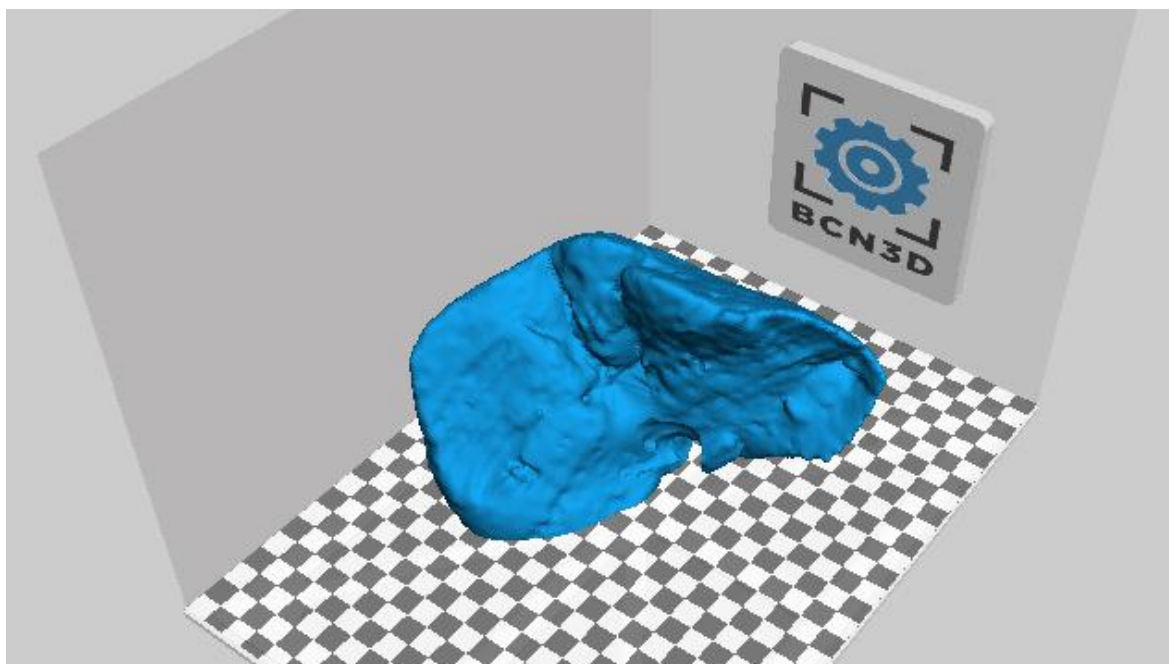
Figura 46. Producte Cervell final. Font pròpia

El producte cervell s'ha decidit crear per la complexitat de la figura. La injecció s'ha fet seguint el mètode habitual per poder omplir tota la geometria. En aquest cas la dificultat ha estat causada per cavitats interiors en les quals queda atrapada la carcassa de PLA i aquesta no es pot extreure de l'interior del producte. Es poden veure les restes de PLA en la *Figura 46* en vermell.

7.8.4. Producte 4: fetge

El darrer producte que s'ha dissenyat mitjançant aquest mètode ha sigut el producte Fetge. Aquest producte consta de tres parts principals. El propi fetge, les artèries interiors i els nòduls cancerosos. La complexitat d'aquesta peça és superior a les mostrades anteriorment, ja que les artèries i els nòduls queden en suspensió provocant l'obligació d'afegir suports interiors.

Tanmateix, la complexitat geomètrica aporta un punt d'estudi extra per veure com es comporta tant la silicona com la carcassa amb aquestes noves formes. En la il·lustració següent es pot veure el disseny 3D.



Il·lustració 1. Part externa del producte fetge

Mitjançant el mètode que es planteja en aquest projecte, la Fundació CIM està elaborant diferents productes en els que s'apliquen els coneixements de la silicona, juntament amb els coneixements dels sistemes de fabricació i disseny CAD que tenen els enginyers de I+D+I.

Gràcies a la informació proporcionada per el hospital per al que es treballa, s'ha dissenyat el producte Fetge, que combina la carcassa rígida, en blau en la *Figura 47* següent, suports de PVA solubles en aigua, i la silicona.



Figura 47. Producte fetge. En color blau, carcassa rígida de PLA. En color blanc, suports de PVA. En transparent, silicona. Font pròpia

Degut a problemes en la impressió, aquest primer prototip de fetge va ser rebutjat i actualment s'està dissenyant un producte més simple, tot mantenint la geometria desitjada.

Després de varies reunions amb els encarregats de la continuació del projecte, s'ha decidit adaptar aquest fetge a la mateixa metodologia que el producte Cor, mostrat en la *Figura 44* anterior. S'ha decidit de fer d'aquesta manera ja que en un primer moment la peça tindrà suports de PVA per mantenir l'estabilitat interior, i després, una vegada extret el PVA (eliminat mitjançant solubilització en aigua) s'injectarà la silicona a la part interior.

8. Pressupost

8.1. Planning del projecte

Per calcular el cost de personal d'enginyeria i gestió de projecte s'ha detallat la distribució del desenvolupament del projecte per setmanes, durant els 4 mesos i mig que ha durat.

Concepte	Setmanes
Formació	2
Experimentació amb màquines	2
Estudi de materials	2
Disseny del mètode i desenvolupament	3
Disseny 3D de productes	3
Redisseny i solucions	1
Redacció d'experiments i pressupostos	2
Redactar memòria	3
TOTAL SETMANES	18

Taula 3. Desenvolupament del projecte per setmanes. Font pròpia

Per a dur a terme l'estudi econòmic del projecte s'han utilitzat una sèrie de premisses explicades a continuació.

8.2. Cost econòmic

Durant els mesos que el projecte s'ha dut a terme, hem treballat dos estudiants un total de 18 setmanes a mitja jornada, és a dir un total de 300 hores, entre els mesos de setembre de 2016 i Gener de 2017, com indica la *Taula 3* superior. El preu d'un enginyer Junior s'ha suposat de 20€/hora. El curs fet a BCN 3D Technologies tenia un preu de 995€ i incloïa la impressora i el programari.

D'altra banda els costos variables, és a dir, el material no reutilitzable, s'han calculat mitjançant la quantitat de bobines de filament proporcionats per la Fundació CIM i les silicones comprades al proveïdor *FormX*. [13]

PRESSUPOST PROJECTE	Cost Unitari	Unitats	Cost /hora	Hores totals	TOTAL
Gestió de projecte					
Honoraris Enginyers		2	20 €	300	12.000 €
Curs a BCN3D Technologies	995 €			25	995 €
Cost Fixe					
Impressora BCN3D+	<i>Inclós al curs</i>				
Programa informàtic Cura	<i>Inclós al curs</i>				
Electricitat (consum 0,2kW)			0,13 €	200	25,60 €
Eines de laboratori	15 €	1			15 €
Cost variable					
Filament PLA	7,95 €	4			31,80 €
Filament PVA	36,24 €	1			36,24 €
Silicona EcoFlex 00-30	28,75 €	1			28,75 €
Silicona Dragon Skin FX-Pro	29 €	1			28,75 €
TOTAL					13.161 €

Taula 4. Estudi econòmic del projecte. Font pròpia

Finalment, sumant el cost del estudi de enginyeria, el curs, i de la matèria, veiem com el cost total del projecte és de **13.161 euros**.

9. Avaluació d'impacte ambiental

El departament de territori i sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya promou l'avaluació d'impacte ambiental. Aquest AIA permet identificar i valorar, abans de l'aprovació d'un projecte, l'impacte ambiental que es derivaria de l'execució de les infraestructures o instal·lacions projectades i del seu funcionament posterior. Conseqüentment, l'objectiu de l'AIA és garantir que les decisions dels organismes competents per a l'aprovació d'aquests tipus de projecte, en aquest cas la UPC, prenguin en consideració les seves implicacions ambientals potencials. [14]

Aquesta tècnica introdueix, doncs, la variable ambiental en la presa de decisions sobre el projecte amb una incidència important en el medi ambient i s'ha manifestat com la forma més eficaç per evitar-ne les agressions sobre la natura.

Es cerca proporcionar més fiabilitat i confiança en vista a les decisions que s'hagin d'adoptar, ja que permet escollir entre les diferents alternatives possibles, la que salvaguardi millor els interessos generals des d'una perspectiva global i integrada i tenint en compte tots els efectes derivats de l'activitat projectada.

9.1. Impacte ambiental impressió 3D

Les impressores 3D poden oferir diversos avantatges ambientals. Al reproduir objectes segons les necessitats concretes dels usuaris es redueix la producció en massa, i conseqüentment, la sobreexplotació de matèries primes i generació de residus.

Aquestes impressores formen part del que s'anomena actualment com la "Tercera Revolució Industrial". L'actual model deslocalitzat de produir en altres països a gran escala podria donar lloc a un sistema de producció local, de qualitat, a petita escala i a gust del consumidor.

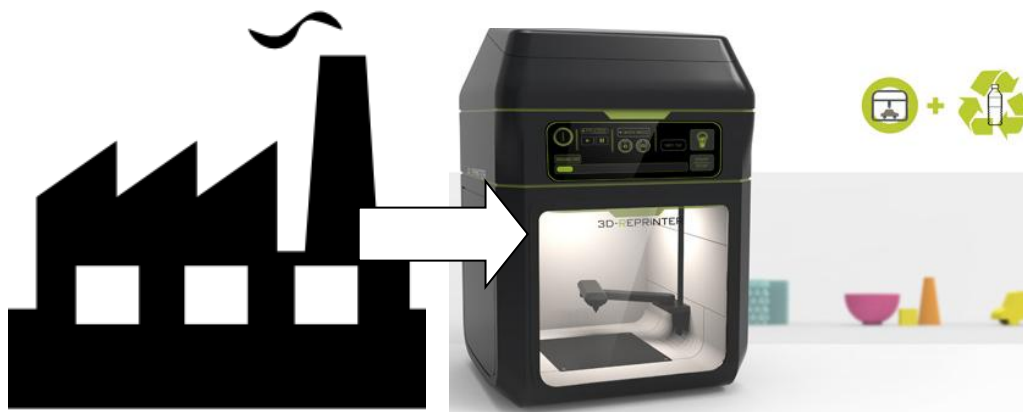


Figura 48. Esquema del sistema actual deslocalitzat de grans factories a la producció local i sostenible de la impressió 3D. Font [14]

Sense necessitat d'un nou canvi de model, el disseny i la producció industrial poden reduir el seu impacte ambiental. Els prototips es poden imprimir en poc temps sense esperar mesos i aconseguir un millor producte final, es poden utilitzar menys processos i recursos, fer productes més lleugers i modulars, realitzar lots a demanda sense acumular estocs que després pot ser que acabin a les escombraries, entre d'altres.

L'impacte ambiental del transport de mercaderies i productes també es redueix. Els productes es poden fabricar de manera local, en especial les parts o recanvis d'aquest, de manera que no s'han d'encarregar a fabricants llunyans.

L'obsolescència prematura dels aparells, sigui programada o no, té a un enemic en les impressores 3D. Els productes poden durar més si se'ls hi substitueix les peces malmeses i ja no cal comprar un producte nou perquè el fabricant ha deixat de fer recanvis o perquè aconseguir-los és molt complicat. Reparar, la quarta era de l'ecologisme, és una acció que cobra cada vegada més força de la mà de moviments socials i sostenibles com els *maker* o els *fixer*.

En la *Figura 49* següent es pot veure una “granja d'impressores”, que són un conjunt d'impressores que fabriquen peces de la pròpia impressora per a noves màquines o per a reparar parts de les actuals.



Figura 49. Granja d'impressores de BCN3D Technologies a Castelldefels. Font pròpia

L'Ecodisseny dels béns de consum, pensat per reduir el seu impacte ambiental en totes les fases productives, podria aprofitar els sistemes de disseny 3D de manera que puguin realitzar-se productes més sostenibles.

Els avantatges ecològics i econòmics del consum col·laboratiu es poden adaptar a la impressió 3D. Els models, dissenyats en un ordinador, es poden compartir amb altres usuaris. D'aquesta manera, és possible generalitzar, millorar-los, adaptar-los i, fins i tot, imprimir-los sense necessitat de coneixements avançats de disseny 3D.

Les impressores 3D tenen també una sèrie de reptes als quals s'hauran d'enfrontar. D'una banda està el consum elevat d'energia per part de les impressores, i d'altra banda l'ús de materials provinents de combustibles fòssils no reutilitzables.

Actualment es treballa per fer front a aquests desafiaments, amb el desenvolupament de models més eficients en el consum d'energia, recursos i també l'utilització de materials biodegradables, reutilitzables i reciclables.

9.2. Impacte ambiental de les silicones

El Polimetilsiloxà, PDMS, també anomenat Silicona, és un bon candidat en termes mediambientals degut al seu mínim impacte químic i biològic que provoca, ja que, gràcies a la seva formulació, té les següents característiques:

- Es degrada en Silici natural, aigua i diòxid de carboni
- No afecta negativament al tractament d'aigües residuals
- En medi aquàtic s'adhereix a les partícules i s'elimina per sedimentació natural
- No es dissolen ni dispersen en aigua, i tampoc tenen una demanda biològica d'oxigen detectable, per tant, no interfereixen en l'activitat microbiana natural.
- No s'acumulen en els teixits ni provoquen efectes tòxics sobre els òrgans una vegada es degraden els objectes, ja que el propi cos absorbeix el material degradat.

9.3. Impacte ambiental de la carcassa rígida

El material emprat per la producció de la carcassa és el PLA. Un plàstic d'origen natural i, a diferència de la resta dels polímers, és biodegradable, de manera que el seu impacte ambiental és negligible.

9.4. Conclusions de l'estudi d'impacte ambiental

Per part de la màquina, com que no està pensada per a un ús industrial, l'impacte que genera és petit respecte de la gran majoria de maquinària, sobretot dins el sector del plàstic, on el consum energètic de la maquinària és clarament superior al consum declarat en aquesta màquina.

Per la part del material, s'ha determinat un impacte molt inferior a l'ús del poliuretà del treball precedent, tant en degradació com en toxicitat i el consum d'aquest material ha sigut tant sols per a prototips.

Per tant, es conclou que l'impacte generat en aquest projecte i en l'ús de la màquina no han de representar un impediment per a continuar desenvolupant aquesta tecnologia.

Conclusions

Els últims avenços en el camp de la impressió de líquids solidificables sempre han suposat un increment important en el nivell de complexitat de les impressores. Per aquest motiu, a mesura que s'han millorat els procediments, el preu dels sistemes utilitzats per dur-los a terme ha augmentat fins a nivells inassolibles per al consumidor o la petita empresa. Addicionalment, els materials a utilitzar per aquestes tecnologies són molt específics i el sistema d'impressió s'ha format al voltant del material emprat limitant l'abast del sistema.

El Mètode de Carcassa Rígida ideat i demostrat al llarg d'aquest treball presenta una solució molt interessant per la producció d'elements de silicona i altres líquids solidificables amb una impressora 3D. És important remarcar que tot i haver utilitzat les silicones per les experiències, es creu que la gran majoria de líquids solidificables són aptes per a l'aplicació del sistema. Aquest mètode ha permès obtenir una peça feta de silicona de qualitat utilitzant una impressora estàndard de filament fos comercial posant la producció i implementació del sistema a l'abast del consumidor. Cal afegir que per la naturalesa del mètode és possible obtenir diferents dureses en el prototip simplement intercanviant la barreja a dipositar en cada moment. En el cas de les silicones s'ha comprovat en el Producte Cervell explicat al capítol 7, donant com a resultat un producte amb duresa variable i bona cohesió entre les diferents silicones.

Aquest mètode té el gran avantatge de no requerir un producte de ràpid enduriment que permeti generar capes per la seva viabilitat, únicament cal assegurar una bona barreja abans de dipositar el material a l'interior. Aquest fet salva el principal obstacle que es presentava en la producció amb líquids solidificables per la impressió 3D amb productes no fotosensibles on l'enduriment no és instantani.

En comparació amb els mètodes d'emmotllament i injecció de líquid, el mètode de la carcassa rígida ofereix la possibilitat de reduir dràsticament el temps de producció així com la quantitat de material. Certament, aquest mètode disminueix el volum i dificultat de crear el motlle fent desaparèixer l'etapa de creació d'un negatiu del producte final i dissenyar un procés de tubs per omplir-lo. Igualment es redueix en gran mesura el temps de fabricació, ja que la solidificació de la barreja es simultània a la producció de la carcassa en comptes de realitzar-se en dues etapes.

Com a punt final cal destacar que aquest mètode ha estat motivat i orientat a la creació de prototips per assajos clínics per millorar les condicions dels especialistes en operacions d'alt risc. S'espera que l'aplicació del sistema pugui, gràcies al seu cost reduït i senzillesa, expandir la producció de models de manera que siguin de fàcil accés.

Futures vies de desenvolupament

La direcció de futurs projectes estaria marcada per la millora del sistema presentat. Les principals dificultats que s'han trobat en el mètode han estat relacionades amb l'abocament del líquid i amb l'extracció de la carcassa.

En quant a l'abocament del líquid, s'han trobat dificultats en el moment d'introduir-lo en llocs on la geometria és més complexa i en tancaments de cavitats petites. Es creu que automatitzant el procés mitjançant la incorporació d'un capçal d'extrusió per la barreja al capçal de la impressora solucionarà aquest inconvenient i millorarà el producte final. Aquest punt implicaria treballar entorn al *software* de la placa de la impressora per proposar un codi que permeti la producció automàtica. Igualment seria necessari afegir un segon capçal o un broquet al mateix capçal format per un sistema de dispensació de líquid.

Un possible esquema d'adaptació d'aquesta idea en una impressora de doble capçal seria la mostrada a continuació en la *Figura 50*:

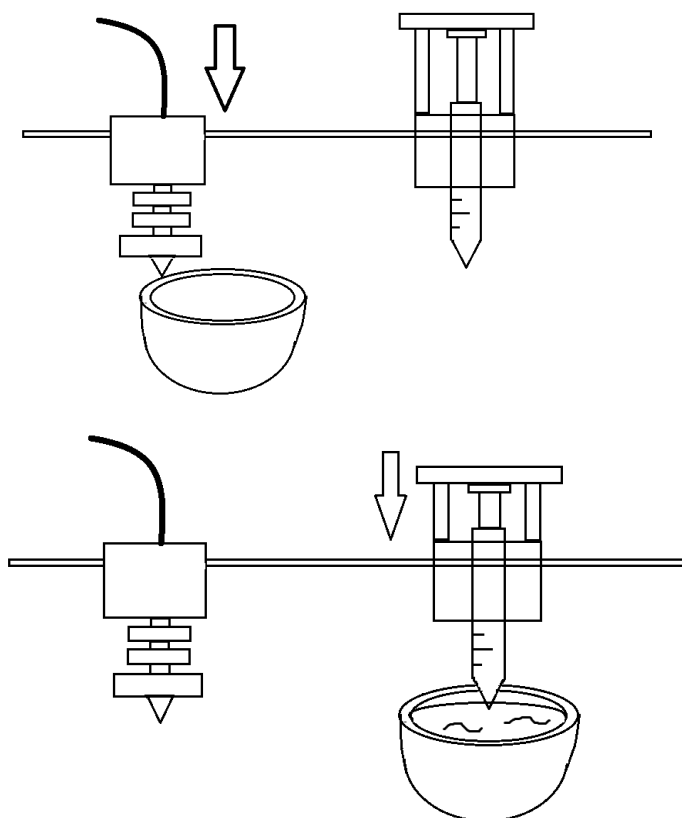


Figura 50. Mateix procediment que el explicat en la figura 18, però automatitzat amb una impressora de doble capçal. Font pròpia

En relació a l'extracció de la carcassa, aquesta etapa no sempre es pot completar sense malmetre el producte quan aquest consta de cavitats interiors amb sortides molt estretes cap a l'exterior. Futurs projectes podrien desenvolupar l'ús de materials solubles com el PVA i metodologies per extreure la carcassa amb el menor impacte possible sobre el producte.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] BCN3D Technologies [<https://www.bcn3dtechnologies.com>]
- [2] Impresoras 3D. El warping: qué es y como evitarlo. [<https://impresoras3d.com>, Gener 2017]
- [3] Polymer Innovation blog. Fotopolimerització dels radicals lliures [<http://polymerinnovationblog.com/uv-curing-part-three-free-radical-photoinitiators/>]
- [4] EIS. Universitat de Valencia. Síntesi del poliuretà. [<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pu/sintesispoliuretano.htm>]
- [5] Tecnologia de los plásticos. Síntesis del poliuretano. [<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.nl/2011/06/poliuretano.html>]
- [6] Optisooop. Lentes de contacto de Hidrogel. [<http://optisooop.com/optica-vision-cotodovision/lentes-de-contacto-hidrogel-de-silicona>]
- [7] Empresa de fabricació de silicones que ha creat un sistema d'impressió 3D mitjançant llum UV. [https://www.wacker.com/cms/media/en/documents/feature-pdf/3d_druck.pdf]
- [8] PICSIMA empresa d'impressió 3D. "How sub surface catalysation works." [<http://www.picsima.com/how-picsima-works>]
- [9] Static Mixer, Youtube.com [https://www.youtube.com/watch?v=4H2Vk7_cCCc]
- [10] Stamixco. Barreja estàtica, Transferència de Calor i Tecnologia Dinàmica de Fluids [<http://www.stamixco-usa.com/plastic-disposable>]
- [11] Molde Porex, Servicio de prototipado. Colada al vacio [<http://modelporex.com/index.php/bloc/?p=92&lang=es>]
- [12] InterTronics UK 50ml Side-by-Side Double Syringe Cartridges [<http://www.intertronics.co.uk/articles/tb009.htm>]
- [13] Formx Siliconas [<https://www.formx.es/products/siliconas/index.php>]

- [14] Generalitat de Catalunya. Departament de Territori i Sostenibilitat. [http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/avaluacio_ambiental/]

Bibliografia complementària

- [A] UPC, Univesitat Politècnica de Catalunya, Disseny i construcció d'un prototip per a la impressió 3D amb poliuretà de duresa variable per a millorar els assajos quirúrgics, *Treball de final de carrera*, Alex López. Barcelona: 2015.
- [B] UPC. Universitat Politècnica de Catalunya. Contribució a l'estudi de la impressió 3D per a la fabricació de models per facilitar l'assaig d'operacions quirúrgiques de tumors. *Treball de Doctorat*, Felip Fenollosa, (en construcció), 2017

