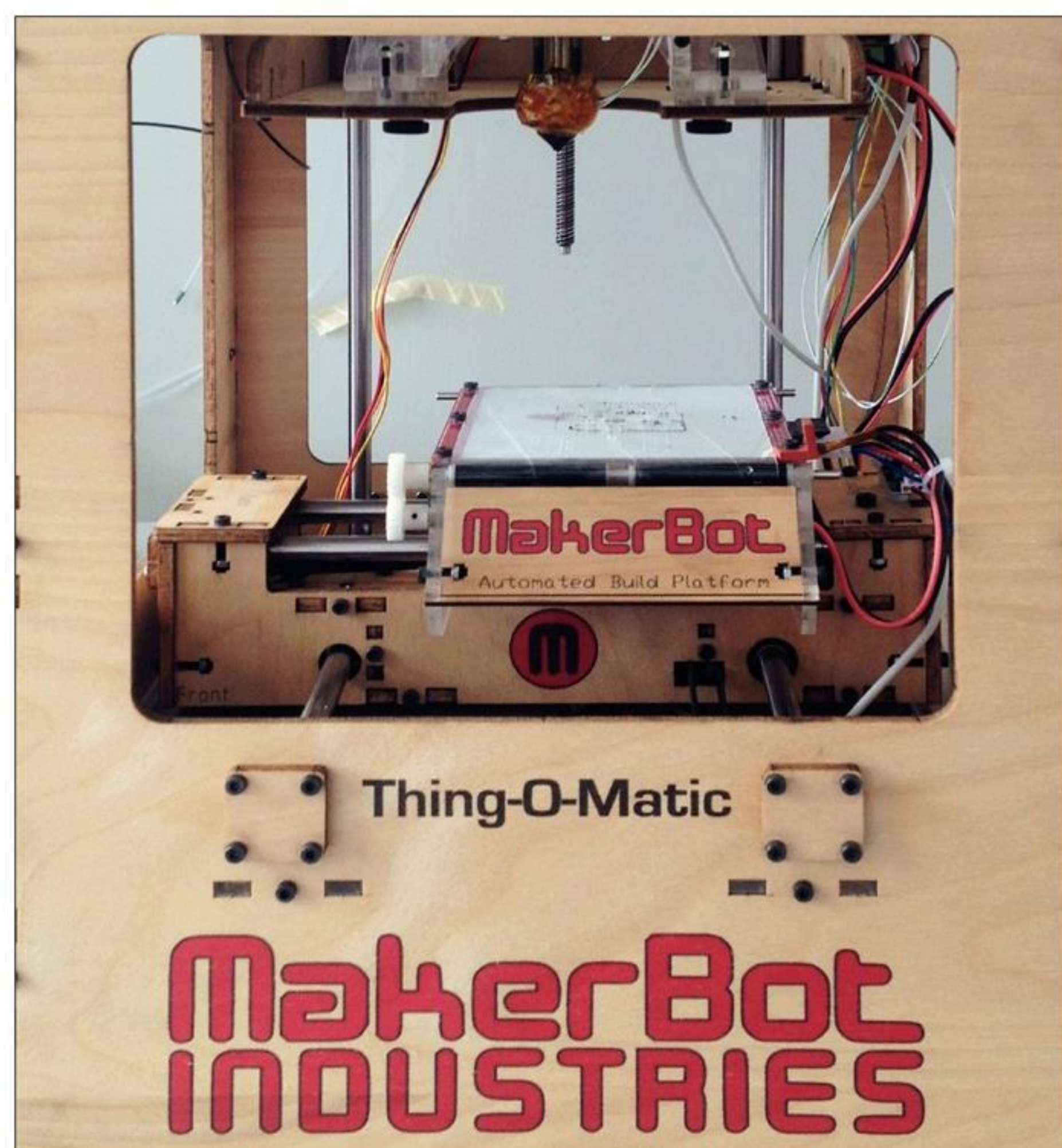


3D-printer vejen til innovation?

Anvendelse af 3D-printning i kemitekniske problemstillinger – kup eller flop?

Af Adam Poulsen, Søren Heintz, Rolf Ringborg, John M. Woodley, Krist V. Gernaey, Ulrich Krühne, DTU Kemiteknik



Figur 1. Færdigsamlet Makerbot Thing-O-Matic 3D-printer, internt kaldet "IKEA 3D-printer" grundet kabinetmaterialet og nødvendigheden af, at kunden selv samler den.

I den senere tid har der været øget fokus på nødvendigheden af at styrke dansk konkurrenceevne, og dette skal opnås gennem innovation og teknologi og skal øge konkurrenceevnen mod billigere alternativer til fremstilling af produkter, f.eks. fra BRILandene. Specielt 3D-printerteknologier (nærmere beskrevet i faktaboksen side 33) spiller en betydelig rolle i denne sammenhæng, og der skabes i øjeblikket mange nye virksomheder og innovationslaboratorier. Et af disse er f.eks. DTU Fablab [1], et laboratorium hvor de studerende har mulighed for at teste ideer.

Brugen af 3D-printerteknologier spredt sig vidt, fra bygningsteknologier (beton) til medicinalteknologier (tissue engineering). Det er næsten kun fantasien, der sætter grænserne, og dette kan til tider forekomme urealistisk. Der findes eksempelvis forskere, der er overbeviste om, at man i en nær fremtid kan 3D-printe en 3D-printer, inkl. elektronikken.

Teknologien bruges allerede

Fremtiden for 3D-printning og dens mange anvendelsesmuligheder er både et spændende og til tider overraskende område, eftersom teknologien allerede findes i de danske udviklings- og forskningsmiljøer og har været at finde her gennem nogen tid. 3D-printning benyttes eksempelvis i fremstillingen af høreapparater, hvor hvert enkelt høreapparat kræver en unik tilpasning til den enkelte bruger. Samtidig skal de opfylde en række

mikroteknologiske krav, således at de er tilpasset det fugtige og aggressive øremiljø. Derudover findes der virksomheder, f.eks. Shapeways [2], hvor kunder kan indsende deres 3D-design og i løbet af få dage modtage deres færdige printede produkt, hvor omkostningerne hovedsageligt er baseret på materialeprisen.

Her i Danmark findes der virksomheder, der fremstiller prototyper til forskellige kommercielle områder, f.eks. DAVINCI development, MOEF og Ide-Pro. Derudover tilbyder Teknologisk Institut også hurtig prototypefremstilling med forskellige materialer, som metaller, keramik eller polymerer [3]. Den teknologiske udvikling af printerteknologier er dog kun i mindre grad fokuseret på printning med nye, specielle letvægtsmaterialer med overlegen mekanisk styrke. Den innovative diskussion er i større grad fokuseret på den kommercielle udvikling af 3D-polymerprintere til privat brug, som forventes at blive særdeles udbredt i den nærmeste fremtid (<10 år). Potentialet for 3D-printere er fantastisk: man kan f.eks. forestille sig, at et husholdningsredskab går i stykker, hvorefter man kan downloade 3D-tegninger fra producenten, eller tegne dem selv, og printe dem på samme måde som vi i dag gør med tekst og billeder på papir.

Potentialet og reduktionen i prisen på printere var udgangspunktet i en undersøgelse foretaget på Institut for Kemiteknik ved DTU [4], hvor det blev undersøgt om teknologien også kunne anvendes til ingeniørmæssige og kemitekniske opgaver i mikroskala.

3D-printermetoder

Der findes mange forskellige metoder til "additive manufacturing", der her betegnes som 3D-printning. Materialer kan f.eks. være metaller, polymerer, keramiske eller biologiske. Sammenføjningsmetoden er for det meste termisk, kemisk eller baseret på en kombination af disse. Den fysiske form af råmaterialerne er tråd, pasta, pulver, folie eller væske. De mest almindelige 3D-printningsteknologier er kort beskrevet i faktaboksen side 33.

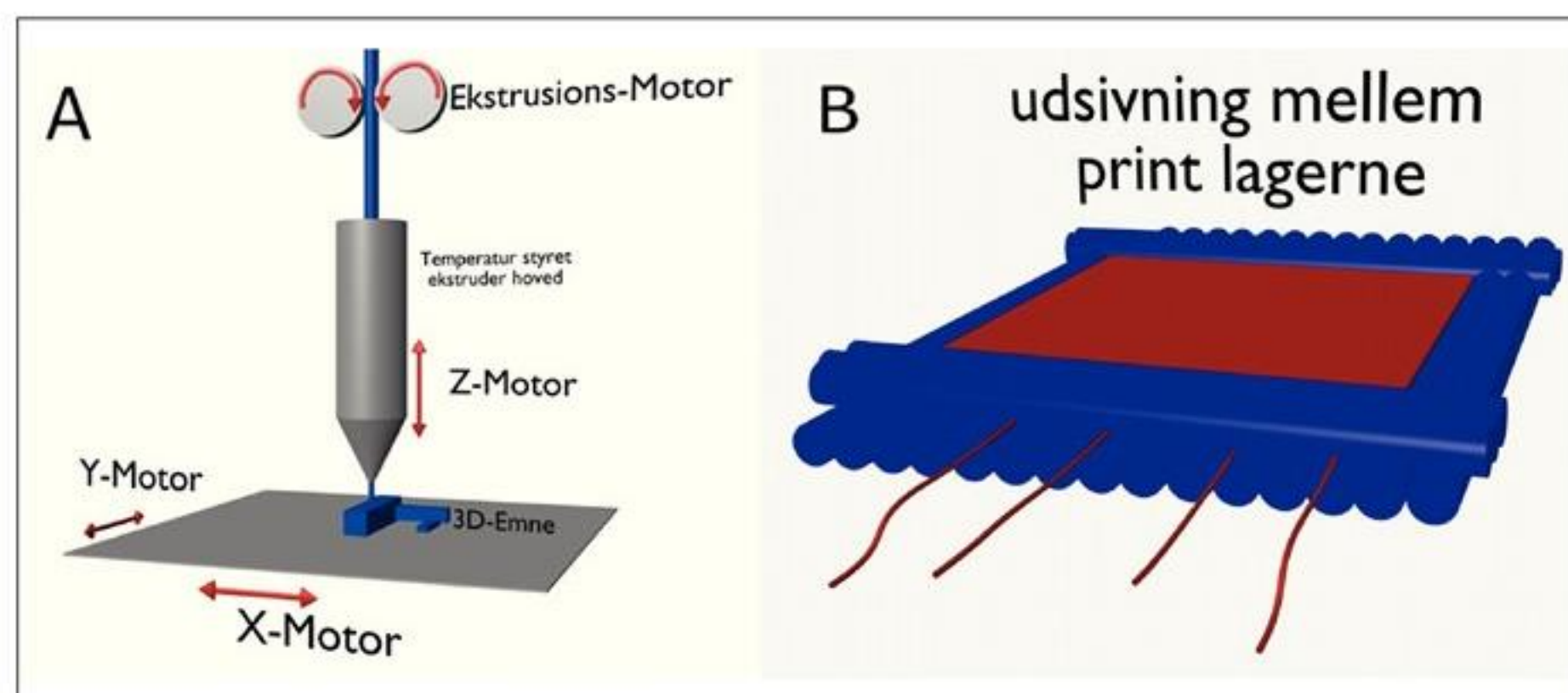
Indkøb af egen printer

Kravene til produktionen af mikroreaktorer med specielle specifikationer har vist, at *fused deposition modeling* (FDM) er den rette metode til reaktorfremstilling i vores gruppe. I sommeren 2011 blev et 3D-printerkit, af modellen Makerbot Thing-O-Matic [5], købt til mindre end 10.000 kr. og en kandidatstuderende samlede den lille robot. Det tog nogle uger at samle printerroboten, hvilket var forbavsende hurtigt. Printeren blev brugt til fremstilling af forsøgsstrukturer af acrylnitril butadien styren (ABS) plast, men også andre polymaterialer som polylactic acid (PLA) og polyvinylalkohol (PVA) kan benyttes.

Printeren består i princippet af 4 motorer og en opvarmelig dyse, hvori en tynd plastiktråd bliver ledt igennem. To af motorerne bevæger en tandrem, der styrer x-y-positionen af printplatformen. Den tredje motor bevæger en spindel som fører den opvarmede dyse op og ned i z-retningen. Den fjerde og sidste motor fremfører, vha. to cylindriske plastsiver, ABS-tråden igennem dysen. Printeren kontrolleres vha. en programmerbar Arduino-mikroprocessor [6]. Hele opsætningen er ved første øjekast meget simpel og kan ses i figur 1.

Gode resultater, men også begrænsninger

Forventningerne var til at starte med ikke særlig store og hovedsageligt fokuseret på muligheden for at producere hjælpestrukturer til forsøgsopstillinger, f.eks. holdere til specialudstyr eller lignende. Det opvarmede ekstruderingshovede, der benyttes til smeltningen af ABS-plasten, har en diameter på 0,4 mm, og printerens har en geometrisk opløsning på 300 dpi i x-y-retning og 0,3 mm i højden (z-retning). Den minimale bredde af ekstruderet tråd er 0,4 mm. Ved hjælp af et 3D-

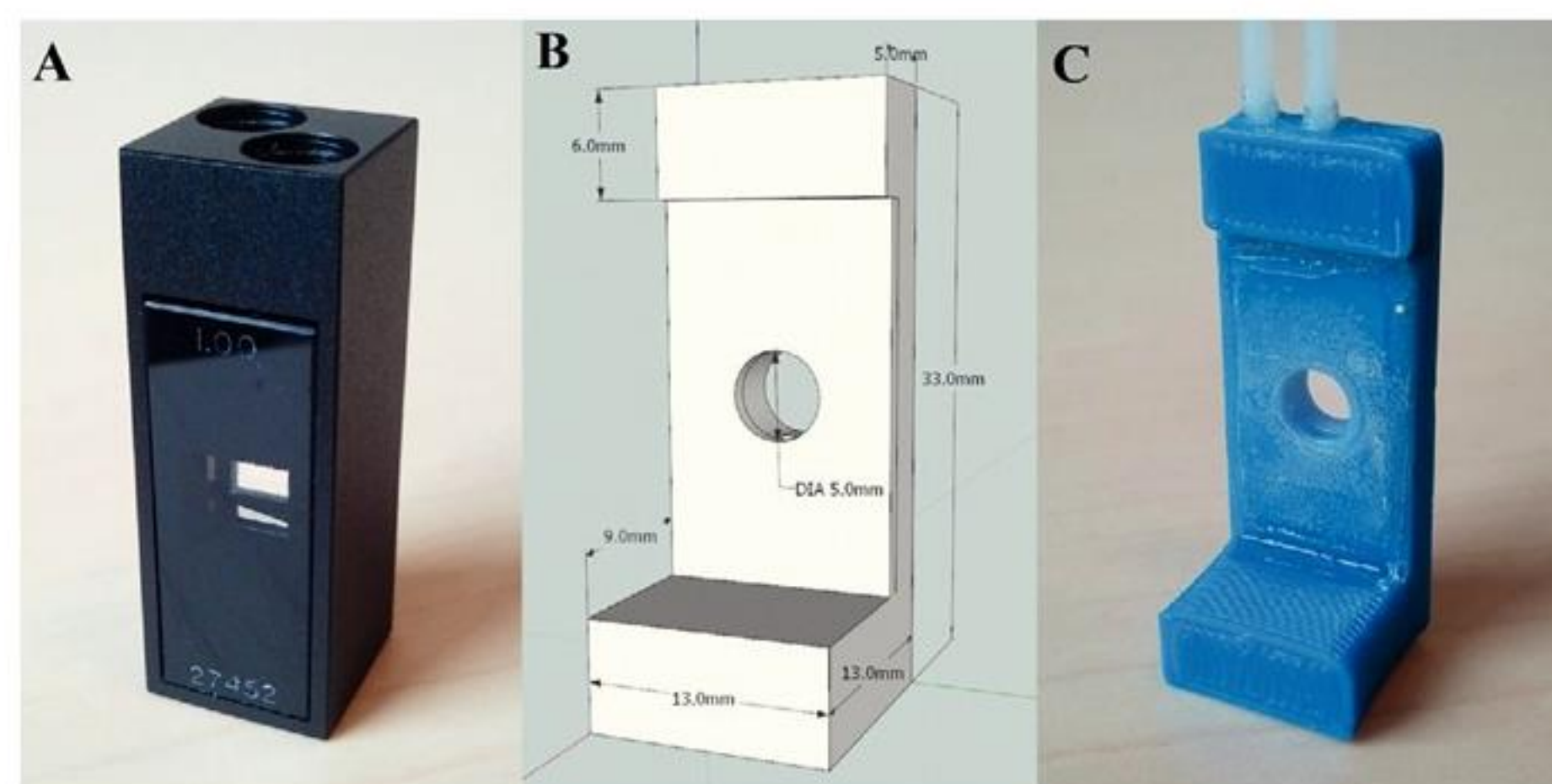


Figur 2. A: Overblik over fused deposition modelling (FDM)-teknologien. Et polymerfilament deponeres vha. ekstruderens motor, der føres igennem det opvarmede ekstruderhovede (225 °C) på en opvarmet arbejdsplatform, der bevæges i x-y-retninger. Selve ekstruderhovedet kan bevæges i z (højde)-retningen. B: Illustrerer et problem i relation til væskehåndtering i printede strukturer. De smeltede filamenter placeres i højere vinkel på hinanden. Mellem hvert enkelt filament opstår en lille spalte, der potentielt giver et hul til udsivning af væske.

tegningsprogram bliver strukturer tegnet og eksporteret i et 3D-standardformat (*stereolithography* eller forkortet STL). Derefter importeres filen og oversættes til en numerisk computerkontrolleret (CNC) G-kode fra et open source kode software med navnet *replicator*. G-koden kan overføres direkte til printerens via et USB-kabel og emnet kan printes uafhængigt af en computer. Efter grundige undersøgelser af printerfunktioner kan man konstatere, at selve styringen af arbejdsplatformen i x-, y- og z-retningen er overraskende nøjagtig. På trods af relativt primitive motorer og tandremme bliver de smeltede plastfilamenter nøjagtigt deponeret. Når man printer filamenterne (trådene) på toppen af hinanden, kan man eksempelvis skabe strukturer med høje højde/bredde-forhold med vandtætte vægge.

Der er dog et problem, idet oversættelsen af STL-tegningen til G-kode er en proces, som i øjeblikket ikke kan styres. Programmet styrer selve deponeringsvejen, hvorefter ekstruderingshovedet styres for at skabe strukturen. Denne proces er i

øjeblikket optimeret til at opnå den optimale ydre struktur. Den indre struktur kan dermed ikke styres og er derfor ofte utæt, som vist i figur 2. En vej ud af dette problem er fokusering på design af enkelte strukturer, hvor den 3-dimensionale væg stemmer overens med G-koden, men det er klart en begrænsning. Derudover skal det nævnes, at selve optimeringsprocessen af printningen er meget tidskrævende. Temperaturen af ekstruderingshovedet og printplatformen skal styres nøjagtigt. Når materialet bliver for tykt, opstår der mekaniske spændinger og torsioner af strukturen. Nogle gange klæber tråden sig fast, hvorved ekstruderingshovedet efterslæber tynde tråde i områder, hvor der ikke skal deponeres materiale, og selve nedpresningen af materialet skal finjusteres, så der ikke forekommer ujævnheder. Ekstruderingshovedet kan derudover også blive tilstoppet eller skal smøres, men når alt det er finjusteret, så kan der printes.



Figur 3. A: Kommerciel cuvette fra Starna Scientific (583.65/Q/1/Z20). B: 3D-tegning af en tilsvarende NIR-cuvette. C: Den printede og samlede NIR-cuvette.

Eksperimenter

Near infrared (NIR) engangscuvette

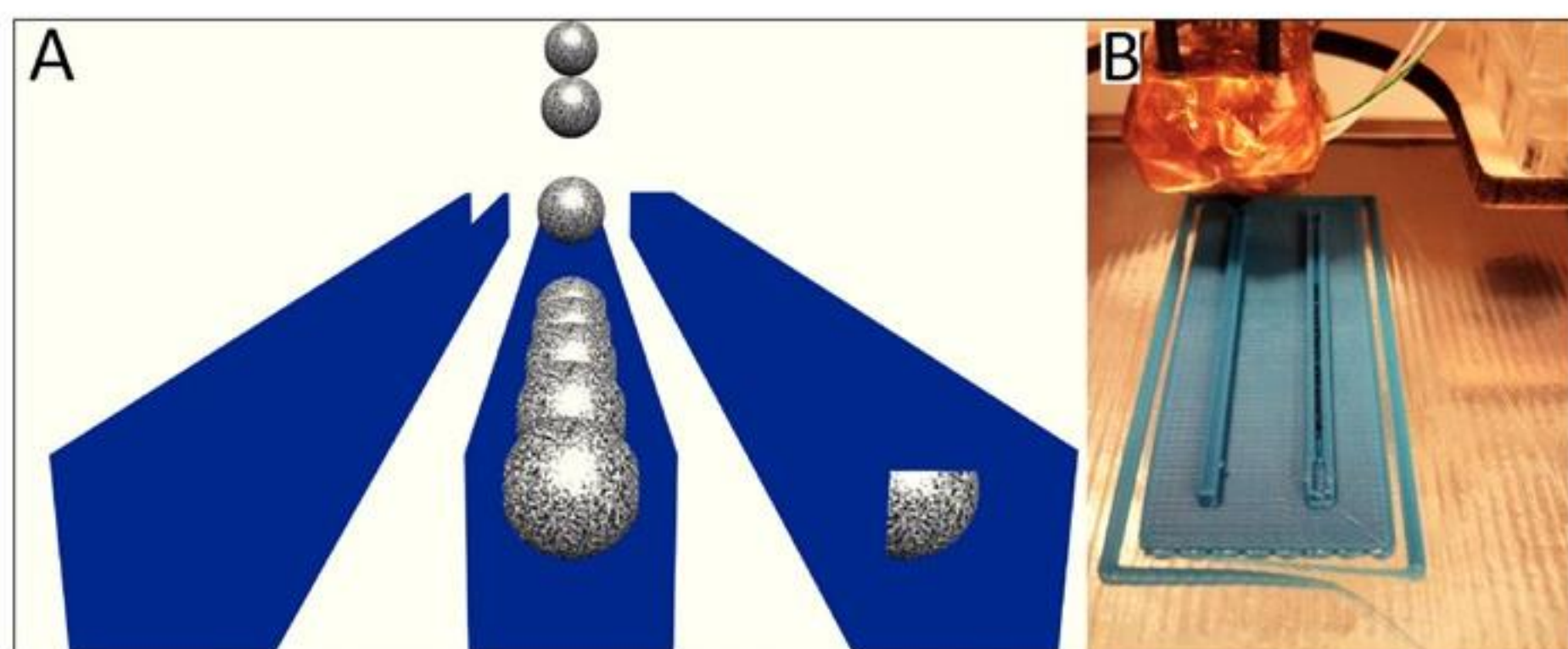
I vores laboratorier benyttes NIR-metoder til diagnostiske analyser. Disse diagnostiske metoder kan gennemføres ved brug af cuvetter eller flowcuvetter. Ulempen ved flowcuvetter er, at de er relativt dyre (flere hundrede euro), samt at grundig gennemskylning og rensning er nødvendig, hvis biologisk vækst eller signalforstyrrelser skal forhindres. Det vil derfor være meget fordelagtigt at kunne printe en billig engangsflowcuvette. På denne måde kan man eksempelvis foretage direkte målinger i reaktoren eller printe en reaktor med en integreret NIR-cuvette.

Figur 3A-C viser en kommerciel tilgængelig cuvette (A), en 3D-tegning af en tilpasset cuvette (B) og den endeligt printede cuvette (C), som blev lukket vha. to dækglasser, der blev limet på

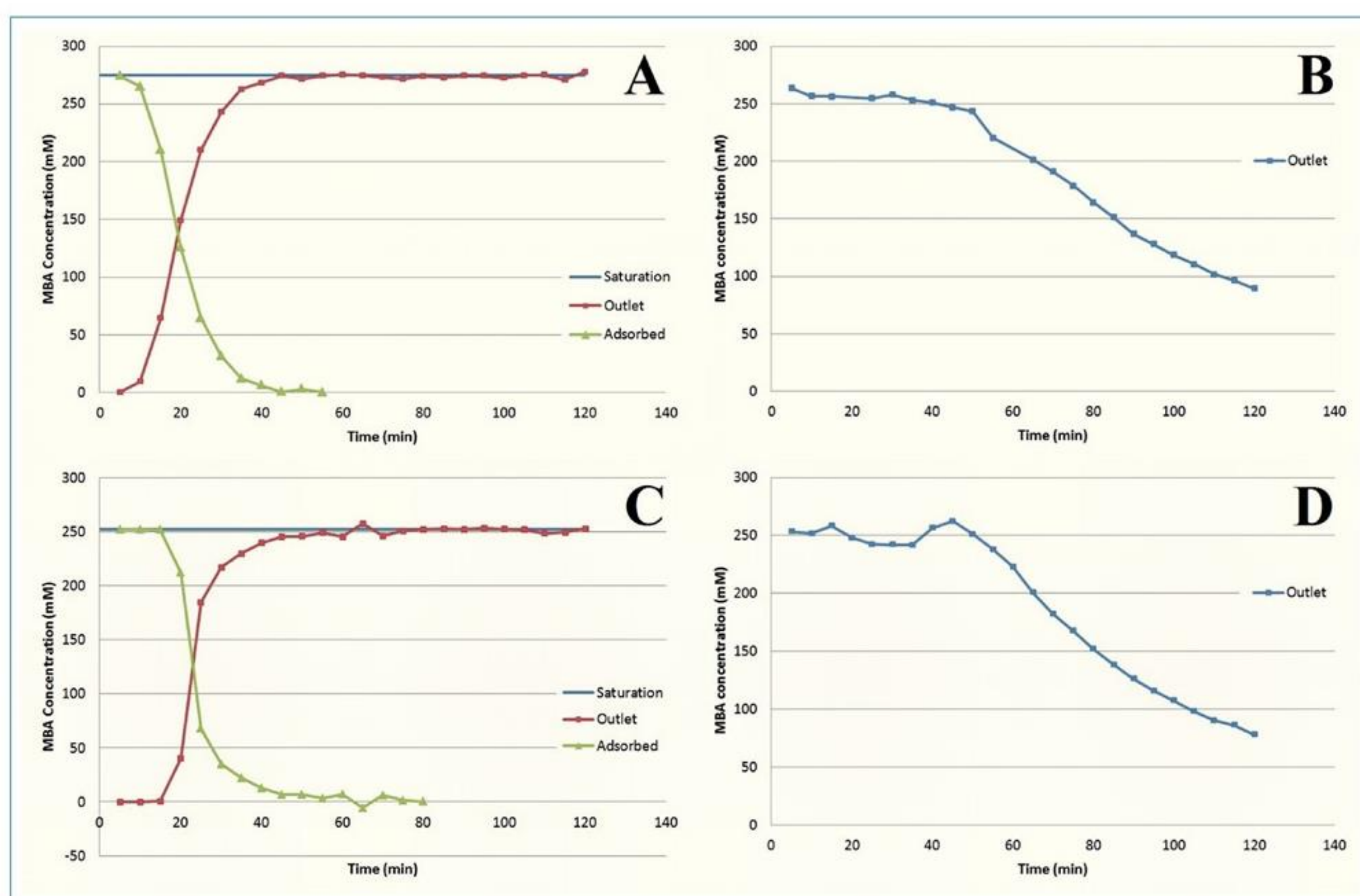
Additive manufacturing (3D-print)-teknologier

FDM	Fused Deposition Modeling:	Ekstrusion af et polymerisk filament igennem en opvarmet dyse. En arbejdsplatform bliver bevæget i x-y-z-retninger.
Bioplotting	Deponering af biologiske materialer:	Forskellige metoder benyttes, hvor deponering af celler på en x-y-z arbejdsplatform er en af dem.
LENS	Laser Engineered Net Shaping:	En højeffekt laser smelter materialet, og et deponeringsmodul afsætter materialet i x-y-retningerne på arbejdsplatformen.
SLS	Selective Laser Sintering:	En højeffekt laser smelter forskelligt pulvermateriale selektivt.
SLM	Selective Laser Melting:	Sammenligneligt med SLS.
EBM	Electron Beam Melting:	En elektronstråle benyttes til smeltning af materialet.
LOM	Laminated Object Manufacturing:	Selvklæbende film af papir, polymer eller metal bliver efter sammenføjning skåret til med en kniv eller laser.
SLA	Stereolithography:	En beholder med et flydende UV-sensitivt polymermateriale bliver behandlet med en UV-laser.
DLP	Digital Light Processing:	Samme metode som ved SLA, forskellen er, at en laserstråle projiceres vha. en matrix af mikrospejle.

den. Cuvetten har vist sig at være funktionel mht. de forventede NIR-spektre. Det var dermed muligt at fremstille engangs-cuvetter i løbet af få minutter til en pris af få ører.



Figur 4. Fremstilling af en mikro packed bed-reaktor ved brug af 3D-printning. A: Først bliver en kanal printet, derefter fyldes den med adsorptionspartikler og til sidst bliver reaktoren lukket ved direkte printning af top-laget. B: Det endelige printede resultat, hvor kanalen er fyldt med partikler, ses til venstre. Strukturen til højre er ved at blive fyldt.



Figur 5. Adsorption og ekstraktion af (S)-(-)-α-methylbenzylamin (MBA) i laboratorieskala og mikroskala kolonner (packed beds). Lewatit AF5 (Lanxess AG, Leverkusen, Germany) benyttes som adsorptionspartikler. A: Mikroskala adsorption, B: Mikroskala ekstrahering. C: Laboratorieskala adsorption. D: Laboratorieskala ekstrahering. Enhederne på tidsaksen er minutter for laboratorieskala og sekunder for mikroskala-eksperimenter.

Miniature packed bed-reaktor

I et andet eksperiment blev en miniature packed bed reaktor printet og fyldt med adsorptionspartikler af typen Lewatit AF5 (Lanxess AG, Leverkusen, Germany), til adsorbering af (S)-(-)-α-methylbenzylamin (MBA). MBA er et aktivt farmaceutisk produkt/mellemprodukt af en biokatalytisk reaktion som undersøges i flere forskellige forskningsprojekter på DTU Kemiteknik, PROCESS. MBA er kendt for at have reaktions-inhiberende effekt på biokatalysatoren, og derfor kan adsorption af MBA være gavnligt til at opnå en højere omsætningsgrad. MBA adsorberes til en kendt mængde adsorptionspartikler for derefter at blive ekstraheret igen. En vigtig parameter for virkningsgraden af materialet er baseret på, hvordan adsorptionsegenskaber forandrer sig over tid, og hvor mange gange en mængde stof kan genbruges, før materialet skal udskiftes fra packed bed reaktoren. Normalt bliver sådan en analyse udført i packed bed-reaktorer i laboratorieskala, dvs. i et volumen på ca. 10 mL.

For at svare på om miniaturereaktorer kan vise de samme

kvantitative resultater som konventionelle teknologier, blev følgende kanaler printet: 1 mm bred, 1 mm høj og 50 mm lang (50 µl indre volumen). Før kanalerne blev lukket vha. printeren, blev de fyldt med en kendt mængde adsorptionspartikler. Det er en simpel måde at indføre partiklerne på og samtidig lukke strukturen. Fremstillingsprincippet er vist i figur 4 A og B.

To PTFE-slanger med en indre diameter på 0,5 mm og ydre diameter på 1/16" tilsluttes vha. lim, og forsøgene kunne derefter gennemføres. Resultaterne (figur 5) bekræfter, at begge reaktorer viser en sammenlignelig ydeevne, men mikroreaktoren er betydeligt hurtigere end konventionelle teknologier i laboratorieskala (mL-skala). Adsorptionen af MBA i miniature packed bed-reaktoren tager ca. 300 sekunder ift. 45 minutter i laboratorieskala. Ekstraheringen i mikroreaktoren tager også ca. 300 sekunder (fra ca. 190 mM til ca. 5 mM) ift. ca. 120 minutter i laboratorieskala (fra ca. 250 mM til 100 mM). Dette er en klar fordel, idet man kan gennemføre forskellige cyklusser med påfyldning og efterfølgende ekstrahering i løbet af få

timer i mikroskala, hvilket ellers har krævet flere dages forsøg. Dermed kan denne teknologi bidrage til en hurtigere screening af materialer.

Fremtid

Vores undersøgelse har vist, at en billig 3D-printer effektivt kan anvendes til kemitekniske problemstillinger. Teknologien har dog sine mangler, men det kan forventes, at de næste generationer af teknologien er mere pålidelige mht. finjusteringer.

Nyere modeller som *Replicator 2* eller *Unimaker* finder i højere og højere grad vejen frem til innovative virksomheder, og vi forventer, at teknologien finder sine nicher til meget specialiserede anvendelser. Potentialet af teknologien er i hvert fald større end de eksempler, der normalt findes på internettet, f.eks. printning af tegneseriefigurer og lignende. De her undersøgte eksempler har vist, at teknologien billigt kan fremstille komplekse geometrier og funktioner, hvilket kan bidrage til acceleration af laboratorieprocedurer. På den

måde kan vi komme hurtigere frem fra ideen til produkt, og det betegnes som effektiv innovation.

Forfatterne er yderst taknemmelige for den finansielle støtte fra Det Fri Forskningsråd | Teknologi og produktion projekt nummer: 10-082833. Brødrene Kresten-Erik og Claus Dahl skal også takkes for deres praktiske kommentarer og inspiration til projektet.

E-mail

Ulrich Krühne: ulkr@kt.dtu.dk

Referencer:

1. <http://www.fablab.dtu.dk/>
2. <http://www.shapeways.com/>
3. http://www.teknologisk.dk/ydelser/additive-manufacturing/22691?cms_query=rapid+proto
4. A. Duranni, Towards an integrated microfactory: Rapid prototyping for an experimental miniaturized reactor for biocatalytic reactions, Master Thesis 2011 ved DTU.
5. <http://www.makerbot.com/>
6. <http://www.arduino.cc/>