

Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu. Prvi dio: procesi za polimere

D. Vrsaljko,* M.-P. Marković, I. K. Cingesar i F. Car

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19,
HR-10 000 Zagreb

Sažetak

Aditivna proizvodnja, obično poznata kao 3D-ispis, skup je procesa koji stvara objekte dodavanjem materijala izravno iz digitalnih modela. Aditivnom proizvodnjom moguće je izraditi dijelove dodavanjem materijala točno tamo gdje je materijal potreban, smanjujući na taj način otpad i omogućavajući izradu predmeta složene geometrije koju je teško ili nemoguće postići konvencionalnim tehnikama. Primjena aditivne proizvodnje je i u kemijskom inženjerstvu sve važnija, a veže se uz četiri područja djelovanja: za krajnju upotrebu aditivno proizvedenih objekata; za proizvodnju farmaceutskih proizvoda; za razvoj novih materijala i za implementaciju 3D-pisača u Industriju 4.0. U ovome radu dan je pregled procesa aditivne proizvodnje koji se primjenjuju za proizvodnju polimernih proizvoda te njihova primjena u kemijskom inženjerstvu. Tehnologije poput višeslojne fuzije (MJF), stereolitografije (SLA) i digitalne obrade svjetlom (DLP) otvaraju nove mogućnosti za preciznu i održivu proizvodnju, dok jednostavniji postupci poput proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) osiguravaju široku pristupačnost. S daljnjim razvojem, aditivna proizvodnja će nastaviti igrati ključnu ulogu u transformaciji industrijskih praksi, osobito u kontekstu Industrije 4.0.

Ključne riječi

Aditivna proizvodnja, kemijsko inženjerstvo, polimeri, FFF, SLA, DLP

1. Uvod

Aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*), u popularnoj literaturi obično poznata kao 3D-ispis, skup je procesa koji stvara objekte dodavanjem materijala izravno iz digitalnih modela. Tijekom aditivne proizvodnje materijal se adira, tj. dodaje sloj po sloj, te se zbog toga ti procesi proizvodnje razlikuju od ostalih uobičajenih proizvodnih postupaka kod kojih se materijal uklanja tijekom procesa, npr. procesa obrade odvajanjem čestica (piljenje, bušenje, tokarenje, glodanje itd.) i onih gdje se materijal samo preoblikuje, npr. procesa obrade bez skidanja čestica (valjanje, kovanje, savijanje itd.). Aditivna proizvodnja stvara dijelove dodavanjem materijala isključivo na potrebna mjesta, čime se smanjuje otpad i omogućuje izrada objekata složene geometrije koja je teško ili nemoguće ostvariva konvencionalnim tehnikama.

Aditivna proizvodnja se naziva i 3D-ispis, ali se u literaturi pronalaze još i pojmovi "3D ispis" (bez spojnice), "3D printanje" i 3D tiskanje. "Printanje" nije hrvatska riječ, pa ju se ne može ni upotrebljavati, a iako to nije baš potpuno razdvojeno, najčešće se engleski glagol *press* prevodi kao tiskanje, a engleski glagol *print* kao ispis. Osim toga, kako se u hrvatskom jeziku odavno upotrebljava riječ "pisač" za englesku riječ "printer", onda je i kod te tehnologije ispravnije upotrebljavati taj naziv za uređaj: 3D-pisač (engl. *3D printer*). Spojnicu je potrebno umetnuti jer tako nalaže hrvatski pravopis, tj. spojnica se upotrebljava kod dvije sastavnice od kojih je prva kratica, slovo, oznaka ili

simbol, kao npr. kod pojmova: d-mol, e-pošta, H-bomba, L-profil, V-izrez, Y-kromosom, α -raspad, β -karoten, γ -zrake, pH-vrijednost.¹

Povijest aditivne proizvodnje seže u rane 1980., kad su ključne figure tog razdoblja bili dr. Hideo Kodama i Charles Hull. U Japanu je dr. Hideo Kodama početkom 1980-ih razvio metodu za izradu trodimenzionalnih objekata primjenjujući pristup dodavanja slojeva fotoosjetljive smole i prijavio patent s tim izumom.² Na slici 1 vidi se skica procesa iz patenta. Taj rad postavio je temelje za buduće tehnologije 3D-ispisa. Godine 1984. američki inženjer Charles Hull izumio je proces koji je nazvao stereolitografija (SLA), revolucionarnu tehnologiju u kojoj se upotrebljava ultraljubičasto svjetlo za očvršćivanje slojeva tekućih fotopolimera, stvarajući čvrste objekte sloj po sloj.³ Hullov rad doveo je do stvaranja prvog komercijalnog 3D-pisača nazvanog SLA-1. SLA-1 su za brzu izradu prototipova ubrzo usvojile industrije poput automobilske i zrakoplovne. Godine 2005. pokretanje "RepRap projekta", otvorenog koda koji je predvodio dr. Adrian Bowyer, imalo je cilj stvoriti samoreplicirajući 3D-pisač. Taj projekt demokratizirao je pristup tehnologiji 3D-ispisa i doveo do eksplozije uporabe među hobistima i obrazovnim ustanovama.

Procesi aditivne proizvodnje kontinuirano se razvijaju, a tijekom desetljeća mijenjale su se njihove klasifikacije i norme vezane uz njih. Aktualna norma ISO ASTM 52900:2017⁴ procese aditivne proizvodnje dijeli na sedam glavnih kategorija:

- Spajanje sloja praha (engl. *powder bed fusion*): procesi u kojima se toplinskom energijom selektivno spajaju čestice u sloju praha.

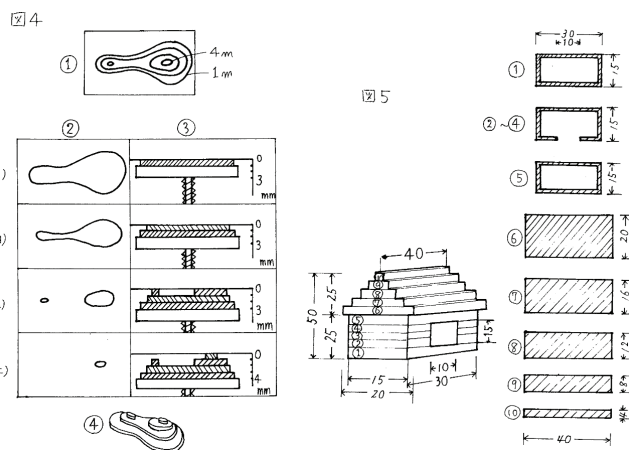
* Autor za dopisivanje: Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko
E-pošta: dvsal@fkit.unizg.hr

- Mlazno nanošenje materijala (engl. *material jetting*): procesi u kojima se kapljice gradivnog materijala selektivno nanose. Primjeri materijala uključuju fotopolimer i vosak.
- Ekstruzija materijala (engl. *material extrusion*): procesi u kojima se materijal selektivno raspršuje kroz mlaznicu ili otvor.
- Fotopolimerizacija u posudi (engl. *vat photopolymerisation*): procesi u kojima se tekući fotopolimer u posudi selektivno očvršćuje svjetlosno aktiviranom polimerizacijom.
- Mlazno nanošenje veziva (engl. *binder jetting*): procesi u kojima se tekuće vezivno sredstvo selektivno nanosi i na taj način spaja praškasti gradivni materijal.
- Laminiranje listova (engl. *sheet lamination*): procesi u kojima se listovi materijala spajaju kako bi formirali dio.
- Usmjerenanošenje uz dovod energije (engl. *directed energy deposition*): procesi u kojima se fokusirana toplinska energija upotrebljava za spajanje materijala taljenjem tijekom selektivnog nanošenja.

Znatno praktičnije su podjele procesa aditivne proizvodnje prema materijalima koji se upotrebljavaju za 3D-ispis. Slika 2 prikazuje procese koji se primjenjuju za 3D-ispis polimernih materijala te na taj način daje uvid u sličnosti i razlike pojedinih tehnologija.⁵

Primjena aditivne proizvodnje se u kemijskom inženjerstvu veže uz četiri područja djelovanja.

1. Kemijsko inženjerstvo uz upotrebu aditivno proizvedenih objekata.

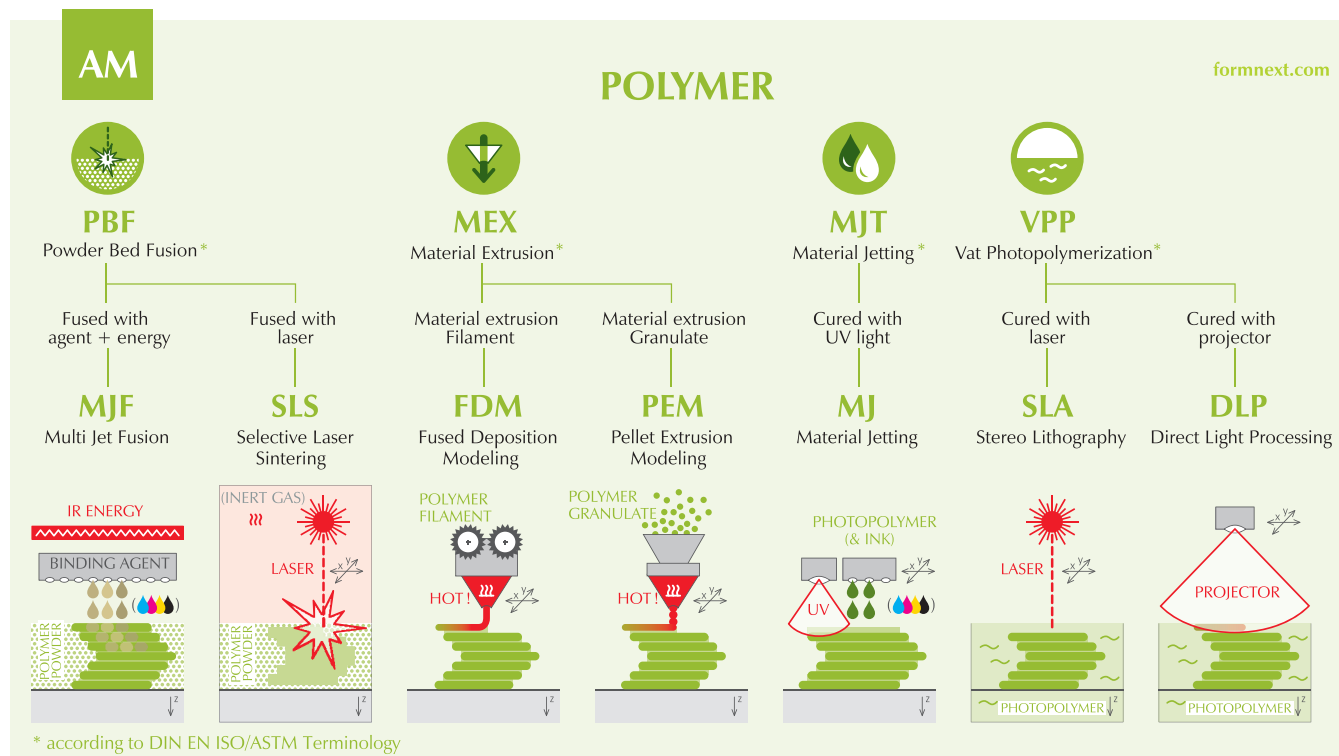


Slika 1 – Skica procesa iz patenta JPS56144478A iz 1981.²
Fig. 1 – Process sketch from the 1981 patent JPS56144478A²

Tradicionalno su reakcije optimirane prema postojećim reaktorima, ali s 3D-ispisom reaktor se sad može prilagoditi specifičnoj reakciji. Ta promjena omogućuje stvaranje prilagođenih oblika i inovativnih dizajna, poput 3D-ispisanih mikrofluidnih sustava za protočnu kemiju, koji poboljšavaju izvedbu kemijskih procesa.

2. Kemijsko inženjerstvo za proizvodnju farmaceutskih proizvoda.

3D-ispis transformira farmaceutsku industriju omogućujući napredak u inženjerstvu tkiva i dostavi lijekova. Tehnologija aditivne proizvodnje omogućuje preciznu



Slika 2 – Proces koji se primjenjuju za 3D-ispis polimernih materijala⁵
Fig. 2 – Processes applied for 3D printing of polymer materials⁵

- izradu struktura koje mogu pomoći u razvoju personalizirane medicine i ciljanih terapija.
3. Kemijsko inženjerstvo za razvoj novih materijala.
Kemijski inženjeri igraju ključnu ulogu u razvoju naprednih materijala prikladnih za 3D-ispis, s primjenama u različitim industrijama.
 4. Kemijsko inženjerstvo za implementaciju 3D-pisača u Industriju 4.0.
U kontekstu Industrije 4.0 kemijsko inženjerska znanja pomažu integraciju tehnologija 3D-ispisa u pametne tvornice. Time se unaprjeđuje automatizacija, fleksibilnost i skalabilnost proizvodnih procesa, povećavajući na taj način učinkovitost i omogućavajući inovacije u procesima.

Cilj i svrha ovog rada su istražiti i sistematizirati procese aditivne proizvodnje koji se primjenjuju za izradu polimernih proizvoda, kao i prikazati njihovu primjenu u kemijskom inženjerstvu. U nastavku je dan pregled ključnih tehnologija aditivne proizvodnje, te je uz svaku prikazano kako pojedina tehnologija unaprjeđuje kemijsko inženjerstvo kroz različite primjene, kao što su razvoj novih materijala, proizvodnja farmaceutskih proizvoda, integracija 3D-pisača u tvornice u kontekstu Industrije 4.0 te omogućavanje izrade složenih geometrijskih struktura koje su teško izvedive tradicionalnim metodama.

2. Višestruka fuzija

Višestruka fuzija (engl. *multi jet fusion*, MJF) spada u aditivne procese s fuzijom, tj. spajanjem praha. Ta tehnologija radi na principu naizmjeničnog polaganja, sloj po sloj, praškastog polimernog materijala, sredstva za olakšanje spajanja (engl. *fusing agent*) i sredstva za onemogućavanje spajanja (engl. *detailing agent*) da bi se osiguralo uspješno spajanje polimernog materijala koje se ostvaruje izlaganjem slojeva infracrvenom zračenju. Taj proces razvio je Hewlett-Packard te je stavljen na tržište u prvoj polovici 2016. godine. Sredstva za olakšanje spajanja u pravilu se nalaze u kapljevitom agregatnom stanju i tijekom izlaganja infracrvenom zračenju ga apsorbiraju i na taj način osiguravaju spajanje polimernog materijala. O'Connor i sur.⁶ navode da je sredstvo za olakšanje spajanja načinjeno od crne tinte u koju su dodani agensi koji apsorbiraju infracrveno svjetlo, čime se omogućuje naglo podizanje temperature, što rezultira spajanjem praškastih čestica polimernog materijala. Za razliku od sredstva za olakšanje spajanja, sredstva za onemogućavanje spajanja, koja se također nalaze u kapljevitom agregatnom stanju, nanose se na rubove modela proizvoda koji se izrađuje da bi se spriječilo neželjeno spajanje polimernog materijala te povećala rezolucija samog 3D-ispisa.⁷ Tim procesom moguće je izraditi proizvode visoke rezolucije s debljinom sloja ispod 100 μm uz relativno veliku brzinu, bez potrebe za potpornom strukturom, jer tu funkciju preuzima nepovezani polimerni materijal oko stijenki proizvoda koji se izrađuje. Nakon 3D-ispisa proizvoda potrebno je provesti naknadnu obradu, tj. uklanjanje viška polimernog materijala pomoću četkica i/ili zračnog kompresora. Nepovezani prah moguće je reciklirati i u slučaju ovog procesa moguće je ponovno upotrijebiti čak do 80 % praškastog polimernog materijala.

la. Od nedostataka ovog procesa treba naglasiti relativno visoku cijenu, gdje se za ovakav 3D-pisač cijene na tržištu kreću od 200 000 \$ na više te vrlo ograničen izbor materijala u usporedbi s većinom ostalih procesa aditivne proizvodnje.⁷⁻⁹

Kao gradivni materijal ponajviše se upotrebljava poliamid, posebice PA12 (najlon), no uz poliamid rabe se još polipropilen, plastomerni poliuretani te njihovi kompoziti.¹⁰⁻¹² U radu Cai i sur.⁷ proveli su komparativnu analizu uzoraka od PA12 procesima višestruke fuzije i selektivnog laserskog sinteriranja. Ispitani poliamidi imali su sličnu raspodjelu veličina čestica, sastav i toplinska svojstva. Znatna razlika uočena je prilikom ispitivanja vlačne čvrstoće, gdje je u smjeru z-osi ispitna epruveta izrađena procesom višestruke fuzije pokazala veću vrijednost vlačne čvrstoće (≈ 50 MPa) u usporedbi s procesom selektivnog laserskog sinteriranja (≈ 40 MPa), dok su iznosi u smjeru x i y osi bili gotovo identični. Primijećeno je i da je ispitna epruveta izrađena procesom selektivnog laserskog sinteriranja imala veću relativnu hrapavost površine. U usporedbi s površinom epruvete izrađene višestrukom fuzijom, gdje su odstupanja bila oko 1 mm u odnosu na računalni CAD model, prilikom primjene procesa selektivnog laserskog sinteriranja (SLS) ta su odstupanja bila do 3 mm. Do sličnih zaključaka došli su i Rosso i sur.¹³, no u njihovom radu nije izmjerena značajna razlika u vlačnoj čvrstoći uzoraka na osnovi PA12 izrađenih MJF i SLS procesima. Liu i sur.¹² su uz upotrebu PA12 uspješno pripremili i kompozit miješanjem PA12 sa staklenim vlaknima u svrhu povećanja vlačne čvrstoće materijala. Rezultati su pokazali da se povećanjem udjela staklenih vlakana neznatno povećava vlačna čvrstoća uzoraka s početnih 46,5 MPa (čisti PA12) do 48,3 MPa (kompozit PA12 s 20 mas% staklenih vlakana), dok prekidno istezanje uzoraka naglo pada sa 102 ± 23 % na svega 10 ± 3 %. Značajniji utjecaj na vlačnu čvrstoću imala je naknadna obrada pri povišenoj temperaturi gdje je za čisti PA12 dobivena vrijednost vlačne čvrstoće od 56 MPa, dok je kod kompozita PA12 s 20 mas% staklenih vlakana iznosila 59 MPa, no istezljivost se dodatno smanjila za gotovo pet puta u slučaju čistog PA12 te dva puta u slučaju poliamidnog kompozita.

Višestruka fuzija našla je svoje mjesto i u području kemijskog inženjerstva. Tako je u radu Priyadarshini i sur.¹⁴ pokazano da su izrađeni uzorci na osnovi PA12 biokompatibilni te mogu poslužiti kao supstrat za *in vitro* razvoj staničnih kultura u sklopu 3D-ispisanog bioreaktora. Kao polazni materijal upotrijebljeni su svježi i reciklirani PA12 u omjeru 20 : 80, što dodatno potvrđuje već spomenutu mogućnost ponovne uporabe materijala kod tih procesa. S obzirom na to da je glavna motivacija autorima bila proizvesti biokompatibilni supstrat, provedena su ispitivanja biokompatibilnosti ne samo PA12 već i sredstava za olakšanje i onemogućavanje spajanja, nakon kojih su na nosač uspješno nanijeli bakterijsku kulturu (*Escherichia coli*). Wittkopf i sur.¹⁵ su MJF rabili za 3D-ispis električki vodljivih elemenata. Kao osnovni materijal odabrali su poliamid kojem su dodali vodljivi agens u formi disperzije metalnih nanočestica koji su raspršivali na slojeve nepovezanog praha. Optimiranjem parametara 3D-ispisa uspješno su proizveli vodljivi kompozit koji može biti upotrebljavan za proizvodnju mjerne, senzorske i pomoćne laboratorijske opreme.

3. Selektivno lasersko sinteriranje

Proces selektivnog laserskog sinteriranja (engl. *selective laser sintering*, SLS) također pripada skupini aditivne tehnologije kojom se proizvodi izrađuju na osnovi spajanja (fuzije) čestica praškastih polimernih i kompozitnih materijala. Sama tehnologija zasniva se na principu naizmjeničnog nanošenja praškastog materijala pomoću sustava valjaka te njegova sinteriranja pomoću lasera koji lokalno zagrijava čestice materijala, pri čemu dolazi do njihova spajanja. Nakon sinteriranja jednog sloja radna podloga 3D-pisača spusti se za debljinu sloja, nanosi se novi sloj materijala i postupak se ponavlja sve do završetka izrade željenog proizvoda. Ta tehnologija prvi je put predstavljena krajem 80-ih godina prošlog stoljeća na Sveučilištu Austin u Teksasu i patentirana 1990. godine.¹⁶ Kad se govori o glavnim prednostima te tehnologije, svakako valja spomenuti vrlo visoku točnost i preciznost izrade proizvoda, relativno veliku brzinu izrade, recikliranje nesinteriranog materijala i izostanak potrebe za potpornom strukturom. Funkciju potporne strukture preuzima nesinterirani praškasti materijal koji se nalazi oko i unutar 3D-ispisanog proizvoda. Neki od glavnih nedostataka povezani su upravo s činjenicom da ta tehnologija ne zahtijeva izradu potporne strukture. Naime, praškasti materijal koji nije sinteriran mora se naknadno ukloniti pomoću četkica i/ili zračnog kompresora, što može biti zahtjevno i taj je postupak potrebno provoditi u zatvorenom prostoru uz odgovarajuću zaštitnu opremu. Treba obratiti pažnju i na brzinu hlađenja proizvoda jer uslijed naglog hlađenja može doći do neželjenog skupljanja i pucanja. Investicijski troškovi vezani za takav tip 3D-pisača relativno su visoki te je izbor materijala koji se mogu upotrebljavati relativno ograničen.^{17,18}

Od materijala koji se najčešće upotrebljavaju oko 90 % primjene otpada na poliamid, posebice PA12. Uz PA12 upotrebljavaju se još PA11 i poli(eter-eterketon) (PEEK), dok se ostali polimerni materijali (polipropilen, polistiren, polikaprolakton i polikarbonati) koji imaju primjenu u SLS-u u literaturi rijetko pojavljuju. Polimerni kompoziti s PA12 sve se više istražuju da bi se uglavnom proizveli materijali s ojačanom strukturom tj. da bi se povećala čvrstoća i žilavost PA12 te da bi se sam poliamid funkcionalizirao. Tako su Bai i sur.¹⁹ u svojem radu opisali postupak pripreme praškastog kompozitnog materijala na osnovi PA12 na čije su čestice nanosene ugljikove nanocijevi (engl. *carbon nanotubes*, CNT) u masenom udjelu od 0,1 % u skladu s patentiranom metodom nanošenja.²⁰ Rezultati tog istraživanja pokazali su da je pripremljeni kompozit u usporedbi s čistim PA12 imao 6 % veću vlačnu čvrstoću, gotovo 11 % veću savojnu čvrstoću, dok je udarna žilavost porasla za čak 124 % uz povećanje Youngova modula od 54 % i gotovo identičnu vrijednost prekidnog istezanja. Bai i sur.²¹ pripremili su i kompozit na osnovi polilaktida (PLA) u koji su dodali nanočestice gline. Taj kompozit pokazao je porast Youngova modula do 41 % u usporedbi s čistim PLA. Rezultati ispitivanja pokazali su i važnost optimiranja procesnih parametara prilikom primjene SLS-a, posebice snage i brzine lasera te radne temperature. Naime, autori su promjenom procesnih parametara ostvarili povećanje Youngova modula od svega 3 % do čak 41 %, što nedvojbeno potvrđuje izniman doprinos postavki 3D-ispisa svojstvima konačnog proizvoda.

Yuan i sur.²² su procesom selektivnog laserskog sinteriranja proizveli membrane na osnovi PA12 koje se mogu upotrebljavati za separaciju ulja i vode te nemješljivih organskih otopina. 3D-ispisane membrane pokazale su visoku kemijsku i mehaničku stabilnost te hidrofobna, oleofilna i oleofobna svojstva (potvrđena mjerenjem kontaktnog kuta). Autori su za polazni materijal odabrali komercijalni PA12 koji su modificirali u predtretmanu pomoću čađe i *n*-heksana. Svaka membrana bila je načinjena od samo jednog sloja modificiranog PA12. Hidrofobna svojstva izrađenih membrana očuvana su (kontaktni kut s vodom oko 140°) čak i nakon izlaganja ultrazvuku (30 min), držanja u vodi (7 dana) te abraziji brusnim papirom u 10 ciklusa, što potvrđuje početnu hipotezu autora da se čađa sintetirala zajedno s poliamidnim prahom. Tako pripremljene 3D-ispisane membrane pokazale su iskorištenje separacije od preko 99 %. Lahtinen i sur.²³ upotrijebili su SLS za proizvodnju polimernih monolitnih katalizatora na osnovi polipropilena (PP). Da bi se osigurala katalitička aktivnost monolita, u praškasti PP dodana je mješavina paladija i silike (10 mas% Pd). Nakon optimiranja parametara 3D-ispisa (snage lasera, brzine 3D-ispisa, debljine sloja materijala i radne temperature) osigurana je reprezentativnost proizvodnog procesa te izrada monolita optimalne geometrije i poroznosti. S obzirom na to da je kao katalitički aktivna komponenta odabran vrlo skup materijal (Pd), autori su proveli test izluživanja (engl. *leaching test*) kojim je potvrđeno da je katalizator čvrsto vezan za strukturu nosača. Tako izrađeni katalizatori uspješno su upotrebljavani za provedbu reakcije hidrogenacije stirena, cikloheksana i fenilacetilena u kotlastom reaktoru.

4. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF) u hrvatskoj literaturi poznata i kao taložno očvršćivanje ili u engleskoj kao *fused deposition modelling*, FDM, jedna je od najčešće primjenjivanih i najpoznatijih tehnologija aditivne proizvodnje. Princip rada te tehnologije temelji se na zagrijavanju plastomernog materijala u obliku filameta (niti) u glavi pisača, pri čemu dolazi do njegova omekšavanja nakon čega se ekstrudira kroz dizu 3D-pisača na radnu podlogu sloj po sloj do završetka izrade proizvoda. Debljina komercijalnih filamenata uglavnom je 1,75 mm, no na tržištu postoje i drugi promjeri od 1 mm do 3 mm. Da bi se pospješilo hlađenje materijala koji izlazi iz dize, 3D-pisači u kojima se primjenjuje ta tehnologija u pravilu imaju ugrađen jedan ili više ventilatora da bi se osiguralo optimalno hlađenje i spajanje slojeva polimernog ili kompozitnog materijala. Ta tehnologija nastala je krajem 80-ih godina prošlog stoljeća i vrlo ju je brzo patentirao proizvođač Stratasys Ltd pod nazivom *fused deposition modelling*, zbog čega se taj naziv u literaturi zadržao sve do danas.^{24,25} Iako najčešće upotrebljavane konfiguracije ovog tipa 3D-pisača imaju jednu dizu, često se upotrebljavaju izvedbe s više diza, što omogućuje izradu proizvoda od više kompatibilnih materijala, no naglasak se stavlja i na upotrebu vodotopljivog materijala koji služi kao potporna struktura, npr. poli(vinil-alkohola) (PVAL), što znatno olakšava naknadnu obradu proizvoda.²⁶ Glavne prednosti te tehnologije su iznimna fleksibilnost i dostupnost velikog

broja polimernih i kompozitnih materijala, jednostavan rad, relativno niska cijena uređaja i materijala u usporedbi s ostalim tehnologijama aditivne proizvodnje te relativno velika brzina izrade proizvoda. Idealna je za izradu jednostavnijih modela i prototipova, no treba uzeti u obzir da u usporedbi s većinom drugih tehnologija aditivne proizvodnje, primjerice stereolitografijom ili višezlaznom fuzijom materijala, koje pružaju mogućnost izrade vrlo kompleksnih modela uz vrlo visoku kvalitetu, u pravilu ima nešto manju kvalitetu izrade i veću relativnu hrapavost površine. Treba naglasiti da je, iako se ta tehnologija smatra jednom od najjednostavnijih za upotrebu u praksi, od velike važnosti optimirati procesne parametre s obzirom na odabrani materijal i stupanj složenosti modela koji se želi izraditi. Tako, uz odabir pogodnog materijala, treba definirati temperaturu dize koja u pravilu treba biti nekoliko stupnjeva viša od temperature staklastog prijelaza polimernog materijala, što se može pokazati kao nešto složeniji proces u slučaju upotrebe polimernih kompozita i materijala koji nisu komercijalni te temperaturu radne podloge da bi se spriječio odvajanje modela od podloge 3D-pisača. Uz to, valja podesiti i željenu debljinu sloja kojom će se model 3D-ispisati, brzinu ispisa i hlađenje tj. brzinu ventilatora (engl. *fan speed*) da bi se osigurao reprezentativan proizvodni proces. Na koncu, treba obratiti pažnju i na orijentaciju modela koji se izrađuje te na unutarnju popunjenost strukture (engl. *infill*) i građu potporne strukture (engl. *support*) koja je gotovo neizbježna prilikom 3D-ispisa složenijih modela da ne bi došlo do vitoperenja dijelova proizvoda.^{17,25,27}

Izbor materijala koji se upotrebljavaju u procesima proizvodnje rastaljenim filamentom iznimno je širok. Najčešće upotrebljavani polimerni materijali su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polilaktid (PLA), polikarbonat (PC), polipropilen (PP), poliamid (PA), poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG), polikaprolakton (PCL), polistiren (PS), poli(metil-metakrilat) (PMMA) i polietilen (PE),²⁸ no sve se češće koristi i mogućnost upotrebe brojnih kompozita koji osim ostalog pružaju priliku da se izrade proizvodi od metala i keramike.²⁹ Osim uporabe različitih materijala, pokazano je da im se raznim procesima mogu modificirati površinska svojstva. *Lovinčić Milovanović i sur.*³⁰ su površinu jetkali induktivno spregnutom plazmom i na taj način modificirali različita površinska svojstva 3D-ispisanih površina. *Liu i sur.*³¹ su u radu ispitali mehanička svojstva kompozitnih filamenata na osnovi PLA kojima su dodani drvo, keramika, bakar, aluminij te ugljikova vlakna. Iako različita punila utječu na mehanička svojstva, autori su pokazali da i orijentacija ispisanih epruveta za vlačni test znatno utječe na izmjerena mehanička svojstva. Takvi rezultati nisu neuobičajeni te se mogu objasniti smjerom polaganja slojeva materijala tijekom 3D-ispisa, pa kod tih procesa treba obratiti posebnu pozornost na orijentaciju proizvoda prilikom njegove izrade.³² *Bettini i sur.* su u radu³³ također upotrebljavali komercijalni PLA kao polimernu matricu, no kao punilo su upotrebljavali aramidna vlakna tj. Kevlar. Da bi osigurali reprezentativan 3D-ispis uzoraka, autori su morali optimirati parametre (brzinu ispisa, debljinu sloja te temperaturu dize) u usporedbi s čistim PLA. Rezultati vlačnog testa pokazali su izniman porast vrijednosti vlačne čvrstoće od 34 MPa dobiven za čisti PLA do čak 203 MPa dobivenih za kompozit s Kevlarom. Vrijednost Youngova

modula porasla je za gotovo 200 % u smjeru aramidnih vlakana, no valja spomenuti i da je vrijednost modula pala za nešto više od 50 % u smjeru okomitom na smjer pružanja aramidnih vlakana. *Nabipour i sur.*³⁴ su proizveli kompozitni filament na osnovi PE uz dodatak bakra u obliku praha koji su dodavali u masenom udjelu od 25 %, 50 % i 75 %. Glavna motivacija autorima bila je proizvesti električki vodljiv polimerni kompozit. To istraživanje prikazuje složenost procesa optimiranja parametara 3D-ispisa, jer su autori imali znatnih poteškoća u proizvodnom procesu. Tek nakon opsežno provedenog optimiranja parametara 3D-ispisa, što je uključivalo eliminaciju vitoperenja, nepoželjnog skupljanja materijala, nedovoljnu adheziju tj. prijanjanje baze modela na radnu podlogu, određena je optimalna brzina 3D-ispisa (20 mm/min) te promjer dize 3D-pisača (1 mm) kojima su postignuti zadovoljavajući rezultati.

Proizvodnja rastaljenim filamentom zbog svoje fleksibilnosti ima široku primjenu u području kemijskog inženjerstva. *Lederle i sur.* u svojem su radu³⁵ prezentirali primjenu te tehnologije za proizvodnju hermetičkih reaktora u kombinaciji s 3D-ispisanim kivetama uporabom ABS filameta. Autori su uspješno primijenili 3D-ispisano laboratorijsko posuđe za provođenje raznih kemijskih reakcija redukcije, oksidacije i polimerizacije. Praćenje tijeka reakcija, kao i analiza produkata, provedeno je primjenom UV/VIS spektroskopije, IC spektroskopije te NMR spektroskopije. Laboratorijsko posuđe može se izraditi i od drugih polimernih materijala. Tako su *Penny i Hilton* u radu³⁶ istražili mogućnost izrade kemijskih reaktora na osnovi PP-a koji su pogodni za upotrebu u fotokemijskim reakcijama. PP je i inače poznat kao jedan od najčešće upotrebljivanih polimernih materijala u području kemije i kemijskog inženjerstva zbog svoje izrazite kemijske stabilnosti i inertnosti te mehaničkih svojstava. Nakon standardnog postupka optimiranja reakcijskih uvjeta i dizajna kanala mikroreaktora autori su uspješno primijenili 3D-ispisane mikroreaktore za provođenje reakcije brominacije metil hidrocinaмата uz uporabu Kessilovih svjetiljki kao izvora UV zračenja uz konverziju od > 95 % (uz rezijsko vrijeme od svega 30 – 40 s). *Marković i sur.* su pripremili kompozitne materijale s TiO₂, te na taj način osigurali da je sam gradivni materijal od kojih su dijelovi reaktora izrađeni foto reaktivan.^{37–39} *Bishop i sur.*⁴⁰ upotrebljavali su FFF u području izrade mikrofluidnih uređaja i njihovu primjenu u proizvodnji kemijskih senzora. Autori su za proizvodnju mikroreaktora s kanalima kvadratnog poprečnog presjeka dimenzija 800 × 800 μm ukupnog volumena 92 μl upotrebljavali poli(etilen-tereftalat) (PET) i ABS filamente. Izrađene mikroreaktore upotrijebili su za pripremu nanočestica u formi bojila *Prussian blue*. Čestice bojila imobilizirali su i na Au elektrode da bi ampermetrom mogli pratiti razinu H₂O₂ u reakciji elektrokatalitičke redukcije.

5. Oblikovanje ekstrudiranjem peleta

Oblikovanje ekstrudiranjem peleta (engl. *pellet extrusion modeling*, PEM) ponekad se naziva i Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom (engl. *Arburg plastic freeforming*, APF) te spada u novije tehnologije aditivne proizvodnje. Pojavilo se na tržištu 2013. godine od istoimenog njemačkog

kog proizvođača. Proces se zasniva na sličnom principu kao FFF, no za razliku od materijala u obliku filameta, PEM upotrebljava materijale u obliku peleta koje se tale te 3D-ispisuju na radnu podlogu kontroliranim ispuštanjem kroz dizu u obliku kapljica. Ispuštanje kapljica materijala kroz dizu kontrolira se pomoću ugrađenog piezoelektričnog senzora visoke frekvencije koji omogućava ispuštanje oko 200 kapljica u sekundi.⁴¹ Glavni parametri proizvodnog procesa koji se mogu optimirati s obzirom na materijale i namjenu su promjer i temperatura dize, omjer proporcija kapljica materijala koji se upotrebljava (engl. *droplet aspect ratio*, DAR), temperatura radne podloge i same komore te debljina sloja kojom se materijal 3D-ispisuje na podlogu. Omjer proporcija kapljica materijala računa se kao omjer nominalne širine kapljica i visine sloja koji se 3D-ispisuje te se mora definirati prije početka proizvodnog procesa. Prednosti i nedostaci tih procesa slični su onima prilikom primjene proizvodnje rastaljenim filamentom. Međusobnom usporedbom tih procesa ipak su vidljivije određene razlike. PEM ima nešto veću rezoluciju, tj. mogućnost 3D-ispisa finih detalja proizvoda te kvalitetnije popunjavanje prostora između tankih stijenki. To je omogućeno samim principom proizvodnog postupka, jer je upotrebom kapljica malih dimenzija mnogo lakše proizvesti fine detalje na proizvodu.⁴¹⁻⁴³ Određena prednost PEM procesa može se primijetiti i u proizvodnji kompozitnih materijala jer za razliku od FFF procesa, gdje se kompozitni filamenti najčešće proizvode u ekstruderima nakon kojih se proizvedeni filamenti uvode u 3D-pisač, za PEM se može reći da preskače taj korak i omogućava miješanje polimernog materijala i punila uz istodobni 3D-ispis proizvoda. Treba naglasiti da upravo ta činjenica potencijalno može biti i nedostatak ako se ne optimira postupak umješavanja materijala, posebice prilikom izrade kompozitnih materijala od polimerne matrice i punila koje nije polimerni materijal. *Gartner i sur.*⁴⁴ su proveli istraživanje u kojem su se bavili upravo tim problemom. Da bi pratili kvalitetu umješavanja materijala (ABS i PP), upotrebljavali su fluorescentni traser. Nakon završetka izrade testnog modela proizvod su osvijetlili infracrvenim svjetlom te ga snimili i obradili snimke pomoću računalnog programa, čime je dobiven podatak o homogenosti raspodjele čestica trasera, koji se može dovesti u izravnu korelaciju s raspodjelom ABS-a i PP-a u proizvodu. Usporedbom PEM i FFF procesa s ekonomske točke gledišta, znatan nedostatak PEM procesa su mnogo veći investicijski troškovi 3D-pisača (od nekoliko desetaka do čak nekoliko stotina puta). FFF se pokazao znatno robusnijim u pogledu znatno manje potrebe za potpornom strukturom, što olakšava naknadnu obradu proizvoda.⁴² *Mele i sur.*⁴³ proveli su istraživanje u kojem su proučavali utjecaj procesnih parametara na dimenzijsku točnost i gustoću 3D-ispisanih uzoraka na osnovi polikarbonata. Rezultati su pokazali da najznačajniji utjecaj imaju oblik kapljica, tj. njihov omjer proporcija, temperatura komore i orijentacija modela. Dimenzijska točnost izrađenog proizvoda ponajviše je bila uvjetovana stupnjem skupljanja materijala. Niže vrijednosti omjera proporcija kapljica rezultirale su boljim preklapanjem materijala, čime je dobivena veća gustoća proizvoda, no primijećen je i nešto veći stupanj skupljanja materijala, što potvrđuje činjenicu da je prije početka proizvodnog procesa potrebno provesti optimiranje procesnih parametara da bi se osigurala izrada proizvoda zadovoljavajuće kvalitete.

Za izradu proizvoda PEM-om može se odabrati gotovo bilo koji polimerni materijal koji se upotrebljava i u FFF-u, kao i njihove polimerne mješavine te razni kompozitni materijali.⁴³ *Engler i sur.*⁴⁵ pripremili su kompozitni materijal na osnovi PLA kojem su dodani razni maseni udjeli (0 – 10 mas %) nanocijevi minerala halozita (engl. *halloysite nanotubes*, HNT), koji spada u skupinu kaolinita, u svrhu povećanja stupnja biorazgradivosti. Povećanje mase-nog udjela HNT-a uzrokovalo je porast viskoznosti materijala, dok se upotrebom više od 5 mas % HNT-a počeo pojavljivati problem sa začepeljivanjem dize. Autori su ispitali i utjecaj orijentacije modela na mehanička svojstva testnih epruveta upotrijebljenih u vlačnom testu, pri čemu se pokazalo da je i taj parametar važan, posebice usporedbom vrijednosti Youngova modula, gdje su primijećene relativne razlike i do 600 %, kao i vrijednosti naprezanja u točki loma, gdje su razlike do oko 150 %. PEM procese može se primijeniti i za izradu polimerno-metalnih kompozitnih proizvoda. *Spiller i Fleischer*⁴⁶ u svojem su istraživanju upotrebljavali prah karbonilnog željeza (engl. *carbonyl iron powder*, CIP) koji su umiješali u polietilen (PE) u masenom omjeru CIP : PE = 60 : 40. 3D-ispisane uzorke naknadno su obradili u dva glavna koraka. U prvom koraku je provedena kemijska obrada u *n*-heksanu (engl. *chemical debinding*), a potom i toplinska obrada (engl. *thermal debinding*) te sinteriranje na temperaturi od 1285 °C u atmosferi H₂ i Ar. Karakterizacija uzoraka pokazala je da su mehanička svojstva i dimenzijska stabilnost, u vidu skupljanja materijala, vrlo slične uzorcima proizvedenim procesom injekcijskog prešanja metala (engl. *metal injection moulding*), stoga su potvrdili početnu hipotezu da se proces PEM može uspješno primjenjivati i za izradu metalnih proizvoda.

PEM procesi su primjenu našli u inženjerskim područjima. Tako su *Fateri i sur.*⁴⁷ primijenili taj proces da bi proizveli cijevi na osnovi plastomernog poliuretana (TPU) koje su uspješno upotrijebili za dovod kapljevine u peristaltičku pumpu. Optimiranjem procesnih parametara dobivene su optimalne vrijednosti temperature komore 3D-pisača, brzina dovođenja materijala u ekstruder (engl. *feed rate*), brzina 3D-ispisa izražena kao brzina ekstruzije i omjer proporcija kapljica. Nakon karakterizacije osnovnih mehaničkih svojstava proizvedenih cijevi, provedeno je i ispitivanje zamora materijala pri tlaku od 3 bar. Rezultati ispitivanja pokazali su izvrsna uporabna svojstva na temelju kojih su autori zaključili da ne postoji prepreka njihovoj uporabi u realnim sustavima. *Hirsch i sur.*⁴⁸ primijenili su Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom da bi proizveli porozne polimerne strukture na osnovi PP-a pogodne za primjenu u filtraciji. Izrađene su strukture u obliku membrana uz uporabu različitih debljina slojeva materijala (0,16 – 0,19 mm). Mjerenja dimenzija pora pokazala su da se primjenom veće debljine sloja dobivaju pore većih dimenzija, tj. širine i duljine. Izrađene porozne strukture mogle bi poslužiti kao monolitni nosači katalizatora u reakcijskom inženjerstvu, posebno s obzirom na kemijsku stabilnost PP-a, jednog od najčešće upotrebljivanih polimera u kemijskom inženjerstvu. PEM se može upotrebljavati i u području izrade sitne elektroničke laboratorijske opreme. *Morais i sur.*⁴⁹ u svojem su radu istražili mogućnost primjene PEM-a u izradi kompozitnog materijala na osnovi ABS-a i PC-a kojima su dodane ugljikove nanocijevi da bi postali elektrovodljivi. Izrađeni slojevi vodljivog kompozita bili su

debljine svega 200 μm te su pružali relativno nizak električni otpor. Pripremljeni kompozit uspješno su upotrijebili u proizvodnji razne sitne elektroničke i senzorske opreme.

6. Mlazno izbacivanje materijala

Mlazno izbacivanje materijala (engl. *material jetting*, MJ) je tehnologija aditivne proizvodnje koja radi na principu izbacivanja sitnih kapljica polimernog ili kompozitnog materijala kroz sustav mlaznica (najčešće nekoliko stotina mlaznica, no može ih biti i preko tisuću) na radnu podlogu gdje očvršćuju izlaganjem UV svjetlu sloj po sloj sve do završetka izrade proizvoda. Ta se tehnologija naziva i *inkjet* ispis (engl. *inkjet printing*), jer je po principu rada slična radu 2D tintnih pisača. Uobičajeno je da mlaznice nanose više vrsti materijala na radnu podlogu 3D-pisača, od kojih je, uz materijal od kojeg se izrađuje željeni proizvod, prisutan i materijal od kojeg se izrađuje potporna struktura. Prisutnost velikog broja mlaznica omogućava i proizvodnju modela u različitim bojama, što je često vrlo atraktivno krajnjim potrošačima. Glavne prednosti pri primjeni te tehnologije iznimna su kvaliteta površine proizvoda, relativno velika brzina 3D-ispisa, mogućnost upotrebe više materijala, visoka dimenzijska točnost (do svega desetak mikrometara) i preciznost izrade, što osigurava reprezentativnost mehaničkih i uporabnih svojstava. Nedostatci te tehnologije odnose se na visoku cijenu uređaja i materijala koji se upotrebljavaju, ograničen izbor materijala, relativnu složenost postupka pripreme za 3D-ispis, što se odnosi na iznimnu važnost kvalitetno odrađenog optimiranja procesnih parametara. Neki od glavnih parametara na koje treba obratiti pozornost su pozicioniranje i orijentacija modela na radnoj podlozi 3D-pisača, što je povezano s kompleksnošću samog proizvodnog procesa kad se u obzir uzme činjenica da se proizvodi izrađuju od vrlo velikog broja sitnih kapljica materijala koje moraju kontrolirano padati na radnu podlogu i brzo očvršnuti pod UV svjetlom. Zbog te je kompleksnosti izbor materijala vrlo ograničen i postoji mali broj radova u kojima je uspješno formuliran novi materijal, već se u pravilu upotrebljavaju komercijalno dostupni materijali.^{25,50,51} Hume i Rosen⁵² su objavili rezultate iscrpne analize procesa mlaznog izbacivanja materijala na temelju koje su predložili računalnu metodu pomoću koje je moguće izraditi simulaciju proizvodnog postupka i tako predvidjeti koji bi parametri bili optimalni za određeni proizvod i odabrani materijal u području izrade mikroreaktora, membrana i mikroelektroničkih dijelova.

Materijali koji se rabe u tim procesima spadaju u kapljevite fotoosjetljive materijale koji očvršćuju prilikom izlaganja UV svjetlu. Najčešće upotrebljavani materijali spadaju u skupinu plastomera i elastomera, no određeni proizvođači uložili su velika sredstva u razvoj materijala na osnovi metala i keramike. Za gotovo sve komercijalno dostupne 3D-pisače koji rade na principu mlaznog izbacivanja materijala na tržištu su dostupni i pripadajući komercijalni kapljeviti materijali koji se razlikuju od proizvođača do proizvođača te im je sastav zaštićen.^{25,53} McCoul i sur.⁵⁴ su, primjerice, u svojem radu 3D-ispisivali uzorke na osnovi silikona, no u svojem radu ne navode kako su točno pripremili otopinu pogodnu za uporabu u 3D-ispisu. Istraživanje su proveli u svrhu razvoja materijala koji bi se mogao upotrebljavati

u proizvodnji aktuatora načinjenih od dielektričnih elastomera (engl. *dielectric elastomer actuators*, DEA) koji prevode električnu energiju u mehanički rad. Građa DEA nalikuje sendviču, jer se vodljive elektrode nalaze između dvaju slojeva izolacijskog materijala, u ovom slučaju silikona. Usporedbom DEA koji su izrađeni konvencionalnim postupkom i mlaznim izbacivanjem materijala zaključeno je da 3D-ispisani DEA ima uporabna svojstva koja su gotovo jednaka komercijalnom primjerku. Procesom mlaznog izbacivanja materijala mogu se 3D-ispisati i biokompatibilni materijali. Kao primjer se može uzeti istraživanje He i sur.⁵⁵ u kojem su 3D-ispisani uzorci na osnovi modificiranog polikaprolaktona. Otopina kojom su uzorci izrađeni dobivena je miješanjem polikaprolakton dimetakrilata i poli(etilen-glikol) diakrilata u masenom omjeru 70 : 30. 3D-ispis je proveden u atmosferi dušika, jer su tako izrađeni uzorci pokazali približno 50 % veću tvrdoću u usporedbi s 3D-ispisom u normalnoj atmosferi. Biokompatibilnost uzoraka potvrđena je provođenjem *in vitro* testa citotoksičnosti.

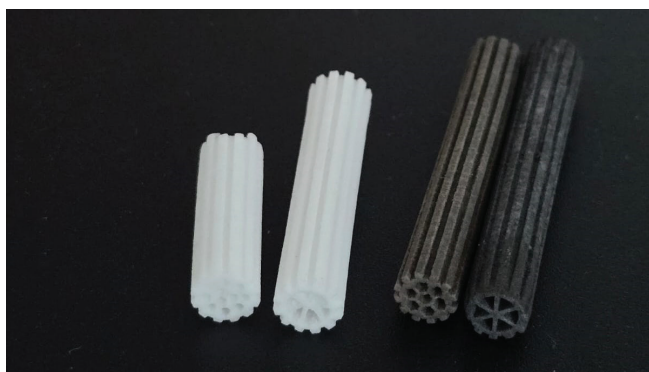
Mlazno izbacivanje materijala je našlo primjenu u području izrade mikroreaktora i mikrofluidne laboratorijske opreme (engl. *microfluidic devices*). U radu Castiaux i sur.⁵⁶ uspješno su proizvedeni mikroreaktori s pravokutnim poprečnim presjekom kanala različitih dimenzija (od $0,6 \times 1,5$ cm do 125×54 μm) upotrebom komercijalno dostupnih materijala. S obzirom na činjenicu da bi izrada potporne strukture mogla uzrokovati djelomično ili potpuno blokiranje kanala, autori su predstavili dva načina pomoću kojih su uspješno 3D-ispisali mikroreaktore bez njezine uporabe. U prvom pristupu autori su djelomično izradili mikroreaktor te kanale napunili otopinom glicerola i *i*-propanola. 3D-ispis je zatim nastavljen, a nakon završetka proizvodnog procesa otopina je uklonjena. Mikroreaktor je potom izložen UV svjetlu da bi gradivni materijal dodatno očvrstnuo. U drugom postupku kanale su prekrili slojem komercijalnog materijala Tango+, koji je zaštitio kanale od blokiranja te omogućio lakše spajanje s konektorima i cjevčicama kroz koje protječu kapljeviti reaktanti. Izrađeni mikroreaktori uspješno su upotrebljavani za praćenje razine adenozin trifosfata koji se otpuštao iz eritrocita u uzorku ljudske krvi. Jabari i sur. su u radu⁵⁷ pripremili otopinu koja se sastojala od visokog udjela grafena u silikonu. Glavna motivacija autorima bila je ispitati mogućnost 3D-ispisa te otopine u obliku tankih slojeva, tj. filmova u svrhu izrade nosive elektronike i biosenzora. Autori su pripremili otopine u masenom omjeru grafena i silikona 30 : 70, 70 : 30 i 90 : 10. Odrađene karakterizacije pokazale su da filmovi izrađeni od otopine s 90 mas % grafena pružaju najmanji otpor protjecanju električne struje, što je velika prednost, no filmovi izrađeni od otopine sa 70 mas % grafena imali su znatno manju površinsku hrapavost i bili su fleksibilniji, te im je zbog tih boljih uporabnih svojstava i dana prednost.

7. Stereolitografija

Stereolitografija (engl. *stereolithography*, SLA) spada u procese fotopolimerizacije u posudi, tj. aditivne proizvodnje kojima se proizvodni postupak temelji na fotopolimerizaciji kapljeviti smola pomoću svjetla. Ta tehnologija razvijena je još 1981. godine, no njezina komercijalizacija kreće tek potkraj 80-ih godina prošlog stoljeća od proizvođača

3D Systems. Tijekom tog procesa proizvodi se izrađuju izlaganjem fotoosjetljive smole laseru pri čemu dolazi do kontroliranog očvršćivanja (engl. *curing*) materijala sloj po sloj.^{58,59} Visoka rezolucija takvih 3D-pisača jedna je od njihovih najvećih prednosti, jer omogućuju izradu proizvoda s vrlo finim detaljima, u pravilu od svega desetak do nekoliko stotina mikrometara. Glavne parametre SLA procesa možemo podijeliti na parametre koji se odnose na laser kojim se smola očvršćuje, to su snaga i brzina lasera, samu smolu, tj. kemijski sastav smole i viskoznost, postavke 3D-ispisa, tj. brzinu 3D-ispisa, orijentaciju proizvoda koji se izrađuje te debljinu sloja. Osim samog procesa 3D-ispisa važna je i naknadna obrada (engl. *postcuring*) gdje su glavne postavke snaga svjetiljki (najčešće LED) te trajanje samog izlaganja proizvoda svjetlu.^{59,60} Dvije su osnovne izvedbe 3D-pisača koje rade na principu stereolitografije, tzv. *bottom-up* i *top-down* izvedba. Kod *bottom-up* izvedbe radna podloga (engl. *build platform*) se uranja u kadicu sa smolom nakon čega laser očvršćuje jedan sloj proizvoda. Zatim se sa svakim novim slojem proizvoda radna podloga spušta sve dublje u kadicu. Da bi se osigurala kvalitetna adhezija slojeva proizvoda, nužno je osigurati da dubina umrežavanja lasera bude malo veća od odabrane debljine sloja. Nakon završetka 3D-ispisa čitav proizvod je uronjen u kadicu sa smolom nakon čega se on uklanja iz nje i odvoji od radne podloge. Naknadna obrada proizvoda uključuje uklanjanje neočvrstnute smole s površine proizvoda u kupki izopropanola, nakon čega se mehanički ukloni potporna struktura te se proizvod dodatno očvrstne u komori za naknadnu obradu. Prilikom primjene *top-down* izvedbe radna podloga se nalazi iznad kadiće sa smolom, a proizvod se izrađuje tako da se radna podloga spušta u kadicu nakon čega laser očvrstne jedan sloj smole. Sljedeće tome, radna podloga se ponovno podiže iz kadiće, 3D-pisač homogenizira smolu pomoću ugrađenog miješala te se radna podloga ponovno spušta u kadicu da bi se na prethodni sloj povezao sljedeći sloj proizvoda. Taj proces se ponavlja sve do završetka proizvodnog procesa uz naglasak da se postupak naknadne obrade proizvoda provodi na isti način kao u *bottom-up* izvedbi.⁶¹

Kad se govori o materijalima koji se upotrebljavaju prilikom primjene SLA procesa, uglavnom se rabe smole na osnovi akrilatnih monomera i oligomera te epoksida koji umrežuju pod svjetlom uz pomoć fotoinicijatora. Fotoosjetljive smole se u pravilu sastoje od polimernih prekursora, fotoinicijatora i UV apsorbera, aditiva, a mogu sadržavati i razna punila. Kao jedan od najčešće upotrebljivanih fotoinicijatora rabi se difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksid, poznatiji pod kraticom TPO, no u današnje se vrijeme pokušavaju naći ekološki prihvatljivije alternative zbog njegove toksičnosti.⁶² Svrha UV apsorbera je sprječavanje nepoželjnog umrežavanja materijala reduciranjem prodiranja UV svjetla u masu smole u blizini putanje lasera. Aditivi se uglavnom dodaju u smole da bi se smanjio nepoželjan utjecaj sedimentacije i aglomeracije čestica smole te postigla optimalna viskoznost, posebno kad se radi o kompozitnim smolama koje sadržavaju i keramičku ili metalnu fazu, pri čemu se kao primjer mogu navesti oligomerni surfaktanti i oleinska kiselina. Kao aditivi se rabe i razni antioksidansi te stabilizatori da bi se produljio vijek trajanja smole uz zadržavanje reprezentativnih fizikalno-kemijskih svojstava.^{63,64} Dodatak punila omogućuje izradu metalnih⁶⁵ i keramičkih proizvoda (slika 3).⁶⁶

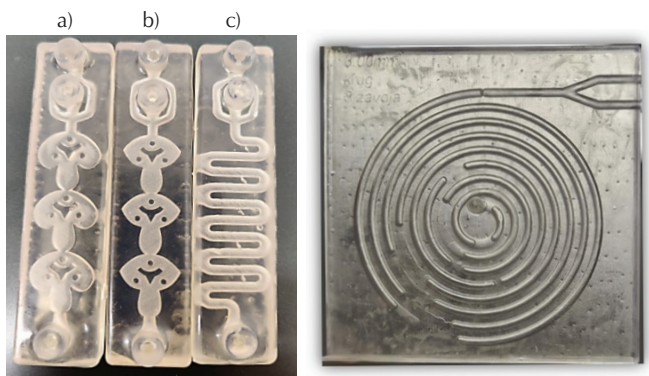


Slika 3 – Stereolitografijom 3D-ispisani keramički monoliti, bez nanesenog katalitičkog sloja (lijevo) i s nanesenim katalitičkim slojem (desno)

Fig. 3 – Ceramic monoliths 3D-printed using stereolithography, without a catalytic layer applied (left), and with a catalytic layer applied (right)

Valja naglasiti da se postupak pripreme modela za 3D-ispis upotrebom takvih smola mora optimirati da bi se osigurala zadovoljavajuća mehanička stabilnost i uporabna svojstva proizvoda, budući da je postupak naknadne obrade znatno složeniji te u pravilu uključuje naknadnu kemijsku (engl. *debinding*) i toplinsku (engl. *sintering* ili *firing*) obradu bez potrebe za naknadnim umrežavanjem u UV komori.^{63,64}

Stereolitografija je našla široku primjenu u području kemijskog inženjerstva, gdje se rabi za izradu razne laboratorijske opreme, posebno mikrofluidnih uređaja te ju se smatra jednim od procesa aditivne proizvodnje s najvećim potencijalom (slika 4).⁶⁷⁻⁷¹



Slika 4 – Stereolitografijom 3D-ispisani mikroskopski uređaji sa statičkim miješalicama (lijevo) i separator (desno)

Fig. 4 – Microreactors with static mixers (left) and separator (right) 3D-printed using stereolithography

Zahvaljujući velikoj točnosti i preciznosti omogućava pouzdanu izradu mikroskopskih uređaja u kojima kanali mogu biti promjera od svega nekoliko desetaka mikrometara na relativno jednostavan i financijski prihvatljiv način. Ono što svakako treba napomenuti kao veliku prednost SLA jest transparentnost upotrebljivanih smola, a to uvelike olak-

šava praćenje tijeka reakcije, ne samo pomoću instrumentacije već i vizualno. SLA ima svojih ograničenja, a najveći je ograničen izbor materijala osobito u usporedbi s, primjerice, proizvodnjom rastaljenim filamentom.⁷² *Riche i sur.*⁷³ su primjenom te tehnologije uspješno izradili mikrofluidni generator kapljica, načinjen od komercijalne fotoosjetljive smole, koji su uspješno upotrijebili za sintezu nanočestica platine. Upotrebom laboratorijske opreme u koju su ugradili 3D-ispisani generator kapljica dobiven je oko 60 % veći prinos nanočestica platine u usporedbi s analognim procesom sinteze u kotlastom reaktoru. *Zhang i sur.*⁷⁴ su proizveli fotokemijski mikroreaktor s fluoresciraćom kapljevnom (engl. *fluorescent fluid photochemical microreactor*, FFPM) koji su upotrijebili za provođenje fotokemijske reakcije cikloadicije 9,10-difenilantracena (DPA) na endoperoxid, uz upotrebu metilnog modrila kao fotokatalizatora. Mikroreaktor se sastojao od kanala u kojima se nalazila fluoresciraća kapljevina te kanala kroz koji je protjecala mješavina reaktanata i fotokatalizatora. Autori su na taj način prikazali ne samo učinkovit način provođenja takvog tipa reakcije, gdje je dobivena konverzija od oko 70 % uz vrijeme zadržavanja od otprilike 1 min, već i fleksibilnost stereolitografije koja može odgovoriti i na ovakve izazove u pogledu izrade fine laboratorijske opreme.

8. Digitalna obrada svjetlom

Digitalna obrada svjetlom (engl. *digital light processing*, DLP), kao i stereolitografija, spada u procese fotopolimerizacije u posudi. Suštinska razlika između DLP i SLA nalazi se u izvoru svjetla, gdje za razliku od SLA smolu ne očvršćuje laser, već projektor. Sam princip rada gotovo je identičan SLA tehnologiji. Projektor se sastoji od velikog broja mikrozrcala koja mogu mijenjati nagib neovisno jedno o drugom, što omogućuje postizanje visoke rezolucije i izradu proizvoda s vrlo finim detaljima (nekoliko desetaka mikrometara). Na taj se način očvršćuje čitav presjek željenog proizvoda odjednom, za razliku od SLA gdje laser selektivno očvršćuje smolu duž svoje putanje po radnoj podlozi ili prethodno očvrstnutom sloju. Kad se usporede ta dva procesa, glavne prednosti DLP-a su nešto niža cijena i veća brzina 3D-ispisa, dok se kao glavni nedostatak u literaturi najčešće navodi nešto niža rezolucija, što rezultira ograničenom mogućnošću izrade proizvoda većih dimenzija uslijed otežane izrade finih detalja na proizvodu.⁶³

Izbor materijala koji se upotrebljavaju za DLP praktički je identičan onome kod SLA. Dakle, mahom se radi o fotoosjetljivim smolama na osnovi akrilata i epoksida. Brojni autori su uspješno pripremili i razne kompozitne smole koje se mogu primijeniti za 3D-ispis proizvoda. Tako su, primjerice, *Lantean i sur.*⁷⁵ pripremili te ispitali mehanička i toplinska svojstva kompozita dobivenih miješanjem smola na osnovi akrilata i epoksida u različitim omjerima. Autori zaključuju da dodatak epoksidne faze smanjuje skupljanje modela nakon 3D-ispisa, no ispitivanje mehaničkih svojstava pokazalo je da dodatkom više od 25 mol. % epoksidne faze 3D-ispisani modeli postaju znatno krutiji i samim time skloniji pucanju u usporedbi s čistom akrilatnom fazom. Autori su u mješavinu akrilatne i epoksidne smole (75 mol. % akrilatne i 25 mol. % epoksidne faze) dodali 5 – 10 mol. % glicidil metakrilata (GMA) koji u svojoj struk-

turi sadrži akrilatnu i epoksidnu skupinu u funkciji kompatibilizatora. Dodatak svega 5 – 7 mol. % GMA znatno je povećao udarnu žilavost materijala i smanjio njegovu krutost. *Mu i sur.*⁷⁶ su pripremili električki vodljivu smolu miješanjem komercijalne smole na osnovi akrilata s ugljikovim nanocijevima s višestrukim stijenkama (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). Autori su optimirali parametre 3D-ispisa s naglaskom na debljinu sloja i vrijeme osvjetljavanja smole, kao i maseni udio MWCNT-a u smoli da bi se proizveli modeli koji su vodljivi, uz zadržavanje ili čak poboljšanje mehaničkih svojstava u usporedbi s čistom smolom. Najbolji rezultati dobiveni su miješanjem MWCNT-a u masenom udjelu od 0,3 %, pri čemu je izmjeren porast vlačne čvrstoće (21 %) i Youngova modula (45 %), uz blago smanjenje prekidnog istezanja od približno 10 %. S obzirom na činjenicu da se procesima DLP i SLA u pravilu izrađuju proizvodi koji nisu istezljivi, treba naglasiti da postoje i takvi primjeri u literaturi da bi se dobio bolji uvid u ogroman potencijal ne samo tih dvaju procesa već i aditivne proizvodnje kao tehnologije. Kao primjer može poslužiti rad *Patela i sur.*⁷⁷ koji su pripremili visoko istezljivu fotoosjetljivu smolu (engl. *highly stretchable and UV curable*, SUV) miješanjem više komponenti na osnovi akrilata koja je pokazala izuzetnu istezljivost. SUV smola sastojala se od dviju glavnih komponenti, epoksi alifatskog akrilata i alifatskog uretanskog diakrilata. Miješanjem epoksi alifatskog akrilata i alifatskog uretanskog diakrilata u različitim masenim omjerima, uočen je znatan porast Youngova modula od 0,58 MPa do čak 4,21 MPa, kao i prekidno istezanje od 240 % do čak 1100 %, što je u usporedbi s vrijednosti prekidnog istezanja većine komercijalnih elastomernih materijala pogodnih za 3D-ispis procesom DLP, približno pet puta veći iznos.

DLP procesi su našli primjenu u kemijskom inženjerstvu za proizvodnju razne laboratorijske opreme. *Macdonald i sur.*⁷⁸ su proizveli mikrometerske polimerne nosače uzoraka prikladne za upotrebu u kristalografiji. Kao materijal upotrijebljena je komercijalna smola 3DM-ABS, a nosači su izrađeni u obliku stupića s elementom u obliku omče (engl. *mounting loop*) na kraju svakog nosača. 3D-ispisani nosači uspješno su rabljeni za snimanje rendgenskog difraktograma kristala Rochellove soli i proteinskih kristala lizozima te uspoređeni s komercijalno dostupnim polimernim nosačima sličnih dimenzija za iste uzorke. Autori navode znatnu financijsku uštedu, s obzirom na to da je cijena pojedinog 3D-ispisanog nosivog elementa svega 0,2 ¢ US, no treba reći i da su se tako izrađeni nosači pokazali krutijim od komercijalno dostupnih nosača, kao i da je primijećeno veće rasipanje rendgenskih zraka na snimljenim difraktogramima. Kao i u SLA, i DLP se može upotrebljavati za proizvodnju kemijskih reaktora malih dimenzija pogodnih za primjenu u području protočne kemije (engl. *flow chemistry*), kao što su pokazali *Hansen i sur.*,⁷⁹ koji su opisali postupak izrade kemijskog reaktora na osnovi akrilata uz dodatak fotokatalizatora u procesu naknadne obrade. Autori su u ovome radu proizveli transparentan kemijski reaktor pogodan za provođenje fotokatalitičkih kemijskih reakcija. Da bi se utvrdilo da je materijal kemijski inertan s obzirom na reaktante koji se upotrebljavaju u reakcijama, kao i na produkte koji nastaju, proveden je test bubrenja (engl. *swelling test*). Potom je mjerena transmisivnost materijala da bi se osiguralo da materijal propušta

svjetlost koja je nužna za taj tip reakcija. Nakon provedenih testova izrađeni reaktori uspješno su upotrijebljeni za provođenje reakcija fotooksidacije i fotoinduciranog prijenosa vodikovih atoma. *Shallan i sur.*⁶⁰ primijenili su DLP za proizvodnju razne mikrofluidne i milifluidne laboratorijske opreme. Autori su upotrebljavali komercijalnu smolu na osnovi akrilatnih monomera i oligomera te epoksidnih monomera. Dimenzije kanala 3D-ispisanih modela kretale su se u rasponu 200 – 500 μm , različitih oblika poprečnog presjeka. Troškovi izrade procijenjeni su na svega 1 – 20 \$ po komadu opreme, što je daleko niže od cijene komercijalno dostupne opreme sličnih dimenzija i namjene. Tako izrađena laboratorijska oprema uspješno je primijenjena za ispitivanje koncentracije nitrata u vodenom uzorku primjenom metodologije Griessova testa.

9. Zaključak

Aditivna proizvodnja predstavlja revolucionarnu tehnologiju koja omogućava fleksibilnost, preciznost i ekološku održivost u proizvodnji složenih geometrija i funkcionalnih dijelova. S velikim brojem procesa koji se primjenjuju za 3D-ispis polimera, od ekstruzije materijala do fotopolimerizacije, ova tehnologija omogućava primjenu u različitim industrijama, uključujući kemijsko inženjerstvo i farmaceutsku industriju. Procesni poput MJF, SLA i DLP pružaju sve veće mogućnosti za precizniju i održiviju proizvodnju, dok jednostavnije metode poput FFF omogućavaju široku dostupnost. Daljnjim razvojem aditivna proizvodnja nastavit će igrati ključnu ulogu u transformaciji industrijskih praksi, posebice u okviru Industrije 4.0.

ZAHVALA

Ovaj rad financirala je Hrvatska zaklada za znanost projekta IP-2022-10-8004, DOK-2020-01-8955 i DOK-2021-02-5999.

Popis kratica

List of abbreviations

ABS	– akrilonitril/butadien/stiren – acrylonitrile/butadiene/styrene	FDM	– taložno očvršćivanje – fused deposition modelling
APF	– Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom – Arburg plastic freeforming	FFF	– proizvodnja rastaljenim filamentom – fused filament fabrication
CIP	– prah karbonilnog željeza – carbonyl iron powder	FFPM	– fotokemijski mikroreaktor s fluorescirajućom kapljevinom – fluorescent fluid photochemical microreactor
CNT	– ugljikove nanocijevi – carbon nanotubes	HN	– nanocijevi halozita – halloysite nanotubes
DAR	– omjer proporcija kapljica materijala – droplet aspect ratio	IC	– infracrveni – infrared
DEA	– aktuator načinjen od dielektričnih elastomera – dielectric elastomer actuators	MJ	– mlazno izbacivanje materijala – material jetting
DLP	– obrada digitalnim svjetlom – digital light processing	MJF	– višezlazna fuzija – multi jet fusion
DPA	– 9,10-difenilantracen – 9,10-diphenylanthracene	MWCNT	– nanocijevima s višestrukim stijenkama – multi-walled carbon nanotubes
		NMR	– nuklearna magnetska rezonancija – nuclear magnetic resonance
		SLA	– stereolitografija – stereolithography
		SLS	– selektivno lasersko sinteriranje – selective laser sintering
		PA	– poliamid – polyamide
		PA11	– poliamid na osnovi aminoundekanske kiseline – polyamide 11
		PA12	– poliamid na osnovi dodekanske kiseline – polyamide 12
		PC	– polikarbonat – polycarbonate
		PCL	– polikaprolakton – polycaprolactone
		PE	– polietilen – polyethylene
		PEEK	– poli(eter-eterketon) – poly(ether etherketone)
		PEM	– oblikovanje ekstrudiranjem peleta – pellet extrusion modelling
		PET	– poli(etilen-tereftalat) – poly(ethylene terephthalate)
		PETG	– poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom – poly(ethylene terephthalate) glycol
		PLA	– polilaktid – polylactide
		PMMA	– poli(metil-metakrilat) – poly(methyl methacrylate)
		PP	– polipropilen – polypropylene
		PVAL	– poli(vinil-alkohola) – poly(vinyl alcohol)
		PS	– polistiren – polystyrene
		SUV	– visoko istezljiva fotoosjetljiva smola – highly stretchable and UV curable resin
		TPO	– difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfin oksid – diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide
		TPU	– plastomerni poliuretan – thermoplastic polyurethane

- UV – ultraljubičasto
– ultraviolet
- UV/VIS – ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija
– ultraviolet-visible spectroscopy

Literatura References

- URL: <http://pravopis.hr/pravilo/pisanje-sa-spojnicom/24/> (15. 11. 2024.)
- JPS56144478A iz 1981. g
- C. W. Hull, C. W. Lewis, Methods and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, US4999143A, 3D Systems Inc, Michigan SAD
- HRN EN ISO ASTM 52900:2017
- S. Ritter, formnext AM Field Guide compact 2022. | Frankfurt am Main: Mesago Messe, Frankfurt GmbH, 2022.
- J. H. O'Connor, A. N. Dickson, D. P. Dowling, Evaluation of the mechanical performance of polymer parts fabricated using a production scale multi jet fusion printing process, *Addit. Manuf.* **22** (2018) 381–387, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.035>.
- C. Cai, W. S. Tey, J. Chen, W. Zhu, X. Liu, T. Liu, L. Zhao, K. Zhou, Comparative study on 4D printing of polyamide 12 by selective laser sintering and multi jet fusion, *J. Mater. Process. Technol.* **288** (2021) 116882, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116882>.
- M. Mele, G. Campana, G. L. Monti, A decision method to improve the sustainability of post processing in multi jet fusion additive manufacturing, *Procedia Manuf.* **43** (2020) 2–9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.101>.
- URL: <https://www.3dnatives.com/en/the-complete-guide-to-multi-jet-fusion-mjf-3d-printing/> (14. 12. 2023.)
- J. Šafka, M. Ackermann, F. Vele, J. Machaček, P. Henyš, Mechanical properties of polypropylene: additive manufacturing by multi jet fusion technology, *Materials* **14** (2021) 2165, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14092165>.
- W. S. Tey, C. Cai, K. Zhou, A comprehensive investigation on 3D printing of polyamide 11 and thermoplastic polyurethane via multi jet fusion, *Polymers* **13** (2021) 2139, doi: <https://doi.org/10.3390/polym13132139>.
- X. Liu, W. S. Tey, J. Y. C. Choo, J. Chen, P. Tan, C. Cai, A. Ong, L. Zhao, K. Zhou, Enhancing the mechanical strength of Multi Jet Fusion-printed polyamide 12 and its glass fiber-reinforced composite via high-temperature annealing, *Addit. Manuf.* **46** (2021) 102205, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102205>.
- S. Rosso, R. Meneghello, L. Biasetto, L. Grigolato, G. Concheri, G. Savio, In-depth comparison of polyamide 12 parts manufactured by Multi Jet Fusion and Selective Laser Sintering, *Addit. Manuf.* **36** (2020) 101713, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101713>.
- B. M. Priyadarshini, W. K. Kok, V. Dikshit, S. Feng, K. H. H. Li, Y. Zhang, 3D printing biocompatible materials with Multi Jet Fusion for bioreactor applications, *Int. J. Bioprint.* **9** (2023) 623, doi: <https://doi.org/10.18063/ijb.v9i1.623>.
- J. A. Wittkopf, K. Erickson, P. Olumbummo, A. Hartman, H. Tom, L. Zhao, 3D printed electronics with Multi Jet Fusion, *NIP & Digital Fabrication Conference* **1** (2019) 29–33, doi: <https://doi.org/10.2352/ISSN.2169-4451.2019.35.29>.
- Y. Wang, Z. Xu, D. Wu, J. Bai, Current status and prospects of polymer powder 3D printing techniques, *Materials* **13** (2020) 2406, doi: <https://doi.org/10.3390/ma13102406>.
- Lu-Yu Zhou, J. Fu, Y. He, A review of 3D printing technologies for soft polymer materials, *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) 202000187, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000187>.
- W. Han, L. Kong, M. Xu, Advances in selective laser sintering for polymers, *Int. J. Extrem. Manuf.* **4** (2022) 042002, doi: <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ac9096>.
- J. Bai, R. D. Goodridge, R. J. M. Hague, Nanostructural characterization of carbon nanotubes in laser-sintered polyamide 12 by 3D-TEM, *J. Mater. Res.* **29** (2014) 1817–1823, doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.126>.
- WO/2009/034361 iz 2009. g
- J. Bai, R. D. Goodridge, R. J. M. Hague, M. Okamoto, Processing and characterization of a polylactic acid/nanoclay composite for laser sintering, *Polym. Compos.* **38** (2015) 2570–2576, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.23848>.
- S. Yuan, D. Strobbe, X. Li, J. P. Kruth, P. Van Puyvelde, B. Van der Bruggen, 3D printed chemically and mechanically robust membrane by selective laser sintering for separation of oil/water and immiscible organic mixtures, *Chem. Eng. J.* **385** (2020) 123816, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123816>.
- E. Lahtinen, L. Turunen, M. M. Hänninen, K. Kolari, H. M. Tuononen, M. Haukka, Fabrication of porous hydrogenation catalysts by selective laser sintering 3D printing technique, *ACS Omega* **4** (2019) 12012–12017, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00711>.
- J. W. Stansbury, M. J. Idacavage, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dent. Mater.* **32** (2016) 54–64, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>.
- S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing, *Chem. Rev.* **117** (2017) 10212–10290, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- K. F. Krey, A. Ratzmann, Investment casting with FFF (fused filament fabrication) – printed appliances: the intermediate step, *Quintessence Int.* **52** (2021) 618–623, doi: <https://doi.org/10.3290/j.qi.b1098311>.
- T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. B Eng.* **143** (2018) 172–196, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- D. Fico, D. Rizzo, R. Casciaro, C. E. Corcione, A review of polymer-based materials for fused filament fabrication (FFF): Focus on sustainability and recycled materials, *Polymers* **14** (2022) 465, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14030465>.
- K. Bryll, E. Piesowicz, P. Szymanski, W. Slaczka, M. Pijanowski, Polymer composite Manufacturing by FDM 3D printing technology, *MATEC Web of Conf.* **237** (2018) 02006, doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823702006>.
- V. Lovinčić Milovanović, C. Guyon, I. Grčić, M. Tatoulian, D. Vrsaljko, Modification of Surface Hydrophobicity of PLA/PE and ABS/PE Polymer Blends by ICP Etching and CF_x Coating, *Materials* **13** (2020) 5578, doi: <https://doi.org/10.3390/ma13235578>.
- Z. Liu, Q. Lei, S. Xing, Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM, *J. Mater. Res. Technol.* **8** (2019) 3741–3751, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.034>.
- M. P. Marković, I. K. Cingesar, D. Vrsaljko, Maximizing Mechanical Performance of 3D Printed Parts through Process Parameter Optimization, *3D Print. Addit. Manuf.* 2023, doi: <https://doi.org/10.1089/3dp.2023.0170>.
- P. Bettini, G. Alitta, G. Sala, L. Di Landro, Fused deposition

- technique for continuous fiber reinforced thermoplastic, *J. Mater. Eng. Perform.* **26** (2017) 843–848, doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2459-8>.
34. M. Nabipour, B. Akhondi, A. B. Saed, Manufacturing of polymer/metal composites by fused deposition modeling process with polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **137** (2019) 48717, doi: <https://doi.org/10.1002/app.48717>.
 35. F. Lederle, C. Kaldun, J. C. Namyslo, E. G. Hübner, 3D-printing inside the glovebox: A versatile tool for inert-gas chemistry combined with spectroscopy, *Helv. Chim. Acta* **99** (2016) 255–266, doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.201500502>.
 36. M. R. Penny, S. T. Hilton, 3D printed reactors and Kessil lamp holders for flow photochemistry: design and system standardization, *J. Flow Chem.* **13** (2023) 435–442, doi: <https://doi.org/10.1007/s41981-023-00278-w>.
 37. M. P. Marković, I. K. Cingesar, L. Keran, D. Prlić, I. Grčić, D. Vrsaljko, Thermal and Mechanical Characterization of the New Functional Composites Used for 3D Printing of Static Mixers, *Materials* **15** (2022) 6713, doi: <https://doi.org/10.3390/ma15196713>.
 38. K. Miklec, I. Grčić, L. Radetić, I. K. Cingesar, D. Vrsaljko, Photocatalytic Oxidation of Amoxicillin in CPC Reactor over 3D Printed TiO₂-CNT@PETG Static Mixers, *Coatings* **13** (2023) 386, doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13020386>.
 39. M. P. Marković, I. K. Cingesar, I. Grčić, K. Žaja, D. Vrsaljko, Investigating the thermal and mechanical properties of novel LDPE/TiO₂ and LDPE/TiO₂/CNT composites for 3D printing applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2023) doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28926-7>.
 40. G. W. Bishop, J. E. Satterwhite, S. Bhakta, K. Kadimisetty, K. M. Gillette, E. Chen, J. F. Rusling, 3D-printed fluidic devices for nanoparticle preparation and flow-injection amperometry using integrated Prussian Blue nanoparticle-modified electrodes, *Anal. Chem.* **87** (2015) 5437–5443, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00903>.
 41. P. Minetola, F. Calignano, M. Galati, Comparing geometric tolerance capabilities of additive manufacturing systems for polymers, *Addit. Manuf.* **32** (2020) 101103, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101103>.
 42. F. Hecker, C. L. Elsner, A. Hirsch, E. Moritzer, Investigations for the optimization of visual and geometrical properties of Arburg plastic freeforming components, Proceedings of the 32nd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas, Austin, SAD, 2021, doi: <https://doi.org/10.26153/tsw/17567>.
 43. M. Mele, G. Pisaneschi, G. Campana, A. Zucchelli, M. Ciotti, Effect of selected process parameters on dimensional accuracy in Arburg plastic freeforming, *Rapid Prototyp. J.* **28** (2022) 1677–1689, doi: <https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2021-0109>.
 44. P. Gartner, N. Krischke, M. Benfer, M. Bender, G. Lanza, J. Fleischer, G. Dost, Single part tracking enabled by fluorescent Polysecure tracing particles in AM parts, Proceedings of the 33rd International Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas, Austin, SAD, 2022, doi: <https://doi.org/10.26153/tsw/44656>.
 45. L. G. Engler, J. S. Crespo, N. M. Gately, I. Major, D. M. Devine, Process optimization for the 3D printing of PLA and HNT composites with Arburg plastic freeforming, *J. Compos. Sci.* **6** (2022) 309, doi: <https://doi.org/10.3390/jcs6100309>.
 46. Q. Spiller, J. Fleischer, Additive manufacturing of metal components with the ARBURG plastic freeforming process, *CIRP Ann. Manuf. Technol.* **67** (2018) 225–228, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2018.04.104>.
 47. M. Fateri, J. F. Carneiro, C. Schuler, J. B. Pinto, F. G. de Almeida, U. Grabmeier, T. Walcher, M. Salinas, Impact of 3D printing technique and TPE material on the endurance of pneumatic linear peristaltic actuators, *Micromachines* **13** (2022) 392, doi: <https://doi.org/10.3390/mi13030392>.
 48. A. Hirsch, C. Dalmer, E. Moritzer, Investigation of plastic free-formed open-pored structures with regard to producibility, reproducibility, and liquid permeability, u: M. Meboldt i C. Klahn (ur.), *Industrializing Additive Manufacturing*. AMPA 2020, Springer, Cham, 2021., str. 112–129, doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-54334-1_9.
 49. M. V. C. Morais, R. Reidel, P. Weiss, S. Baumann, C. Hübner, F. Henning, Integration of electronic components in the thermoplastic processing chain: possibilities through additive manufacturing using conductive materials, Proceedings of the 13th International Congress Molded Interconnect Devices (2018) 1–4, doi: <https://doi.org/10.1109/ICMID.2018.8527054>.
 50. S. Tyagi, A. Yadav, S. Deshmukh, Review on mechanical characterization of 3D printed parts created using material jetting process, *Mater. Today* **51** (2022) 1012–1016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.073>.
 51. A. Elkaser, K. J. Chen, J. C. Janhsen, O. Refle, V. Hagenmeyer, S. G. Scholz, Material jetting for advanced applications: A state-of-the-art review, gaps and future directions, *Addit. Manuf.* **60** (2020) 103270, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103270>.
 52. C. A. Hume, D. W. Rosen, Low cost numerical modeling of material jetting-based additive manufacturing, Proceedings of the 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas, Austin, SAD, 2018, doi: <https://doi.org/10.26153/tsw/17185>.
 53. O. Gülcan, K. Günaydin, A. Tamer, The state of the art of Material Jetting – A critical review, *Polymers* **13** (2021) 2829, doi: <https://doi.org/10.3390/polym13162829>.
 54. D. McCoul, S. Rosset, S. Schlatter, H. Shea, Inkjet 3D printing of UV and thermal cure silicone elastomers for dielectric elastomer actuators, *Smart Mater. Struct.* **26** (2017) 125022, doi: <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa9695>.
 55. Y. He, C. J. Tuck, E. Prina, S. Kilsby, S. D. R. Christie, S. Edmondson, R. J. M. Hague, F. R. A. J. Rose, R. D. Wildman, A new photocrosslinkable polycaprolactone-based ink for three-dimensional inkjet printing, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **105** (2016) 33699, doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33699>.
 56. A. D. Castiaux, C. W. Pinger, E. A. Hayter, M. E. Bunn, R. S. Martin, D. M. Spence, PolyJet 3D-printed enclosed microfluidic channels without photocurable supports, *Anal. Chem.* **91** (2019) 6910–6917, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01302>.
 57. E. Jabari, F. Liravi, E. Davoodi, L. Lin, E. Toyserkani, High speed 3D material-jetting additive manufacturing of viscous graphene-based ink with high electrical conductivity, *Addit. Manuf.* **35** (2020) 101330, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101330>.
 58. A. Ramya, S. I. Vanapalli, 3D printing technologies in various applications, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology* **7** (2016) 396–409.
 59. S. Waheed, J. M. Cabot, N. P. Macdonald, T. Lewis, R. M. Guijt, B. Paull, M. C. Bredmore, 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers, *Lab Chip* **16** (2016) 1993, doi: <https://doi.org/10.1039/c6lc00284>.
 60. I. K. Cingesar, M. P. Marković, D. Vrsaljko, Effect of post-processing conditions on polyacrylate materials used in stereolithography, *Addit. Manuf.* **55** (2022) 102813, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102813>.

61. J. Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, R. C. Advincula, 3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography, *Macromol. Mater. Eng.* **302** (2017) 1600553, doi: <https://doi.org/10.1002/mame.201600553>.
62. E. M. Maines, M. K. Porwal, C. J. Ellison, T. M. Reineke, Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes, *Green Chem.* **23** (2021) 6863, doi: <https://doi.org/10.1039/d1gc01489g>.
63. C. Schmidleithner, D. M. Kalaskar, Stereolithography, 3D Printing, *InTechOpen*, 2018., str. 5–15, doi: <https://doi.org/10.5772/intechopen.78147>.
64. S. Corbel, O. Dufraud, T. Roques-Carmes, Materials for Stereolithography, *Stereolithography: Materials, Processes and Applications*. Springer, 2011., str. 141–156. doi: https://doi.org/10.1007/978-0-387-92904-0_6.
65. P. J. Bartolo, J. Gaspar, Metal filled resin for stereolithography metal part, *CIRP Ann. – Manuf. Technol.* **57** (2008) 235–238, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.03.124>.
66. F. Car, G. Brnadić, V. Tomašić, D. Vrsaljko, Advanced preparation method of monolithic catalyst carriers using 3D-printing technology, *Prog. Addit. Manuf.* **7** (2022) 797–808, doi: <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00266-x>.
67. V. Mandić, F. Radovanović-Perić, I. Panžić, D. Vrsaljko, Addressing of different synthetic and shaping approaches for β -tri calcium phosphate macro-microporous scaffold fabrication, *Ceram. Int. B* **49** (2023) 14934–14940, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.010>.
68. I. Čevič, I. K. Cingesar, M. P. Marković, D. Vrsaljko, Development of Static Mixers for Millireactors and Their Production by Vat Photopolymerization, *Micromachines* **15** (2024) 682, doi: <https://doi.org/10.3390/mi15060682>.
69. D. Vrsaljko, I. Čevič, F. Car, T. Rahelić, Production of micro-reactor systems by additive manufacturing technology, *Eng. Power* **14** (2019) 29–32.
70. M. P. Marković, P. Kassal, D. Vrsaljko, Design and Fabrication of a pH Sensor-Coated Microreactor System, *IEEE Sens. J.* **24** (2024) 32090–32097, doi: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2024.3452240>.
71. M. P. Marković, K. Žižek, K. Soldo, V. Sunko, J. Zrno, D. Vrsaljko, 3D Printed Microfluidic Separators for Solid/Liquid Suspensions, *Appl. Sci.* **14** (2024) 7856, doi: <https://doi.org/10.3390/app14177856>.
72. J. Madabhushi, A. Kalamdani, A. Tyagi, N. Mehta, 3D printing in chemical engineering: A review, *World J. Adv. Eng. Technol. Sci.* **7** (2022) 86–95, doi: <https://doi.org/10.30574/wjaets.2022.7.1.0097>.
73. C. T. Riche, E. J. Roberts, M. Gupta, R. L. Brutchey, N. Malmstadt, Flow invariant droplet formation for stable parallel microreactors, *Nat. Commun.* **7** (2016) 10780, doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms10780>.
74. L. Zhang, Z. Zhu, B. Liu, C. Li, Y. Yu, S. Tao, T. Li, Fluorescent fluid in 3D-printed microreactors for the acceleration of photocatalytic reactions, *Adv. Sci.* **6** (2019) 1900583, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201900583>.
75. S. Lantean, I. Roppolo, M. Sangermano, C. F. Pirri, A. Chiappone, Development of new hybrid acrylic/epoxy DLP-3D printable materials, *Inventions* **3** (2018) 29, doi: <https://doi.org/10.3390/inventions3020029>.
76. Q. Mu, L. Wang, C. K. Dunn, X. Kuang, F. Duan, Z. Zhang, H. J. Qi, T. Wang, Digital light processing 3D printing of conductive complex structures, *Addit. Manuf.* **18** (2017) 74–83, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.08.011>.
77. D. K. Patel, A. H. Sakhaei, M. Layani, B. Zhang, Q. Ge, S. Magdassi, Highly stretchable and UV curable elastomers for Digital Light Processing based 3D printing, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1606000, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201606000>.
78. N. P. Macdonald, G. L. Bunton, A. Y. Park, M. C. Breadmore, N. L. Kilah, 3D printed micrometer-scale polymer mounts for single crystal analysis, *Anal. Chem.* **89** (2017) 4405–4408, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00443>.
79. A. Hansen, M. Renner, A. G. Griesbeck, T. Büsgen, From 3D to 4D printing: a reactor for photochemical experiments using hybrid polyurethane acrylates for vat-based polymerization and surface functionalization, *Chem. Commun.* **56** (2020) 15161, doi: <https://doi.org/10.1039/d0cc06512a>.
80. A. I. Shallen, P. Smejkal, M. Corban, R. M. Guijt, M. C. Breadmore, Cost-effective three-dimensional printing of visibly transparent microchips within minutes, *Anal. Chem.* **86** (2014) 3124–3130, doi: <https://doi.org/10.1021/ac4041857>.

SUMMARY

Additive Manufacturing in Chemical Engineering. Part One: Processes for Polymers

Domagoj Vrsaljko, Marijan-Pere Marković, Ivan Karlo Cingesar, and Filip Car*

Additive manufacturing, commonly known as 3D-printing, is a set of processes that create objects by adding materials directly from digital models. Additive manufacturing makes it possible to create parts by adding material exactly where the material is needed, thereby reducing waste and enabling the creation of objects with complex geometries that are difficult or impossible to achieve with conventional techniques. The application of additive manufacturing is also increasingly important in chemical engineering, and it is associated with four areas of activity: the end use of additively manufactured objects; the production of pharmaceutical products; the development of new materials; and the implementation of 3D printers within the frame of Industry 4.0. This paper provides an overview of additive manufacturing processes used for the production of polymer products and their application in chemical engineering. Technologies such as multi jet fusion (MJF), stereolithography (SLA), and digital light processing (DLP) are creating new opportunities for precise and sustainable manufacturing, while simpler methods like fused filament fabrication (FFF) ensure broad accessibility. With further advancements, additive manufacturing will continue to play a key role in transforming industrial practices, especially within the framework of Industry 4.0.

Keywords

Additive manufacturing, chemical engineering, polymers, FFF, SLA, DLP

*University of Zagreb Faculty of Chemical
Engineering and Technology, Trg Marka
Marulića 19, HR-10 000 Zagreb, Croatia*

Review
Received October 3, 2024
Accepted November 15, 2024