

Materijali za izradu mikroreaktora

DOI: 10.15255/KUI.2016.051
KUI-45/2017
Pregledni rad
Prispjelo 14. prosinca 2016.
Prihvaćeno 27. rujna 2017.

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



Z. Hajdari Gretić, T. Rahelić i D. Vrsaljko*

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

|| Sažetak

Mikroreaktori su reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu, a zbog svoje velike međufazne površine imaju prednosti u odnosu na klasične – makroreaktorske sustave. Odabir materijala za izradu mikroreaktora ovisi o vrsti reakcije koja se provodi u sustavu, kompatibilnosti otapala i materijala, mehaničkim zahtjevima te o cijeni i dostupnosti na tržištu. Materijali koji se najčešće upotrebljavaju za izradu su različite vrste stakla, keramike, metali te polimerni materijali. Ovisno o materijalu odabiru se postupci izrade, a najčešći postupci su jetkanje, litografija, pjeskarenje, strojna obrada, injekcijsko prešanje te aditivni postupci izrade.

Cilj ovog rada je predstaviti najčešće materijale i postupke izrade mikroreaktora.

|| Ključne riječi

Mikroreaktori, materijali, postupci izrade

Uvod

Srce svakog kemijskog procesa je kemijski reaktor u kojem uslijed kemijske reakcije dolazi do konverzije reaktanata u produkte. Ovisno o potrebi za fleksibilnošću ili učinkovitošću kemijski procesni inženjer pokušat će projektirati pogon za kontinuiranu masovnu proizvodnju velikih količina proizvoda ili šaržnu proizvodnju manjih količina različitih proizvoda, koji će se u slučaju potrebe moći brzo prenamijeniti za novi sintetski put. Želja da ostanu konkurentni na svjetskom tržištu prisiljava inženjere da primijene reaktore sve većih volumena, čime se, iako se naizgled smanjuju troškovi proizvodnje, dovode u pitanje potrebni prijenosi tvari i energije – što onda, naravno, stvara velike probleme u selektivnosti procesa, a time i produktivnosti.

Tijekom optimiranja procesa i povećanja selektivnosti procesa traže se optimalni fizikalni i kemijski procesi, ali i fluksovi koji se odvijaju tijekom reakcije. Drugim riječima, nastoji se dovesti reaktante u stehiometrijskom omjeru pri optimalnim uvjetima tlaka i temperature u međusobni kontakt, dok se u isto vrijeme vodi briga o dovođenju topline ili odvođenju suvišne topline, čime se značajno povećava selektivnost reakcije. Idealni reaktori u kojima bi to bilo moguće najviše podsjećaju na mikroreaktore u kojima je idealno čepoliko strujanje i u kojima ne postoje koncentracijski i temperaturni gradijenti, čime se omogućava svakoj molekuli da prođe kroz isti procesni put, a time i osigurava potpuna selektivnost reakcije.

U posljednjem stoljeću konstrukcijski materijal koji se najviše upotrebljavao za izradu reaktora je nehrđajući čelik. Čelici s udjelom kroma od 11 % do 30 % nazivaju se nehrđajući čelici, dok se oni s preko 30 % kroma klasificiraju kao toplinski otporne legure.¹ Osim kroma, najvažniji legirajući element je nikal, a mogu se dodavati i drugi legi-

rajući elementi kao npr. ugljik, mangan, molibden, niobij, titanij, selenij, silicij i sumpor, ovisno o kakvoj specijalnoj primjeni je riječ. Nehrđajući čelici se primjenjuju za izradu kemijskih reaktora jer pružaju traženu otpornost prema koroziji te time produljuju životni vijek opreme i povećavaju sigurnost osoblja, jer osiguravaju traženu čvrstoću i otpornost prema oksidaciji pri povišenim temperaturama te žilavost pri niskim temperaturama, ali i da bi olakšali čišćenje opreme. Nehrđajući čelik postaje otporan na koroziju (pasiviran) uslijed stvaranja nereaktivnog, čvrsto vezanog, bezbojnog, prozirnog sloja na površini metala. Taj sloj je po sastavu kromov oksid ili adsorbirani film kisika koji se ponaša kao prepreka koja štiti metal od daljnjih napada u različitim okolinama. Taj nevidljivi zaštitni film stvara se tijekom nekoliko minuta ili mjeseci ovisno o vrsti legure, a može se ubrzati ili umjetno izazvati jakim oksidirajućim sredstvom poput dušične kiseline. Umjetno stvaranje zaštitnog filma, tzv. pasivacija, istodobno uklanja neželjene metale ili druge tvari s površine, koje bi mogle kontaminirati površinu nehrđajućeg čelika.^{1,2} Cilj ovog rada je dati pregled najčešće upotrebljivanih materijala i postupaka izrade mikroreaktora. Razvoj novih materijala i postupaka izrade mikroreaktora omogućit će sniženje cijene izrade, ubrzati postupak izrade i povećati opseg reakcijskih uvjeta koje je u takvim sustavima moguće provoditi.

Mikroreaktorski sustavi

Patent bivše Istočne Njemačke iz 1986. godine sadržavao je sve značajke procesa izrade mikroreaktorskog sustava za primjenu u kemiji.^{3,4} Do 1989. godine na institutu F. Karlsruhe (Njemačka) izrađen je prvi mikroizmjenjivač topline te su objavljeni njegovi potencijali u mikrokemijskom inženjerstvu.⁵

Intenzivnija istraživanja u području mikroreaktora započela su 1995. godine, iste godine kada je organizirana prva

* Autor za dopisivanje: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko
e-pošta: dvsral@fkit.hr

radionica na kojoj su znanstvenici iznijeli rezultate iz područja mikroprocesne tehnologije te se taj događaj obilježava kao početak svjetskog razvoja i proizvodnje mikroreaktorskih sustava.^{4,6} Iste godine razvijena su dva procesa u industrijskim kemijskim laboratorijima. *Wörz i sur.*⁷ opisali su djelomičnu oksidaciju alkohola u aldehid. *Lerou i sur.*^{4,8} proveli su velik broj katalitičkih reakcija u plinskoj fazi u mikrostrukturiranim reaktorima.

Postoje razne definicije mikroreaktora, a jedna od njih je: Mikroreaktori su reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu koji su u cijelosti ili djelomično proizvedeni primjenom mikrotehnologije i mikroinženjerstva.⁹ Također, za mikroreaktor se može reći da je uređaj koji ima mikrokanale mikrometarskih dimenzija, što omogućava provođenje kemijskih reakcija u reaktoru za nekoliko redova veličine manjem od konvencionalnih kotlastih reaktora.¹⁰

Posljednjih 20 godina dolazi do sve većeg razvoja mikroreaktora. U odnosu na klasične reaktore, mikroreaktore karakteriziraju male dimenzije i velike specifične površine kanala (mikrokanala). Na slici 1 prikazani su: komercijalni stakleni mikroreaktor tvrtke Micronit (dimenzije mikroreaktorske pločice obično su: duljina/širina/visina = 45/15/2 mm) te tri mikroreaktora izrađena aditivnim postupcima izrade. Na slici 2 vidi se mikroreaktor izrađen od čistog polilaktida te slika dijela kanala ispitano prolaskom plavo obojane vode. Detaljnija podjela mikroreaktora može se provesti prema dimenzijama unutarnjih strukturalnih jedinica na nanoreaktore (1 do 100 nm), mikroreaktore (10 do 500 μm) i milireaktore (500 μm do 1 mm).¹¹

Mikroreaktor ne može funkcionirati samostalno, već su mu za neovisan rad potrebne pumpe i senzori, a takva cjelina naziva se mikrouređaj.

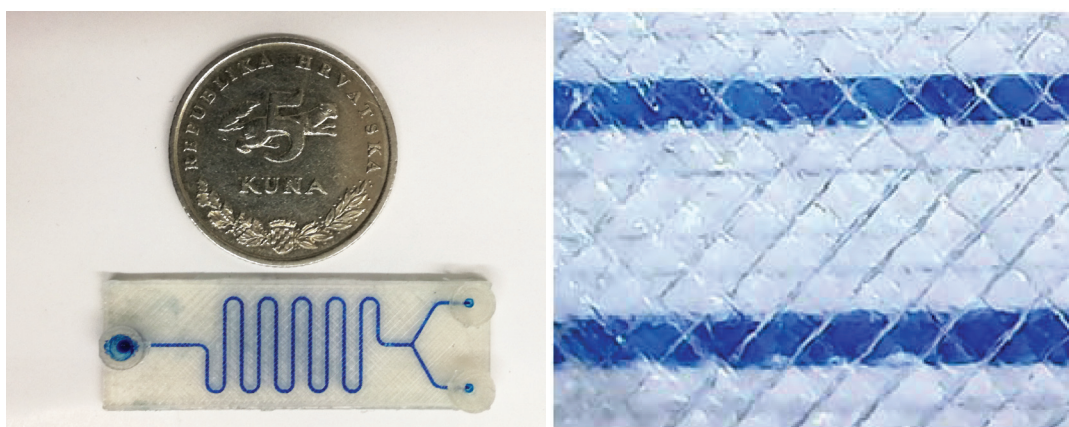
Zbog malih promjera kanala, strujanje kapljevine u mikroreaktorima je laminarno (vrijednosti Re kreću se od 1



Slika 1 – Komercijalni stakleni mikroreaktor tvrtke Micronit te tri mikroreaktora izrađena aditivnim postupcima izrade

Fig. 1 – Micronit commercial glass microreactor and three microreactors made by additive manufacturing

do 100, ovisno o dimenzijama kanala i brzini), usmjeren i vrlo simetrično. Osim malih promjera kanala, jedna od glavnih prednosti je velik omjer međufazne površine i volumena reaktora, što dovodi do učinkovitijeg prijenosa tvari i topline te do smanjenja broja i količine otpadnih procesnih struja. Takve arhitekture daju mogućnost izrade "Lab on a chip" uređaja koji integrira jednu ili više laboratorijskih funkcija na jednu pločicu i pri tome manipulira ili prenosi mikrolitarske količine tekućina.¹² Specifična površina mikroreaktora kreće se od 10 000 do 50 000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, dok za klasične reaktore iznosi oko 100 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, a u rijetkim slučajevima može iznositi oko 1000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$. Samo smanjenje procesnog prostora izravno dovodi do primjene minimalnih količina reaktanata, povećanja učinkovitosti, produktivnosti i sigurnosti procesa pa su tako zbog laminarnog strujanja u mikrokanalima ti sustavi pogodni za provođenje izrazito egzotermnih, endotermnih pa čak i eksplozivnih reakcija.^{9,13}



Slika 2 – Lijevo: Mikroreaktor izrađen od čistog polilaktida; desno: Mikroskopska slika dijela kanala ispitano prolaskom plavo obojane vode

Fig. 2 – Left: Microreactor made of pure polylactide; right: Microscopic image of a portion of the channel examined by running blue coloured water

Tablica 1 – Usporedba geometrije i procesnih parametara mikro- i makroreaktorskih sustava

Table 1 – Geometry and process parameters comparison for micro- and macrosystems

Parametri Parameters	Mikrosustavi Microsystems	Makrosustavi Macrosystems
volumen reaktora reactor volume	1 μl do nekoliko μl 1 μl up to several μl	100 ml do nekoliko l 100 ml up to several l
specifična površina specific surface area	10 000 – 50 000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	100 – 1000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
difuzijsko vrijeme diffusion time	< 1 s	nekoliko sekundi few seconds
prijenos topline heat transfer	koeficijent prijenosa topline do 25 000 $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ heat transfer coefficient up to 25 000 $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	znatno niže vrijednosti significantly lower values

Uvećanje procesa kod mikroreaktora znatno je jednostavnije nego kod klasičnih reaktora, jer se ne provodi klasični *scale-up* nego se mikroreaktori spajaju u paralelu, što se naziva *numbering-up*. *Scale-up* je složeniji, dugotrajniji i skuplji postupak, koji je istodobno i manje isplativ.

Jedna od glavnih prednosti *numbering-up* uvećanja procesa u odnosu na *scale-up* je to da cjelokupni proces nije poremećen ako jedna od jedinica prestane raditi, jer se može vrlo jednostavno zamijeniti bez utjecaja na ostale operacijske jedinice.^{14,15} Neke od glavnih prednosti razvoja novih procesnih puteva bit će intenzifikacija prijenosa tvari i energije, intenzifikacija kemijske reakcije i cijelog procesa, što će pridonijeti ubrzanju razvoja postojećih i novih postupaka te učinkovitoj uporabi raspoloživih resursa. Mikrosustavi koji se razvijaju imaju mogućnost uklanjanja (izolacije) proizvoda, bolje kontrole prijenosa tvari i energije, poboljšani prijenos u višefaznim sustavima, mogućnost proizvodnje mobilnih postrojenja, energetski su učinkovitiji, a povećava se i mogućnost primjene matematičkih modela za predviđanje fenomena u mikroskopskim uređajima.¹²

Jedan od glavnih nedostataka mikroreaktora je taj da se još uvijek ne mogu primijeniti kao zamjena za sve postojeće sustave. Problemi se mogu javiti i pri radu s viskozim i čvrstim sustavima pri čemu, zbog njihovog malog promjera, može doći do začepjenja mikrokanala. Na ponašanje procesa na molekularnoj razini se i dalje ne može utjecati jer je volumen mikroreaktora prevelik da bi imao znatnijeg utjecaja. Osim toga, visoka cijena izrade, mali protok i izostanak smanjenja troškova pri uvećanju procesa predstavljaju nedostatak tih sustava. Jedan od nedostataka je i cijena pumpe koja se upotrebljava u mikroreaktorskom sustavu. Naime, kako bi se osigurao stabilan protok, potrebno je upotrijebiti pumpe bez pulsa ili s malim pulsom.¹³

Odabir materijala za izradu mikroreaktora

Odabir materijala za izradu mikroreaktora uvelike ovisi o željenoj primjeni te o nekoliko parametara: vrsti reakcije koja se provodi, odnosno o kemijskoj kompatibilnosti s otapalom i reagensom, o korozivnoj otpornosti materijala u slučaju rada u korozivnoj okolini ili korozivnom reakcijskom sustavu, vrsti mikroreaktora, ali i o mehaničkim zahtjevima za traženu čvrstoću pri odabranoj temperaturi i tlaku, cijeni, dostupnosti na tržištu, jednostavnosti proizvodnje i o kvaliteti budućeg održavanja.

U materijale pogodne za izradu mikroreaktora ubrajaju se: staklo, keramika, metali, odnosno njihove legure te polimerni materijali kao što su poli(metil-metakrilat) (PMMA), polikarbonat (PC), poli(dimetilsiloksan) (PDMS), polipropilen (PP), poli(tetrafluoretilen) (PTFE), poli(etereterketon) (PEEK) i slični. Polimerni materijali su najčešće, u odnosu na ostale navedene materijale, cijenom pristupačniji, fleksibilniji, imaju poboljšanu biokompatibilnost i bioaktivnost, međutim glavni nedostaci su im niska toplinska stabilnost te niska toplinska i električna provodnost.

Zbog svoje kemijske inertnosti i prozirnosti staklo se ubraja u najčešće upotrebljavani materijal za izradu mikroreaktora.¹⁶⁻²⁰ Staklo je amorfni, prozirni materijal koji nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije i svoju primjenu pronalazi u svakodnevnom životu, industriji, znanosti, umjetnosti te građevinarstvu. Stakla se općenito klasificiraju i nazivaju po svojem kemijskom sastavu, o čemu ovisi i fizička i kemijska svojstva stakla. Kemijska postojanost stakla je jedno od najznačajnijih svojstava stakla. Općenito je postojanost prema vodi, kiselinama i lužinama dobra, ali ovisi o sastavu stakla te opada povišenjem temperature.²

Sirovine za proizvodnju stakla mogu se podijeliti na temeljne sirovine koje ulaze u konstituciju stakla te pomoćne sirovine u koje se ubrajaju sredstva za uklanjanje boja i bistrenje taline te sredstva za bojenje.^{2,22}

Temeljni sastojak stakla je silicijev dioksid (SiO_2), dok se uz njega, za dobivanje natrijskog stakla dodaje Na_2O i CaO (omjer $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 6$), a za dobivanje kalijevog stakla umjesto Na_2O dodaje se K_2O . Olovno staklo nastaje zamjenom oksida CaO iz kalijevog stakla olovo(II) oksidom, PbO . U sastavu borosilikatnog i alumosilikatnog stakla dio SiO_2 zamijenjen je s B_2O_3 , odnosno Al_2O_3 , dok je udjel ostalih oksida mnogo manji. U odnosu na sastav navedenih vrsta stakla, gdje uz SiO_2 imamo razne dodatke kako bi se snizilo talište te kako bi se modificirala optička, toplinska i mehanička svojstva, kvarcno staklo je po sastavu vrlo čisto SiO_2 . Zašto upotrijebiti kvarcno staklo? Neke od njegovih najvećih prednosti su ekstremno niska toplinska rastezljivost, vrlo niska toplinska vodljivost, izvrsna postojanost prema nefluoriranim kiselinama, otapalima i plazmi, a i tvrde je od ostalih vrsta stakla. Međutim, osim prednosti, treba spomenuti i nedostatke te vrste stakla, odnosno zašto ga ne upotrebljavati: znatno viša cijena od standardnih staklenih materijala, gdje posebno treba spomenuti visoku temperaturu taljenja zbog koje raste cijena izrade (taljenja i puhanje materijala), a s vremenom pri povišenim temperaturama može doći do ulegnuća i sličnih deformacija.^{2,22,23}

Borosilikatno staklo, koje se naziva i inženjersko staklo, u usporedbi s kvarcnim staklom ima nižu cijenu izrade, lako se oblikuje, prilikom kontinuiranog rada toplinski je stabilno do 450 °C i pri kratkotrajnom radu do 600 °C. U odnosu na druga stakla postojanije je na nefluorirane kiseline te je mehanički čvršće i tvrđe od običnog, natrijskog stakla. Neki od razloga zašto se ta vrsta stakla ne bi trebala upotrijebiti, odnosno njegovi nedostaci su: materijal neće zadržati svoj oblik ukoliko se dulje razdoblje izlaže temperaturama višim od 450 °C, cijena stakla je 2 do 3 puta skuplja od natrijskog stakla, prilikom dulje primjene kemikalija može doći do oštećenja materijala, posebice prilikom primjene nekih kiselina i lužina.²³

Gotovo 90 % stakla koje se upotrebljava u svijetu je neka od 50 000 varijacija običnog, natrijskog stakla. Prednosti te vrste stakla su niska cijena, što omogućuje masovnu proizvodnju, nisko talište, mekše je od borosilikatnog i kvarcnog stakla, dok se kao nedostaci navode: činjenica da može doći do ulegnuća pri relativno niskim temperaturama, niska otpornost na ogrebotine te zato jer ima visoku toplinsku rastezljivost ima vrlo malu otpornost na nagle temperaturne promjene. Također, primjena čistih kemikalija oštećuje staklo i smanjuje mogućnosti primjene.²³

Staklo je postojano na organske i anorganske tvari, izuzevši fluorovodičnu kiselinu i vruće koncentrirane baze. Transparentnost omogućava optičku kontrolu tijekom odvijanja reakcija, a osim toga dopušten je pristup svjetlu, što je prednost u reakcijama koje prisutnost svjetla ubrzava. Staklo u usporedbi s nekim drugim materijalima, npr. bakrom, pokazuje bolja svojstva prilikom strujanja fluida jer se smanjuje aksijalno provođenje topline, koje negativno utječe na temperaturni profil.⁸ U izradi mikroreaktora mogu se upotrijebiti i specijalna stakla, kao npr. već spomenuto borosilikatno staklo, koje omogućava dobra toplinska i mehanička svojstva, kvarcno staklo, koje posjeduje veliko temperaturno područje primjene i iznimno velik otpor prema kemijskim reakcijama te fotoosjetljivo staklo. Još jedna od prednosti stakla je što se mikroreaktori izrađeni od tog materijala mogu lako zabrtviti. Međutim ta prednost može se manifestirati i kao nedostatak jer se oni kasnije više ne mogu otvoriti. Osim toga, glavni nedostaci stakla kao materijala za reaktore su: krhkost, neočekivano pucanje, slabo podnošenje temperaturnih oscilacija, mogućnost otpuštanja tvari koje su upotrijebljene za poboljšanje mehaničkih svojstava stakla.²²

Keramički materijali su proizvodi od gline koji se oblikuju u kapljevitom, plastičnom ili suhom stanju, nakon čega se suše i peku pri visokim temperaturama kako bi se dobila potrebna mehanička svojstva. Danas se keramičkim proizvodima smatraju i materijali koji ne sadrže glinu ili druge silikate, ali imaju sličnu tehnologiju izrade i prerade kao i keramika. Temeljne sirovine za izradu keramičkih materijala su plastične gline i dodatci – glinenci (služe za sniženje temperature taljenja gline) i kvarcni pijesak (za reguliranje plastičnosti). Postoje različite vrste keramike kao što su: kiselostalna keramika (sadrži preko 70 % SiO₂), vatrostalna keramika, funkcionalna keramika te tehnička keramika, koja se dijeli na oksidnu (Al₂O₃, ZrO₂, Al₂TiO₅) te neoksidnu (SiC, TiN, TiC, AlN i druge).²

Konstruktivna keramika, u odnosu na metalne materijale, ima višu tvrdoću, višu tlačnu čvrstoću, posebice pri visokim

temperaturama, viši modul elastičnosti, bolja izolacijska svojstva, višu otpornost na trošenje, bolju kemijsku postojanost u različitim medijima i nižu gustoću. Nedostaci keramika su visoka krhkost, niska postojanost prema temperaturnim promjenama i niska rastezna čvrstoća.²

Mikroreaktori od keramike upotrebljavaju se zbog njezine iznimno visoke kemijske kompatibilnosti i mehaničke otpornosti, čak i u kritičnijim uvjetima nego ostali materijali.^{24,25}

Metali imaju svojstvo velike električne i toplinske vodljivosti, posjeduju metalni sjaj, kovkost, duktilnost i najčešće veliku gustoću. Rijetko se upotrebljavaju u elementarnom stanju, a radi poboljšanja mehaničkih i kemijskih svojstava dodaju im se određeni udjeli drugih metala i nemetala, koji onda zajedno s temeljnim metalom čine legure. Najčešće upotrebljavani metalni konstrukcijski materijali su na osnovi željeza, bakra, aluminijska, cinka, olova, kositra, titanija, magnezija i njihovih legura. Željezo je tehnički najznačajniji metal, međutim, kako je termodinamički nepostojano u kontaktu s kisikom, tako mu se dodaju različiti legirajući elementi i kao rezultat toga dobivaju se postojani materijali koji se nazivaju nehrđajući čelici, a razlikuju se ovisno o udjelu pojedinog legirajućeg elementa.²

Metali se u izradi mikroreaktora upotrebljavaju zbog izvanrednih mehaničkih, fizikalnih te toplinskih i kemijskih svojstava. Općenito su prilično postojani na razni spektar kemikalija. Neki od najčešće upotrebljivanih metala za izradu mikroreaktora su nehrđajući čelik, titanij, aluminij, bakar, nikal, platina, paladij, srebro te razne legure.^{9,26-28}

Oko 1997. godine, uslijed investiranja tvrtki u razvoj mikrosustava, javlja se zanimanje za upotrebu polimera kao materijala za izradu mikroreaktorskih sustava.²⁹

Izrada mikroreaktorskih sustava od polimernih materijala u početku je bila zaštićena patentima i stoga nisu postojali literaturni radovi na tu tematiku. VerLee i sur.^{29,30} objavili su 1996. prvi primjer mikroreaktorskog sustava u cijelosti izrađenog od polimernog materijala. Međutim dimenzije kanala bile su velike i zbog toga je u takvom sustavu moglo doći do pojave turbulentnog toka, što nije slučaj kod prvih mikroreaktora.

Polimeri su prirodne ili sintetske makromolekule koje se sastoje od više osnovnih jedinica (monomera). U prirodne polimere ubrajaju se celuloza, škrob, svila, pamuk, vuna i slično, dok su u skupini sintetskih polimera najpoznatiji polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid) i drugi. Polimernim materijalima mogu se dodavati punila, katalizatori, različiti stabilizatori i slično.³¹

Potencijal u upotrebi polimernih materijala za izradu mikroreaktora leži u njihovoj niskoj cijeni, velikoj fleksibilnosti uređaja i lakoj montaži. Međutim, pri upotrebi polimernih materijala, treba voditi računa o reakcijama koje se provode jer su polimeri skloni bubrenju i otapanju u doticaju s organskim otapalima. Također, visoke temperature obično ograničavaju upotrebu polimernih materijala, međutim, danas postoje polimerni materijali koji mogu podnijeti temperature do 400 °C i više. Osim visokih temperatura, visoki tlakovi mogu biti ograničavajući faktor za upotrebu polimernih materijala.³²

Najčešće se za izradu mikroreaktora upotrebljavaju ili polimerne mješavine ili se u polimer dodaju punila, plastifikatori, antioksidansi, UV stabilizatori i slično. Modifikacijom površinskih svojstava polimernih materijala primjenom dodataka za polimere ili naknadnom modifikacijom površine utječe se na površinska svojstva materijala, što može imati utjecaj na tok fluida pa posljedično i na tijek reakcije.³³

Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) se ubraja u skupinu polimernih organosilicijskih spojeva i najčešće je upotrebljavan anorganski polimer na osnovi silicija. To je kemijski inertan, toplinski stabilan i optički proziran materijal. Radno temperaturno područje kreće mu se od -40 do 150 °C te je postojan na starenje, oksidaciju, vlagu i ultraljubičasto zračenje.^{34,35}

PDMS se za izradu mikroreaktorskih sustava upotrebljava zbog kombinacije različitih faktora: lakog oblikovanja, dobre kemijske postojanosti te toplinskog i optičkog ponašanja.^{27,36-39}

Iako pokazuju ograničenja prilikom rada s organskim otapalima, i poli(metil-metakrilat) (PMMA) i tiolne smole ubrajaju se u materijale za proizvodnju mikroreaktorskih sustava.^{27,40,41}

PMMA je amorfan polimer, velike prozirnosti, lako se obrađuje, postojan je na oksidaciju, svjetlost, kao i na mikrobiološku razgradnju. Kao zamjena za staklo u izradi mikroreaktorskih sustava upotrebljava se zbog relativno visoke čvrstoće i jer je lakši od stakla. Češće se upotrebljavaju poli(tetrafluoroetilen) (PTFE) i poli(etereterketon) (PEEK).^{10,42} PTFE čini 90 % ukupne potrošnje fluoriranih polietilena, a poznat je i pod trgovačkim nazivom Teflon. PTFE je iznimno postojan na utjecaj kemikalija pri povišenim temperaturama, čak mu ni jake kiseline, lužine i vodikov peroksid pri povišenim temperaturama ne mijenjaju svojstva. Strukturu mu donekle mogu, pri povišenim temperaturama, razoriti rastaljeni alkalijski metali, natrij u tekućem amonijaku i plinoviti fluor. PEEK se ubraja u toplinski postojane polimere, ima dobra mehanička svojstva, vrlo teško je topljiv i kemijski je postojan. Glavni nedostatak mu je visoka cijena koja ograničava primjenu.³¹

Treba naglasiti da su odabir materijala i način izrade ključni čimbenici jer imaju izravan utjecaj na površine kanala u kojima se odvijaju reakcije. Naime, i materijali i način izrade mikroreaktora utječu na hrapavost mikrokanala koja pak utječe na vrstu strujanja fluida, odnosno mehanizam prijenosa tvari i topline te pad tlaka u sustavu.

Postupci izrade mikroreaktora

Ovisno o materijalima, odabiru se postupci izrade mikroreaktora. Većina postupaka za izradu mikrostrukture ima korišćene u proizvodnji poluvodiča ili iz precizne strojne obrade. Dobro poznati procesi i postupci primijenjeni su za proizvodnju mikrostrukture, uz prilagodbu i poboljšanja kako bi se postigle željene dimenzije. U rijetkim slučajevima bilo je moguće primijeniti istu tehniku u makro- i mikroproizvodnji.⁴³

Najčešći postupci izrade su mokro i suho jetkanje (engl. *wet and dry etching*), pri čemu se za izradu mikrokanala preporučuje suho jetkanje jer je učinkovitije,^{27,44,45} zatim injekcijsko prešanje (engl. *injection molding*), litografija (engl. *lithography*), koja se dijeli na fotolitografiju (engl. *photolithography*), meku litografiju (engl. *soft lithography*) i litografiju rendgenskim zrakama (engl. *X-ray lithography*), lasersko mikrooblikovanje, pjeskarenje (engl. *powder blasting*), vruće utiskivanje (engl. *hot embossing*), strojna obrada (engl. *machining*) i aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*).^{27,29,43}

Pri oblikovanju mikroreaktora treba uzeti u obzir karakteristike fluida, vrijeme trajanja reakcije, dimenzije mikroreaktora, ukupni volumen i protok fluida u svim mikrokanalima, temperaturu i tlak sustava, jer promjenom samo jedne veličine procesa dolazi do promjene značajki procesa.¹⁴

Za proizvodnju staklenih mikroreaktora pogodan je manji broj postupaka, a najčešće su to: mokro jetkanje, pri čemu se može upotrijebiti fluorovodična kiselina te pjeskarenje.^{16,21}

Mikroreaktori od keramičkih materijala obično se izrađuju srašćivanjem praha ili alternativno, injekcijskim prešanjem. Postoje neki keramički materijali koji se mogu izraditi strojnom obradom, a osim toga aditivne tehnologije, odnosno tehnologije taložnog očvršćivanja i stereolitografije mogu se primijeniti na keramičkim gustim suspenzijama.⁴³

Još jedna od mogućih upotreba keramika su premazi ili pjene unutar, primjerice metalnih mikroreaktora.⁴³

Za mnoge metale jetkanje je relativno jeftin i uhodan postupak kojom se dobivaju strukture s dimenzijama u milimetarskom području. Taj postupak je dobro opisan u literaturi.^{32,43,46} Kako se ne mogu svi materijali jednostavno i jeftino jetkati, posebice plemeniti metali, potrebno je primijeniti druge postupke, među kojima se nalazi i strojna obrada. Tim postupkom moguće je izrađivati mikrostrukture na plemenitim metalima, kao i na standardnim metalnim materijalima i njihovim legurama. Ovisno o materijalu, bira se postupak strojne obrade, u koju se ubrajaju erozija iskrom (engl. *spark erosion*), strojna obrada laserom (engl. *laser machining*) i mehaničke strojne obrade (engl. *mechanical precision machining*). U tom slučaju mehanička strojna obrada označava glodanje, bušenje, razrezivanje, kao i utiskivanje. Dok su erozija iskrom i strojna obrada laserom pogodne za bilo koju vrstu metala, upotreba precizne strojne obrade ovisi o svojstvima materijala, odnosno o stabilnosti pojedine legure. Kvaliteta dobivena tom metodom ovisi o materijalu te o parametrima strojne obrade.⁴³

Za izradu metalnih mikrostrukture moguće je primijeniti i postupak utiskivanja, kojim se mogu dobiti mikrostrukturne veličine do nekoliko desetaka mikrometara.^{32,43}

Mikroreaktori od polimernih materijala izrađuju se različitim postupcima, a najčešće su to: vruće utiskivanje, injekcijsko prešanje, litografija, laserska fotoablacija, laserska litografija i slično.

Postupak utiskivanja, odnosno vrućeg utiskivanja za proizvodnju plastičnih mikroreaktora prvi put je u kasnim de-

vedesetim godinama 20. stoljeća opisalo nekoliko istraživačkih grupa.^{29,47–49} Mikroreaktori PS, PETG, PMMA, PVC i PC uspješno su izrađeni tim postupkom.^{29,49,50} Najčešće se upotrebljava silikonsko utiskivalo kao alat za utiskivanje prilikom izrade mikroreaktora od polimernih materijala.²⁹

Injekcijsko prešanje primjenjuje se za proizvodnju mikrokanala u polimernim materijalima kao što su PMMA i PC.^{29,51} Utiskivanje i injekcijsko prešanje su dva postupka koja su uhodana za masovnu i serijsku proizvodnju mikroreaktorskih uređaja.^{46,52,53} Litografijom se najčešće izrađuju mikroreaktorski sustavi od PDMS-a, međutim, taj postupak može se primijeniti i pri radu s drugim elastomerima.^{54,55} Osim litografije, i litografija rendgenskim zrakama primjenjuje se za izradu polimernih mikrosustava, a najčešće na PMMA.^{56,57} Laserska fotoablacija je postupak koji su Roberts i sur.⁵⁸ 1997. godine predstavili kao postupak pogodan za stvaranje mikrokanala. Tim postupkom mikrokanali su rađeni na raznim komercijalno dostupnim polimernim materijalima, uključujući polikarbonat, polistiren, poli(etilen-tereftalat) i druge.^{58–60} Rossier i sur.²⁹ navode jetkanje plazmom kao postupak masovne proizvodnje mikrosustava iz polimernih supstrata. Većina gore navedenih metoda nakon proizvodnje zahtijeva stavljanje poklopca i brtvljenje mikroreaktora kako bi se dobila zatvorena struktura koja odgovara zahtjevima primjene. Brtvljenje je jednostavnije provesti na polimernim sustavima nego onima izrađenim od stakla, metala ili keramike jer se postupak može provesti pri znatno nižim temperaturama upotrebom materijala od kojeg je mikroreaktor i izrađen.^{61,62} Kod polimernih sustava može se upotrijebiti isti materijal za brtvljenje ili materijal koji ima nižu temperaturu staklastog prijelaza, kako ne bi došlo do deformacije mikrokanala tijekom postupka brtvljenja.⁵⁸

Kako se sve više teži novim materijalima za izradu mikroreaktora, tako se teži i razvoju novih postupaka izrade. Popularna tehnika 3D tiskanja, odnosno aditivna proizvodnja, tako nije zaobišla niti proizvodnju mikroreaktora. Nasuprot klasičnim postupcima izrade, aditivna proizvodnja je jednostavnija, brža i jeftinija. Za taj postupak potrebna je shema, odnosno 3D CAD model mikroreaktora i 3D pisač, a zbog jednostavnosti proizvodnje, vrlo lako se može promijeniti oblik i dizajn reaktora i samim time se vrlo jednostavno i brzo može izraditi veći broj mikroreaktora. Glavna prednost tih postupaka je što omogućuje pravljenje proizvoda vrlo komplicirane geometrije, proizvodi se izrađuju izravno na opremi za aditivne postupke te nema potrebe za dodatnim alatima. Nekoliko postupaka koje se ubrajaju u aditivne, a danas se najčešće primjenjuju su:

- stereolitografija (engl. *stereolithography*, SL/SLA)
- PolyJet postupak
- selektivno lasersko sraščivanje (engl. *selective laser sintering*, SLS)
- 3D tiskanje (engl. *3D Printing*, 3DP)
- taložno očvrščivanje (engl. *fused deposition modelling*, FDM)
- proizvodnja laminiranih objekata (engl. *laminated object manufacturing*, LOM)
- očvrščivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom (engl. *digital light processing*, DLP)

- izravno taloženje metala (engl. *laser engineering net shape*, LENS i engl. *direct metal deposition*, DMD)
- taljenje s pomoću snopa elektrona (engl. *electron beam melting*, EBM)
- selektivno lasersko taljenje (engl. *selective laser melting*, SLM)⁶³

Zaključak

Pregledom materijala za izradu mikroreaktora vidljivo je da se za njihovu izradu može upotrijebiti čitav spektar materijala. Iako je staklo zbog svoje inertnosti i prozirnosti najpopularnije za izradu mikroreaktora, u današnje vrijeme se sve više eksperimentira s novim materijalima, a jedan od najbitnijih čimbenika su cijena i jednostavnost izrade novih mikroreaktorskih sustava. Cilj je razviti nove materijale koji će uz navedene prednosti pokazati dobra mehanička i fizikalno-kemijska svojstva. Razvojem postupaka izrade mikroreaktora povećava se broj materijala pogodnih za izradu mikrostrukture, čime se olakšava razvoj integriranih reakcijsko-separacijskih sustava koji vode intenzifikaciji procesa, što će pridonijeti ubrzanju razvoja postojećih i novih postupaka proizvodnje te učinkovitoj upotrebi raspoloživih resursa.

ZAHVALA

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2014-09-3154.



Literatura References

1. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=43280> (18. 10. 2016.).
2. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007., str. 17–41.
3. W. Loehder, L. Bergann, Akademie der Wissenschaften der Ddr, Jan 21 1986, DD 246257 A1, 1987.
4. K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, Chemistry in microstructured reactors, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 406–446, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200300577>.
5. K. Schubert, W. Bier, G. Linder, D. Seidel, Herstellung und test von kompakten mikrowärmeüberträgern, *Chem. Ing. Tech.* **61** (1989) 172–173, doi: <https://doi.org/10.1002/cite.330610222>.
6. DECHEMA-Monographs, ed. W. Ehrfeld, DECHEMA, Frankfurt, 1995, p. 132.
7. O. Worz, K. P. Jäckel, T. Richter, A. Wolf, Microreactors – A new efficient tool for reactor development, *Chem. Eng. Technol.* **24** (2001) 138–142, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200102\)24:2<138::AID-CEAT138>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200102)24:2<138::AID-CEAT138>3.0.CO;2-C).
8. J. J. Lerou, M. P. Harold, J. Ryley, J. Ashmead, T. C. O'Brien, M. Johnson, J. Perrotto, C. T. Blaisdell, T. A. Rensi, J. Nyquist, Microfabricated mini-chemical systems: technical feasibility, u Ehrfeld (ur.), *Microsystem technology for chemical and biological microreactors*, DECHEMA Monographs, Vol. 132, VCH, Weinheim, 1996., str. 51–69.

9. W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, *Microreactors: New technology for modern chemistry*, Wiley-VCH, 2000., doi: <https://doi.org/10.1002/3527601953>.
10. Y. Asano, S. Togashi, H. Tsudome, S. Murakami, *Microreactor Technology: Innovations in production process*, Pharm. Eng. **30** (2010) 32–42.
11. P. J. Kitson, M. H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices, *Lab Chip* **12** (2012) 3267–3271, doi: <https://doi.org/10.1039/c2lc40761b>.
12. R. Wohlgemuth, I. Plazl, P. Žnidaršič-Plazl, K. V. Gernaey, J. M. Woodley, *Microscale technology and biocatalytic processes: opportunities and challenges for synthesis*, Trends Biotechnol. **33** (2015) 302–314, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.02.010>.
13. A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek, B. Zelić, *Mikroreaktori*, Kem. Ind. **59** (2010) 227–248.
14. A. Šalić, A. Tušek, B. Zelić, Application of microreactors in medicine and biomedicine, *J. Appl. Biomed.* **10** (2012) 137–153, doi: <https://doi.org/10.2478/v10136-012-0011-1>.
15. V. Hessel, S. Hardt, H. Lowe, *Chemical Micro process engineering: Fundamentals, modelling and reactions*, WILEY-VCH, Weinheim, 2004., doi: <https://doi.org/10.1002/3527603042>.
16. R. Mazurczyk, G. El Houry, V. Dugas, B. Hannes, E. Laurenceau, M. Cabrera, S. Krawczyk, E. Souteryrand, J. P. Cloarec, Y. Chevolut, Low-cost, fast prototyping method of fabrication of the microreactor devices in soda-lime glass, *Sensor Actuat. B-Chem.* **128** (2008) 552–559, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.033>.
17. P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. L. Zhang, *Micro reactors: principles and applications in organic synthesis*, *Tetrahedron* **58** (2002) 4735–4757, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00432-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00432-5).
18. A. W. Chow, Lab-on-a-chip: Opportunities for chemical engineering, *AIChE J.* **48** (2002) 1590–1595, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690480802>.
19. Y. Kikutani, T. Horiuchi, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori, Glass microchip with three-dimensional microchannel network for 2 × 2 parallel synthesis, *Lab Chip* **2** (2002) 188–192, doi: <https://doi.org/10.1039/B208382P>.
20. Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa, *Microfabrication of 3D Hollow Structures Embedded in Glass by Femtosecond Laser for Lab-on-a-Chip Applications*, *Appl. Surf. Sci.* **248** (2005) 172–176, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2005.03.078>.
21. T. R. Dietrich, A. Freitag, R. Scholz, Production and characteristics of microreactors made from glass, *Chem. Eng. Technol.* **28** (2005) 477–483, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.200500020>.
22. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57714> (20. 11. 2016.).
23. URL: <https://rayotek.com/tech-specs/material-comparisons.htm> (30. 10. 2016.).
24. R. Knitter, M. A. Liauw, Ceramic microreactors for heterogeneously catalysed gas-phase reactions, *Lab Chip* **4** (2004) 378–383, doi: <https://doi.org/10.1039/b403361b>.
25. K. Jain, C. Wu, S. V. Atre, G. Jovanovic, V. Narayanan, S. Kimura, Synthesis of nanoparticles in high temperature ceramic microreactors: design, fabrication and testing, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **6** (2009) 410–419, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02285.x>.
26. L. L. Makarshin, Z. P. Pai, V. N. Parmon, Microchannel systems for fine organic synthesis, *Russ. Chem. Rev.* **85** (2016) 139–155, doi: <https://doi.org/10.1070/RCR4484>.
27. S. Das, V. C. Srivastava, Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: A review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters, *Photochem. Photobiol. Sci.* **15** (2016) 714–730, doi: <https://doi.org/10.1039/C5PP00469A>.
28. X. Yao, Y. Zhang, L. Du, J. Liu, J. Yao, Review of applications of microreactors, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **47** (2015) 519–539, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.078>.
29. H. Becker, L. E. Locascio, Polymer microfluidic devices, *Talanta* **56** (2002) 267–287, doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00594-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00594-X).
30. D. VerLee, A. Alcock, G. Clark, T. M. Huang, S. Kantor, T. Nemcek, J. Norlie, J. Pan, F. Walsworth, S. T. Wong, Fluid circuit technology: Integrated interconnect technology for miniature fluidic devices, technical digest, solid-state sensor and actuator workshop, Hilton Head Island, SC, (1996) 9–14.
31. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
32. J. J. Brandner, *Metallic, Steel, Ceramic and Plastic Microreactors*, u V. Hessel, A. Renken, J. C. Schouten, J.-I. Yoshida (ur.), *Micro Process Engineering, Vol. 2: Devices, Reactions and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009., str. 25–43.
33. D. Vrsaljko, I. Grčić, C. Guyon, G. Schelcher, M. Tatoulian, Designing hydrophobicity of the PLA polymer blend surfaces by ICP etching, *Plasma Process. Polym.* **13** (9) (2016) 869–878, doi: <https://doi.org/10.1002/ppap.201500218>.
34. A. Mata, A. J. Fleischman, S. Roy, Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems, *Biomed. Microdevices* **7** (2005) 281–293, doi: <https://doi.org/10.1007/s10544-005-6070-2>.
35. <http://www.elveflow.com/microfluidic-tutorials/microfluidic-reviews-and-tutorials/the-poly-di-methyl-siloxane-pdms-and-microfluidics/> (25. 8. 2017.).
36. M. Svedberg, M. Veszelei, J. Axelsson, M. Vangbo, F. Nikolajeff, Poly(dimethylsiloxane) microchip: Microchannel with integrated open electrospray tip, *Lab Chip* **4** (2004) 322–327, doi: <https://doi.org/10.1039/b402490g>.
37. O. Hofmann, P. Niedermann, A. Manz, Modular approach to fabrication of three-dimensional microchannel systems in PDMS application to sheath flow microchips, *Lab Chip* **1** (2001) 108–114, doi: <https://doi.org/10.1039/B105110P>.
38. S. Sabellaa, G. Vecchiob, V. Brunettib, R. Cingolania, R. Rinaldib, P. P. Pompa, Direct PCR analysis of biological samples in disposable plastic microreactors for biochip applications, *J. Anal. Chem.* **66** (2011) 528–534, doi: <https://doi.org/10.1134/S1061934811050170>.
39. M. Rasponi, T. Ullah, R. J. Gilbert, G. B. Fiore, T. A. Thorsen, Realization and efficiency evaluation of a micro-photocatalytic cell prototype for real-time blood oxygenation, *Med. Eng. Phys.* **33** (2011) 87–892, doi: <https://doi.org/10.1016/j.medengphys.2010.10.008>.
40. A. Muck, J. Wang, M. Jacobs, Fabrication of poly (methyl methacrylate) microfluidic chips by atmospheric molding, *Anal. Chem.* **76** (2004) 2290–2297, doi: <https://doi.org/10.1021/ac035030+>.
41. H. Eskandarloo, A. Badiei, Fabrication of an inexpensive and high efficiency microphotoreactor using CO₂ laser technique for photocatalytic water treatment applications, *Environ. Technol.* **36** (2015) 1063–1073, doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.974681>.
42. S. Kuhn, T. Noël, L. Gu, P. L. Heidera, K. F. Jensen, A Teflon microreactor with integrated piezoelectric actuator to han-

- dle solid forming reactions, *Lab Chip* **11** (2011) 2488–2492, doi: <https://doi.org/10.1039/c1lc20337a>.
43. J. J. Brandner, Fabrication of microreactors made from ceramics and metals, u T. Wirth (ur.), *Microreactors in organic chemistry and catalysis*, Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013, str. 35–51.
 44. E. Belloy, S. Thurre, E. Walckiers, The introduction of powder blasting for sensors and microsystem applications, *Sensor. Actuat. A: Phys.* **84** (2000) 330–337, doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00390-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00390-3).
 45. J.-H. Park, N.-E. Lee, J. Lee, Deep dry etching of borosilicate glass using SF₆ and SF₆/Ar inductively coupled plasma, *Microelectron. Eng.* **8** (2005) 119–128, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.07.006>.
 46. M. Madou, *Fundamentals of microfabrication*, CRC Press, London, 1997.
 47. L. Martynova, L. E. Locascio, M. Gaitan, G. W. Kramer, R. G. Christensen, W. A. MacCrehan, Fabrication of plastic microfluid channels by imprinting methods, *Anal. Chem.* **69** (1997) 4783–4789, doi: <https://doi.org/10.1021/ac970558y>.
 48. H. Becker, U. Heim, Polymer hot embossing with silicon master structures, *Sens. Mater.* **11** (1999) 297–304.
 49. H. Becker, W. Dietz, P. Dannberg, Microfluidic manifolds by polymer hot embossing for micro-TAS applications, u D.J. Harrison, A. van den Berg (ur.), *MicroTotal Analysis Systems '98*, Kluwer, Dordrecht, 1998, str. 253–256.
 50. H. Becker, U. Heim, Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures, *Sensor. Actuators A: Phys.* **83** (2000) 130–135, doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00296-X](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00296-X).
 51. R. M. McCormick, R. J. Nelson, M. G. Alonso-Amigo, D. J. Benvegna, H. H. Hooper, Microchannel electrophoretic separations of DNA in injection-molded plastic substrates, *Anal. Chem.* **69** (1997) 2626–2630, doi: <https://doi.org/10.1021/ac9701997>.
 52. J. A. Mohr, A. Last, U. Hollenbach, T. Oka, U. Wallrabe, A modular fabrication concept for microoptical systems, *J. Lightwave Technol.* **21** (2003) 643–647, doi: <https://doi.org/10.1109/JLT.2003.809578>.
 53. M. Heckeke, W. K. Schomburg, Review on micro molding of thermoplastic polymers, *J. Mikromech. Mikroeng.* **14** (2004) R1–R14, doi: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/3/R01>.
 54. E. Delamarque, A. Bernard, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, H. Biebuyck, Microfluidic networks for chemical patterning of substrates: design and application to bioassays, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 500–508, doi: <https://doi.org/10.1021/ja973071f>.
 55. R. S. Martin, A. J. Gawron, S. M. Lunte, Dual-electrode electrochemical detection for poly(dimethylsiloxane)-fabricated capillary electrophoresis microchips, *Anal. Chem.* **72** (2000) 3196–3202, doi: <https://doi.org/10.1021/ac000160t>.
 56. S. M. Ford, J. Davies, B. Kar, S. D. Qi, S. McWhorter, S. A. Soper, C. K. Malek, Micromachining in plastics using X-ray lithography for the fabrication of micro-electrophoresis devices, *J. Biomech. Eng.* **121** (1999) 13–21, doi: <https://doi.org/10.1115/1.2798035>.
 57. S. M. Ford, B. Kar, S. McWhorter, J. Davies, S. A. Soper, M. Klopf, G. Calderon, V. Saile, Microcapillary electrophoresis devices fabricated using polymeric substrates and X-ray lithography, *J. Microcolumn. Sep.* **10** (1998) 413–422, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-667X\(1998\)10:5<413::AID-MCS4>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(1998)10:5<413::AID-MCS4>3.0.CO;2-J).
 58. M. A. Roberts, J. S. Rossier, P. Bercier, H. Girault, UV laser machined polymer substrates for the development of microdiagnostic systems, *Anal. Chem.* **69** (1997) 2035–2042, doi: <https://doi.org/10.1021/ac961038q>.
 59. J. S. Rossier, P. Bercier, A. Schwarz, S. Loridant, H. H. Girault, Topography, crystallinity and wettability of photoablated PET surfaces, *Langmuir* **15** (1999) 5173–5178, doi: <https://doi.org/10.1021/la9809877>.
 60. N. Xu, Y. Lin, S. A. Hofstadler, D. Matson, C. J. Call, R. D. Smith, A microfabricated dialysis device for sample clean-up in electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* **70** (1998) 3553–3556, doi: <https://doi.org/10.1021/ac980233x>.
 61. L. E. Locascio, C. E. Perso, C. S. Lee, Measurement of electroosmotic flow in plastic imprinted microfluid devices and the effect of protein adsorption on flow rate, *J. Chromatog. A* **857** (1999) 275–284, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00774-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00774-8).
 62. S. A. Soper, S. M. Ford, S. Qi, R. L. McCarley, K. Kelly, M. C. Murphy, Polymeric microelectromechanical systems, *Anal. Chem. A* **72** (2000) 642A–651A, doi: <https://doi.org/10.1021/ac0029511>.
 63. M. Šercer, D. Godec, A. Pilipović, *Additive technologies for the SMEs*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2014.

SUMMARY

Materials for Microreactor Fabrication

Zana Hajdari Gretić, Tin Rahelić, and Domagoj Vrsaljko*

Microreactors are reactor systems developed in microscopic scale, and because of their high interface area they have advantages when compared to classic – macroreactor systems. Selection of materials for microreactor production depends on the reaction type, material and solvent compatibility, mechanical requirements, price and market availability. The most commonly used materials are different types of glass, ceramics, metals and polymers. Manufacturing processes depend on the material, and the most popular processes are etching, lithography, sandblasting, machining, injection molding, and additive manufacturing.

Keywords

Microreactors, materials, manufacturing processes

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Review
Received December 14, 2016
Accepted September 27, 2017