Materijali za izradu mikroreaktora

Horvat, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:557106

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Horvat

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tomislav Horvat

MATERIJALI ZA IZRADU MIKROREAKTORA

Voditelj rada: dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:
Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko
Dr. sc. Zana Hajdari Gretić, poslijedoktorand
Dr. sc. Anita Šalić, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2016.

Sažetak:

U radu su navedeni neki materijali koji se koriste za izradu mikroreaktora. Među njima se nalaze polimeri, keramika, staklo te metali. Navedena su fizikalna, mehanička i toplinska svojstva te kemijska reaktivnost odnosno inertnost. Kemijska obilježja bitna su zbog toga što nam ukazuju na to koji materijal je najbolje upotrijebiti ukoliko imamo agresivne reaktante. U uvodu kratko je objašnjen koncept budućih postrojenja koja bi primjenjivale mikroreaktore za sintezu kemijskih spojeva koje koristimo u svakodnevnom životu. Fizikalna i mehanička svojstva nam govore o izdržljivosti materijala na temperaturu i samoj kvaliteti materijala te gustoći. Toplinska nam svojstva govore o razini deformacije mikrostruktura uslijed povećanja temperature. Toplinska vodljivost nam govori kako brzo se materijal može riješiti topline generirane kemijskom reakcijom, odnosno koliko brzo može sustav nadoknaditi izgubljenu toplinu iz okoline. Najbitniji materijal za izradu mikroreaktora je staklo, nakon toga slijede polimerni materijali koji se često koriste kao materijal za izradu mikrostruktura.

Ključne riječi: materijali, mikroreaktori, mikrostrukture

Abstract:

In this paper materials used for production of microreactors are discussed. Amongst these materials are glass, ceramics, polymers and metals. Physical, mechanical, thermal properties and chemical reactivity or inertness are listed. Chemical properties of materials for microreactors are important because they point out the material that is best used if aggressive reactants are used. In the introduction the concept of future plants that use microreactors for the synthesis of chemical compounds used in everyday life are explained. Physical and mechanical properties tell us about the durability of materials towards the temperature, the quality of the material and density. Thermal properties tell us about the level of deformation microstructure due to increases in temperature. Thermal conductivity tells us how fast the material can exchange the heat generated by a chemical reaction, and how well the system can quickly make up for the lost heat from the environment. The most important materal used for production of microreactors is glass, after that polymeric materials, which are often used as materials for the microstructures.

Key words: materials, microreactors, microstructures

Sadržaj

1. Uvod ... 1
2. Opći dio ... 2
2.1. Općenito o mikroreaktorima ... 2
2.2. Općenito o materijalima za izradu mikroreaktora ... 4
2.3. Staklo ... 5
2.3.1. BOROFLOAT® 33 ... 5
2.3.2. PYREX® 7740 ... 6
2.3.3. Foturan ... 7
2.3.4. Sintetičko kvarcno staklo s velikom transmisijom UV zračenja ... 8
2.4. Polimerni materijali ... 8
2.4.1. PDMS ... 10
2.4.2. PTFE ... 12
2.4.3. SU-8 ... 14
2.4.4. PMMA ... 16
2.4.5. PP ... 18
2.4.6. PI ... 20
2.5. Metali ... 21
2.5.1. Aluminij ... 22
2.5.2. Titanij ... 23
2.5.3. Nehrđajući čelik tipa 316 ... 24
2.5.4. Bakar ... 25
2.6. Aluminijev oksid ... 26
2.7. Silicij ... 27
3. Zaključak ... 29
4. Literatura ... 30
5. Životopis ... 35

1. Uvod

Napretkom tehnika izrade mikrostruktura osobito u elektroničkoj industriji (silicijski mikroprocesori koji na veoma maloj površini sadrže tisuće i tisuće komponenata, s obzirom na prijašnje tehnike izrade elektroničkih komponenata) tijekom 1990-ih dolazi se do ideje o korištenju tih tehnika da bi se urezali mikrokanali na pločicu materijala koji zahtjeva određena fizikalna, kemijska i toplinska svojstva (termostabilan, kemijski inertan materijal koji je pogodan za obradu tehnikama za izradu mikrostruktura). Time se dobiva novi koncept kemijskog reaktora znatno manjih dimenzija od konvencionalnih reaktora koji dobiva naziv mikroreaktor. Mikroreaktor je relativno nov pojam u kemijskoj tehnologiji te omogućava drugačije odvijanje kemijskih reakcija u kemiji, farmaceutskoj industriji te molekularnoj biologiji. Mikroreaktori obuhvaćaju vrlo veliku bazu uređaja koji se dalje klasificiraju prema kompleksnosti te primjeni (razlikujemo mikromješalice, mikroreaktore, mikroseparatore, mikrodetektore). Kombinacijom svih tih elemenata dobivamo μ-TAS (eng. *micro total analytical system*), odnosno mikrosustav za provedbu i analizu procesa. Taj sustav nam omogućava da ubacimo reaktante te samo očitamo rezultate. Bitan naglasak proizvodnje i korištenja mikroreaktora stavlja se i na materijale za izradu mikroreaktora. Razlog toga je što je kao i kod svih djelatnosti bitan ekonomski faktor, zatim sigurnost te i sam način stvaranja mikrostrukture, a upravo korištenje materijala optimalne cijene i svojstava te tehnike izrade mikrostruktura omogućuje maksimiziranje profita proizvodnje mikroreaktora. Cijena materijala kao i cijena opreme koja se koristi za stvaranje mikrostruktura limitirajući je faktor pri odabiru tehnike i materijala. S druge strane, što se tiče svojstava materijala najbitnija stvar je da su sigurni za upotrebu kroz duži vremenski period. U to ulazi kemijska inertnost prema okolini i reaktantima, netoksičnost, termostabilnost. Zbog toga se najčešće koriste polimerni materijali, staklo, silicij, određene vrste keramika te metali poput nehrđajućeg čelika i titanija. Staklo se najčešće koristi zbog toga što je prozirno te se može promatrati odvijanje reakcije u realnom vremenu te je inertno prema većini kemijskih spojeva koji se koriste u današnjoj industriji. Metali se najčešće koriste pri izrazito egzotermnim reakcijama zbog toga što su odlični toplinski vodiči te se vrlo brzo rješavaju topline tako da je izmjene s okolinom. Često se mikroreaktori izrađuju od silicija te se mikrostrukture prekriju sa slojem metala, također zbog odlične toplinske vodljivosti.

2. Opći dio

2.1. Općenito o mikroreaktorima

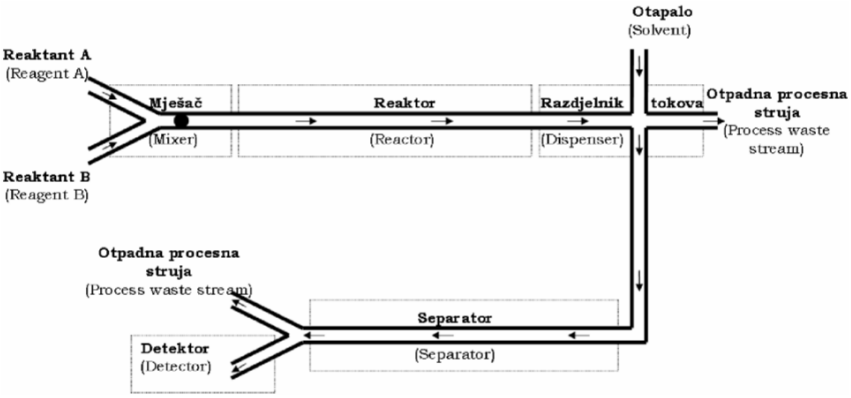
Pojam „mikroreaktor“ originalno se odnosio na male cijevne reaktore koji su se koristili u istraživanju katalize. No sa sve većim napretkom u mikroreakcijskoj tehnologiji postao je sinonim za mikrostrukturne sustave koji se sastoje od višestrukih kanala veličina manjih od 1 milimetra. Kroz te kanale fluid kontinuirano protječe te se odvija kemijska reakcija. Mikroreaktori stvaraju manje otpada, pa ne treba kupovati kompliciranе sustave za pročišćavanje otpadnih tokova te je veća sigurnost u odnosu na konvencionalne reaktore. Manji reakcijski volumen zajedno sa visokim prijenosom topline i tvari omogućava odvijanje reakcija pri ekstremnijim reakcijskim uvjetima sa većim prinosima nego što bi mogli dobiti koristeći konvencionalne reaktore [1].

Specifičnost mikroreaktora je to što je reaktorski prostor zapravo serija mikrokanala tipičnih dimenzija od 10 do 500 μm. Zbog ograničavanja reaktorskog prostora reaktorski volumen iznosi svega nekoliko nanolitara do jednog mililitra.

Mikroreaktori imaju promjer reaktorskog prostora 0,0001 m odnosno 100 μm, dok kotlasti reaktor s dotokom uz idealno miješanje ima promjer od 2 metra. Koeficijent prijenosa topline za mikroreaktor iznosi 22000 W $(m^2 \cdot K)^{-1}$ dok za kotlasti reaktor ta vrijednost iznosi 200 W $(m^2 \cdot K)^{-1}$. Omjer specifične površine i volumena reaktora kod mikroreaktora iznosi 40000 m^2/m^3 dok kod kotlastog reaktora ta vrijednost iznosi 2,4 m^2/m^3. Zadnja veličina koju uspoređujemo je prosječno vrijeme zadržavanja koje za mikroreaktore iznosi 0,015 s, dok ta ista veličina za kotlasti reaktor iznosi 7 h.

Uspoređuje se također i minireaktor čije su vrijednosti 10 puta veće od mikroreaktorskih vrijednosti s iznimkom vremena zadržavanja koje je 100 puta veće nego kod mikroreaktora. I kao zadnji reaktor imamo protočno kotlasti reaktor čije su vrijednosti identične kotlastom reaktoru uz iznimku prosječnog vremena zadržavanja koje iznosi 5,6 sati [2].

Male dimenzije mikroreaktora potakle su izradu ostale procesne opreme u mikro veličinama da bi mogli povezati cijelu mikroprocesnu opremu u jednu liniju koja bi imala funkciju reakcijskog puta. Taj pristup nazivamo μ-TAS, odnosno mikrosustav za provedbu i analizu procesa prikazan na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz jedne µ-TAS jedinice [2]

Koristeći µ-TAS možemo kontinuirano dovoditi, putem mikropumpi, reaktante koji su najčešće u kapljevitom ili plinovitom stanju. Taj proces možemo i automatizirati te možemo uvećati kapacitete proizvodnje. Zbog malih dimenzija takav sustav možemo ostaviti bez nadzora kroz čak i neko dulje vrijeme. Razlog leži u tome što se ne razvijaju ogromne količine produkata, proces prijenosa topline je optimalan te ne dolazi do akumulacije topline u mikroreaktoru jer mikroreaktori imaju neusporedivo bolji koeficijent prolaza topline, svaki je µ-TAS zaseban te ukoliko dođe do problema u radu jednog µ-TAS-a on se samo makne iz proizvodnje dok ostale jedinice dalje rade. To je jedna od prednosti takvih postrojenja u usporedbi s konvencionalnim postrojenjem čije je srce kotlasti reaktor. Kod konvencionalnih postrojenja ukoliko dođe do bilo kakvih promjena parametara u bilo kojem dijelu procesnog prostora treba prekinuti cjelokupni proces i šarža propada. Zatim se pojavljuje problem s kupcima, a sirovinu treba baciti, što je problem s financijskog aspekta. Moguće je čak i automatizirati ukupnu proizvodnju u tim postrojenjima. Time bi nestalo potrebe za ljudskim faktorom kod sinteze nekih kemikalija koje zahtijevaju reaktante opasne za zdravlje ljudi i okoliša. A u slučaju kvara na jednom µ-TAS-u procesno računalo bi poslalo signal ljudima zaduženim za to postrojenje i izbacilo oštećeni µ-TAS iz proizvodnje. Time se ne bi značajno smanjio kapacitet proizvodnje ukoliko se radi o samo jednoj jedinici. Te do intervencije postrojenje radi sa punim kapacitetom te nema prostora za neispunjavanje obaveza definiranih ugovorom prema kupcima. Što se tiče kontrole kvalitete pri samom izlazu postoji mikrodetektor koji se može spojiti na računalo te na računalu može pokazivati koncentraciju, čistoću, sastav produkta u ovisnosti o vremenu. Može se uspostaviti veza na daljinu između dvaju računala te su ti podaci dostupni u svako doba dana. To može pripomoći i olakšati dijagnostiku postrojenja ukoliko postoje neka odstupanja od očekivanih rezultata.

Dakle, na primjeru μ-TAS jedinica objašnjen je koncept povećanja kapaciteta (eng. *numbering up*) u slučaju mikroreaktora. Povećanje kapaciteta može biti unutarnje i vanjsko. Vanjsko povećanje kapaciteta odnosi se na povezivanje više čipova s jednim elementom u paralelne sustave. Unutarnje povećanje kapaciteta podrazumijeva povezivanje više elementa unutar jednog čipa i uključuje zajednički ulazni tok i jedan izlazni tok. Kod klasičnih reaktora imamo 3 stupnja uvećanja. Prvi je laboratorijski kod kojeg se određuje kinetika, hidrodinamika te ostale bitne značajke koje nam mogu pomoći u opisivanju provođenja kemijske reakcije. Sljedeći na redu je poluindustrijski kod kojeg se uspoređuju te veličine sa laboratorijskim te se provjerava odvija li se reakcija na drugi način zbog uvećanja, te na kraju se prelazi u industrijsko mjerilo. Unutarnje povećanje kapaciteta je u neku ruku nepoželjan zbog toga što dolazi do velikog pada tlaka.

2.2. Općenito o materijalima za izradu mikroreaktora

Kroz zadnjih nekoliko godina tehnologija izrade mikroreaktora ubrzano raste. Zahvaljujući tom rastu sve se više novih materijala počinje primjenjivati za izradu mikrostruktura u mikroreaktoru. Najčešće korišteni materijal je staklo zbog svojih svojstava. Popularni su i razni polimeri poput poli(dimetilsiloksan) (PDMS), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poli(propen) (PP), SU-8, poli(tetrafluoreten) PTFE. Potrebno je još i spomenuti da su i određeni metali poput nehrđajućeg čelika, titanija, aluminija te nikla i bakra korišteni za izradu mikroreaktora. U novije vrijeme počinju se koristiti i neke vrste keramika (aluminijev oksid koji pripada skupini oksidne keramike). Bitno je i spomenuti primjenu silicija kao materijala za izradu mikroreaktora. Materijale za izradu mikroreaktora možemo podjeliti na krute materijale te mekane, elastične materijale. U skupinu krutih materijala spadaju kristalni silicij, amorfni silicij, staklo, kvarc te metali. Prednosti krutih materijala su: proces fotolitografije je poznat duže vrijeme te je dobro razvijen, silicijev dioksid ima dobru kvalitetu te je toplinski i kemijski stabilan. Nedostaci krutih materijala su: često su ti materijali prilično skupi, krti su i lomljivi, neprozirni za ultraljubičasti i vidljivi dio spektra (to se odnosi na silicij), te je površinskom kemijom teško upravljati. U mekane materijale ubrajamo PDMS, PMMA, SU-8, PI, PP, te još poneki polimeri. Glavne prednosti ove skupine materijala za izradu mikroreaktora su: jeftiniji su s obzirom na krute materijale, fleksibilni su, prozirni za ultraljubičasti i vidljivi dio spektra, izdržljivi i kemijski inertni, površinski dio se može lako obrađivati,

poboljšana biokompatibilnost i bioaktivnost. Najbitniji nedostaci kod ove skupine materijala jesu: niska toplinska stabilnost te niska toplinska i električna provodnost. Mnogi materijali, s obzirom da nemaju optimalna fizikalna svojstva, mogu biti naneseni na nosač. Ti nosači su najčešće rađeni od stakla.

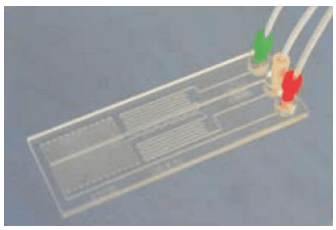
2.3. Staklo

Staklo je prozirna amorfna krutina koja ima veoma široke primjene u svakodnevnom životu kao i u industriji. Svakodnevno koristimo staklene čaše, boce, naočale koje imaju staklene leće, u građevini postoje koncepti izrade nebodera od stakla i čelika. Najveća odlika stakla, ujedno i razlog zbog čega je toliko korišteno jest to što nudi mogućnost prolaska svijetlosti što nam omogućava gledanje kroz prozor, doziranje kemikalija koje mogu biti obojane ili prozirne, omogućava fotografiranje (staklene leće)… Naravno, tu ima i još niz drugih svojstava poput kemijske nereaktivnosti s većinom kemikalija, otpornost na visoke temperature (primjerice u laboratorijima, za izradu čaša, epruveta, epruveta od teško taljivog stakla), otpornosti na vremenske uvjete (poput vjetrobranskih stakla, prozorskih stakla), specijalnih konstrukcija stakla koje onemogućavaju prolazak sitnijih objekata kroz njih (sigurnosna primjena u blindiranim vozilima). Glavni sastojak stakla je silicijev dioksid. Silicijev dioksid (SiO_2) dobiva se iz pijeska, te uz dodatak Na_2O, Na_2CO_3, CaO u raznim omjerima dobivaju razna stakla koja imaju razna svojstva. Staklo je jedan od najraširenijih materijala za izradu mikroreaktora zbog toga što je kemijski inertno prema većini reaktanata koji se koriste u kemijskoj industriji. Pogodno je i zbog toga što je prozirno te omogućava praćenje reakcije kroz cijeli mikroreaktor u realnom vremenu. Za izradu mikroreaktora koriste se: BOROFLOAT® 33 borsilikatno staklo, PYREX® 7740 borsilikatno staklo, Foturan staklo te kvarcno staklo [3].

2.3.1. BOROFLOAT® 33

BOROFLOAT® 33 borsilikatno staklo sastoji se od 81 % SiO_2, 13 % B_2O_3, 4 % Na_2O / K_2O i 2 % Al_2O_3. Neke od specifičnih svojstava su: otpornost na visoke temperature (do 450 °C kroz duži vremenski period te do 500 °C do maksimalno 10 sati izlaganja), niski koeficijent toplinskog istezanja (nema problema sa eventualnim deformacijama mikrostruktura, pa i cijelog mikroreaktora), visoka otpornost na toplinske šokove, čisti, gotovo bezbojan izgled, mala fluoroscencija, velika UV transmisija, visoka kemijska otpornost na kiseline, baze i organske tvari, niski sadržaj alkalija u masi stakla, mala

specifična težina, superiorna ravnost postignuta mikro tehnikama. Na slici 2 je prikazan primjer mikroreaktora izrađenog od borsilikatnog stakla.



Slika 2. Slika mikroreaktora izrađenog od borsilikatnog stakla [4]

Fizikalna i mehanička svojstva

Gustoća pri 25 °C: 2,2 g/cm^3

Youngov modul: 64 GPa

Smični modul: 25 MPa

Poissonov faktor: 0,2

Tvrdoća prema Knoopu: 480

Toplinska svojstva

Koeficijent toplinske ekspanzije (20 – 300 °C): 3,25·10^{-6}/K

Specifični toplinski kapacitet: 0,83 kJ (kg·K)$^{-1}$

Toplinska vodljivost: 1,2 W (m·K)$^{-1}$ pri 90 °C

Maksimalne temperature rada: do 450 °C kroz duži vremenski period te do 500 °C do maksimalno 10 sati izlaganja

Kemijska svojstva

Hidrolitička otpornost: razred HGB 1 i HGA 1

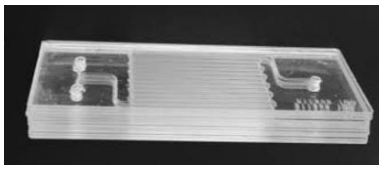
Otpornost prema kiselinama: razred 1

Otpornost prema lužinama: razred 1 [5]

2.3.2. PYREX® 7740

Tehničko borsilikatno staklo PYREX® 7740 otporno na temperature sastoji se od 80,6 % SiO_2, 12,6 % B_2O_3, 4,2 % Na_2O, 2,2 % Al_2O_3, 0,1 % CaO, 0,1 % Cl, 0,05 % MgO i 0,04 % Fe_2O_3 [6]. Neke od specifičnih svojstava su: otpornost na visoke temperature, niski koeficijent toplinskog istezanja, dobra otpornost na toplinske šokove, toplinsko istezanje je slično kao i kod silicija (anodno vezanje), mala specifična težina. Gustoća: 2,23 g/cm^3, koeficijent toplinske

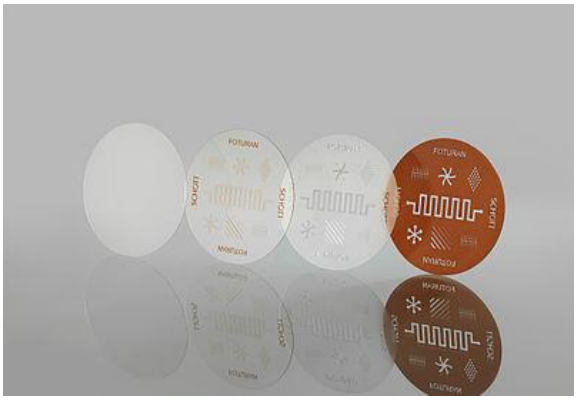
ekspanzije: $3{,}25 \cdot 10^{-6}$/K, Youngov modul: 64 GPa [7]. Na slici 3 možemo vidjeti više slojeva mikroreaktora izrađenih od PYREX® 7740 stakla.



Slika 3. 10 slojeva mikroreaktora izrađenih od PYREX® stakla [8]

2.3.3. Foturan

Foturan je fotoosjetljivo staklo razvijeno od korporacije SCHOTT 1984. To je tehnička staklokeramika koja može biti strukturirana kada je izložena kratkovalnom zračenju te zatim gravirana. U veljači 2016. korporacija SCHOTT je najavila uvođenje Foturana II koji je karakteriziran homogenijom fotoosjetljivošću što dozvoljava preciznije strukture. Sastoji se od 75 – 85 % SiO_2, 7 – 11 % LiO_2, 3 – 6 % K_2O, 1 – 2 % Na_2O, 0 – 2 % ZnO, 0 – 1 % B_2O_3, 0,2 – 1 %, Sb_2O_3, 0,1 – 0,3 %, Ag_2O i 0,01 – 0,2 % CeO. Primjeri koraka procesa izrade mikroreaktora iz Foturan stakla prikazani su na slici 4, dok je mikroreaktor izrađen iz Foturan stakla prikazan na slici 5.



Slika 4. Izgled mikroreaktora izrađenog od foturan stakla tijekom procesa obrade [9]



Slika 5. Mikroreaktor izrađen iz foturan stakla [10]

Fizikalna i mehanička svojstva

Tvrdoća prema Knoopu: 480

Tvrdoća prema Vickers-Harteu: 520

Gustoća: 2,37 g/cm^3

Toplinska svojstva

Koeficijent srednje linearne toplinske ekspanzije (20 – 300 °C): 8,49·10^{-6}/K

Toplinska vodljivost: 1,2 W (m·K)$^{-1}$ pri 90 °C

Temperatura transformacije: 455 °C

Kemijska svojstva

Hidrolitička otpornost: 578 µg Na_2O/g razred HGB 4

Otpornost prema kiselinama: 0,48 mg/dm^2 razred S1

Otpornost prema lužinama: 100 mg/dm^2 razred A2 [11]

2.3.4. Sintetičko kvarcno staklo s velikom transmisijom UV zračenja

Sastoji se od jako čistog SiO_2, a neka od specijalnih svojstava kvarcnog stakla su: mali koeficijent toplinske ekspanzije (0,57·10^{-6}/K), ogromno temperaturno područje primjene, vrlo dobar otpor na temperaturne šokove, velika čistoća stakla, niska flouroscencija, jako veliki otpor kemijskim reakcijama, ne sadrži natrij, gustoća iznosi 2,20 g/cm^3 [12]. Na slici 6 je prikazan mikroreaktor izrađen od kvarcnog stakla.



Slika 6. Mikroreaktor izrađenog od kvarcnog stakla volumena 250µL [13]

2.4. Polimerni materijali

Riječ polimer dolazi od grčkih riječi *poli* što znači mnogo i *meros* što znači dio. Polimeri su prirodne ili sintetske makromolekule koji se sastoje od više osnovnih jedinica (monomeri). Broj ponavljajućih jedinica zovemo stupnjem polimerizacije. Monomeri su male molekule koje procesom sinteze daju polimer. To su

makromolekule koje mogu sadržavati jako veliki broj monomera. Razlikujemo prirodne polimere kao što su su celuloza, svila, pamuk, jantar, vuna, prirodni kaučuk te sintetske polimere poput polietilena (PE), poli(vinil-klorida) (PVC), bakelita, polipropilena (PP), polistirena (PS), neoprena, najlona. Jedan od češćih metoda proizvodnje je adicijska polimerizacija. Sintetski polimeri se najviše dobivaju iz nafte. Frakcijskom destilacijom dobivaju se nezasićeni ugljikovodici koji se zatim podvrgavaju raznim reakcijama adicije te se na taj način dobije željena forma koja dalje odlazi u reaktor te se podvrgava lančanim reakcijama koje imaju 3 karakteristična stupnja. Inicijacija obuhvaća sam početak lančane reakcije. Kod inicijacije dolazi do homolitičkog cijepanja neke veze reaktanta. Homolitičkim cijepanjem veza nastaju radikali koji su izrazito reaktivni zbog toga što imaju jedan nespareni elektron u valentnoj ljusci te imaju vrlo visoku razinu energije. S obzirom da sustav teži smanjenju energije dolazimo do drugog stupnja lančanih reakcija, a to je propagacija. Kod propagacije je karakteristično da nastali radikali iz reakcije inicijacije napadaju molekule reaktanta da bi stvorili vezu s dijelom molekule reaktanta. Time dolazi do povećanja broja radikala u reakcijskoj smjesi te reakcija napreduje. Kako reakcija napreduje tako se smanjuje količina reaktanata u molekulskoj formi. Zbog toga radikali međusobno počinju reagirati te dolazi do terminacije. Terminacija označava smanjenje broja radikala u sustavu tako da reagiraju međusobno ili sa stjenkom reaktora. Nakon završetka lančanih reakcija dobiva se poprilično šaroliku smjesu više vrsta produkata. Jedan od produkata je i polimer sastavljen od određenog broja monomera koji ovise o reakcijskim uvjetima te samoj količini reaktanta. Ukoliko dolazi do pojave gdje nastaje više radikala nego što ih se potroši dolazimo u područje nestabilnosti te i moguće eksplozije.
Razlikujemo 2 tipa polimera – homopolimeri i kopolimeri. Homopolimeri su polimeri građeni od samo jedne monomerne jedinice. Dobar primjer homopolimera je (PVC). Homopolimeri se mogu podijeliti na linearne, razgranate te umrežene (eng. *cross-linked*). Kopolimeri se sastoje od dva ili više različitih monomera. Razlikujemo izmjenjujuće (eng. *alternating*), slučajne (eng. *random*), blok (eng. *block*) te cijepljene (eng. *graft*) polimere. Strukture homopolimera i kopolimera prikazane su u tablici 1.

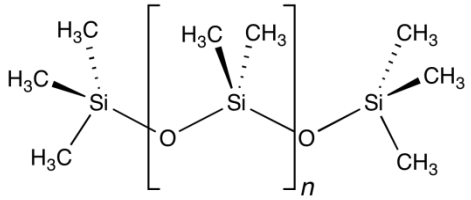
Tablica 1. Shematski prikaz strukture homopolimera i kopolimera.

<table>
<tr><td rowspan="2">Homopolimer</td><td>Linearni</td><td>Razgranati</td><td colspan="2">Povezani</td></tr>
<tr><td>—AAAAA—</td><td>AA—
|
—AAAAA—
|
AA—</td><td colspan="2">—AAAAA—
|
—AAAAA—</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Kopolimer</td><td>Izmjenjujući</td><td>Slučajni</td><td>Blok</td><td>Cijepljeni</td></tr>
<tr><td>—ABABAB—</td><td>—AABABBA—</td><td>—AAAAABBBB—</td><td>—AAAAAAA—
| |
—BBB BBB—</td></tr>
</table>

Polimerni materijali koji se koriste za izradu mikroreaktora su: PDMS, PTFE, SU-8, PMMA, PP, poliimid (PI) i drugi.

2.4.1. PDMS

PDMS je polimerni materijal koji se ubraja u skupinu linearnih homopolimera, čiju strukturu možemo vidjeti na slici 7. Također spada u grupu polimernih organosilicijskih spojeva koji se češće nazivaju silikonima. PDMS je najšire korišten anorganski polimer na bazi silicija. Posebno je poznat po neobičnim reološkom svojstvima. To je materijal koji je optički proziran, generalno netoksičan i nezapaljiv materijal. To su prilično dobra svojstva da bi se koristio kao materijal za izradu mikroreaktora. Optička prozirnost slično kao i kod stakla omogućava gledanje odvijanja procesa u mikrostrukturama mikroreaktora. Zbog netoksičnosti je prikladan za rukovanje te činjenica što je nezapaljiv omogućava i olakšava izrazito egzotermne reakcije. Naravno treba paziti da temperatura ne dosegne vrijednost kod koje PDMS počinje gubiti svoja mehanička svojstva te mijenjati strukturu materijala.



Slika 7. Kemijska struktura PDMS [14]

PDMS je viskoelastičan, što znači da se pri dovoljno visokim temperaturama počinje ponašati kao viskozna tekućina, poput meda. Unatoč tome kod nižih

temperatura ponaša se kao elastična krutina, poput gume zbog toga što se sastoji od silikona. Može se stiskati, rastezati i savijati, bez da se trajno deformira. Nakon opterećenja se jednostavno vrati u svoje prvobitno stanje [14]. Primjer mikrostrukture izrađene u PDMS-u je prikazan na slici 8.

Fizikalna i mehanička svojstva

Youngov modul: 360 – 870 kPa

Poissonov broj: 0,5

Čvrstoća na vlak: 2,24 MPa

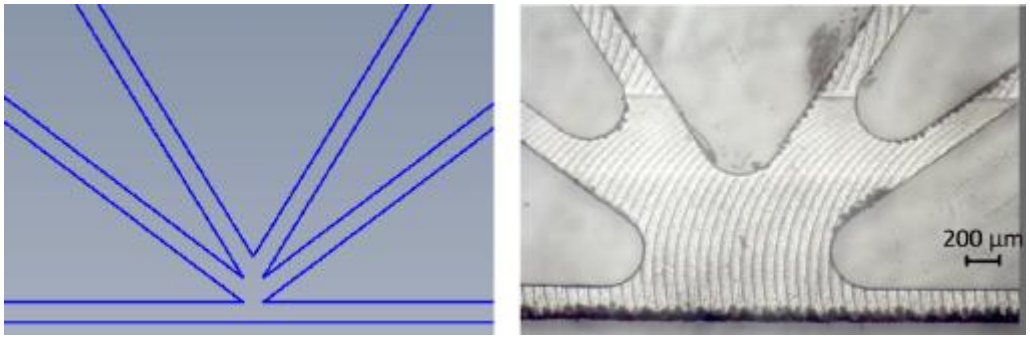
Toplinska svojstva

Specifični toplinski kapacitet: 1,46 kJ $(kg \cdot K)^{-1}$

Toplinska vodljivost: 0,15 W $(m \cdot K)^{-1}$ [15]

Kemijska svojstva

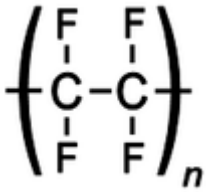
Nakon polimerizacije komadi PDMS-a pokazuju vanjsku hidrofobnu površinu. Zbog toga polarna otapala (poput vode) teško moče površinu te je moguće da se hidrofobni spojevi adsorbiraju što onečišćuje PDMS. Dodatkom silanola (SiOH) uz oksidaciju plazmom moguće je promijeniti kemiju površine, čime se rješava problem adsorpcije hidrofobnih spojeva. Nakon određenog vremena spontano se odvija suprotan proces, neovisno o vanjskim uvjetima. Mnogi će organski spojevi difundirati u PDMS te dolazi do bubrenja materijala. Kod korištenja kloroforma, etera i diizopropilamina kao otapala dolazi do jakog bubrenja. Koristeći otapala poput acetona, 1-propanola i piridina bubrenje je malo izraženo, dok kod polarnih otapala poput metanola, glicerola i vode ne dolazi do bubrenja. Tipično radno područje iznosi od -40 do 150°C. Otporan je na temperaturne ekstreme, starenje, oksidaciju, vlagu, razne kemikalije te ultraljubičasto zračenje [14].



Slika 8. Slika proizvedenog mikroreaktora na bazi PDMS [16]

2.4.2. PTFE

Politetrafluoroetilen (PTFE) ili poli(1,1,2,2-tetrafluoroetilen) prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, struktura je prikazana na slici 9, poznatiji je pod nazivom teflon razvila je kompanija DuPont. Otkriće teflona je bilo slučajno. Naime, cilj je bio razviti novi tip freona. Plin tetrafuoroeten je prestao izlaziti iz boce u kojoj se nalazio prije nego što je došlo do upozorenja da je boca prazna. Iz čiste znatiželje boca je bila otvorena te je primijećeno da je unutrašnjost boce prekrivena sa neobično skliskim bijelim materijalom. Analize su pokazale da je taj materijal upravo polimerizirani tetrafluoroeten. PTFE spada u grupu termoplasta koje čije je osnovno svojstvo da zagrijavanjem omekšaju, a hlađenjem očvrsnu, a da pritom ne promijene svojstva. Pri sobnoj temperaturi je bijele boje. Puno se koristi u svakodnevnom životu upravo zbog toga što je jako sklizak. To se primjenjuje kod kuhanja kod takozvanih neljepljivih tava. Naime, površina tih tava prekrivena je slojem PTFE te se zbog toga hrana ne ljepi na stijenke tave. To omogućava jednostavno čišćenje [17]. PTFE je žilav i fleksibilan u tankim slojevima i prilično krut kad je u debljim slojevima. Ima jako maleni faktor trenja zbog toga što je prilično sklizak [18].



Slika 9. Prikaz strukture PTFE [17]

Fizikalna i mehanička svojstva

Youngov modul: 0,4 GPa [19]

Tvrdoća: 58 prema Rockwell R skali, 52 prema Shore D skali, 98 prema Shore A skali

Faktor trenja: 0,05 – 0,08

Granica razvlačenja: 131 MPa (-251 °C), 9 MPa (23 °C),
8,3 MPa (debljina sloja: 3,1 mm), 9,3 MPa (2,4 mm), 11,0 MPa (1,6 mm), 22,1 MPa (0,8 mm) [18]

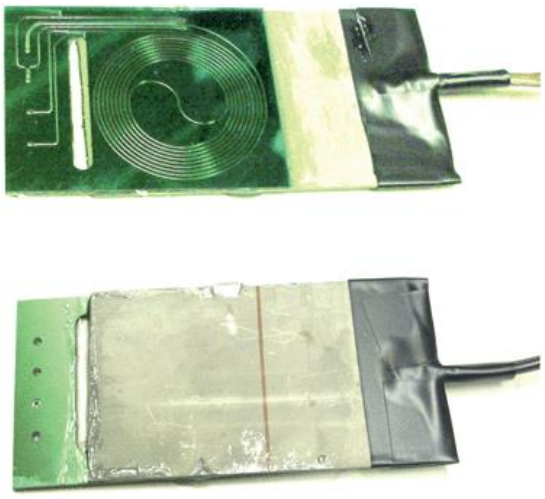
Toplinska svojstva

Koeficijent srednje linearne toplinske ekspanzije (25 – 200 °C): $151 \cdot 10^{-6}$/K

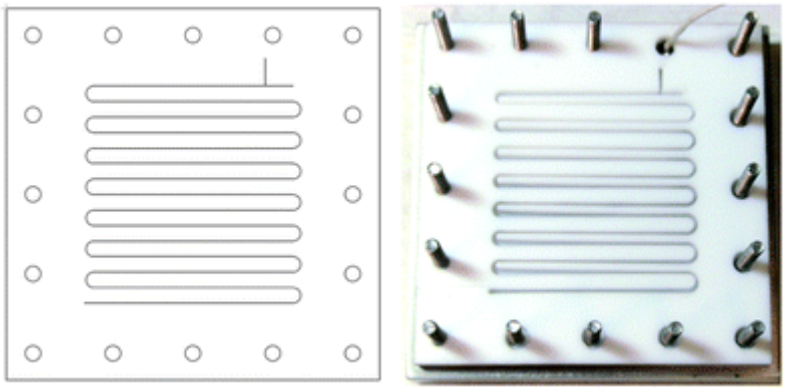
Toplinska vodljivost: 0,245 W $(m \cdot K)^{-1}$ [18]

Kemijska svojstva

Kemijski je gotovo inertan. Samo nekoliko kemikalija poput tekućih alkalijskih metala, fluora u plinovitom stanju, ClF_3, OF_2 reagiraju sa PTFE na način da pri višim temperaturama (260 °C) lako oslobađaju fluor. Tajna izrazite inertnosti leži u jakim C–C te još jačim C–F vezama. Nadalje, atomi fluora tvore zaštitni sloj oko atoma ugljika u svakoj molekuli. Ta struktura omogućava specijalna svojstva poput netopljivosti neovisno o kojem se otapalu radi, nisku razinu prianjanja uz površinu te mali faktor trenja. Malo je slučajeva kod kojih PTFE apsorbira halogene organske molekule. Ukoliko je apsorpcija velika to može označavati veliku poroznost materijala. Pri povišenim temperaturama događa se raspadanje PTFE. Pri 232 °C raspadne se 0,0001 do 0,0002 % finog praha PTFE po satu, pri 260 °C raspadne se 0,0006 %/h, pri 316 °C 0,05 %/h te pri 371 °C 0,03 %/h. Jedno od dobrih svojstava jest da okolišni uvjeti gotovo ne utječu na PTFE. Otpornost na ekstremne vrućine i hladnoće te ultraljubičasto zračenje omogućuje primjenu PTFE za izradu radara i ostalih elektroničkih komponenata gdje se ubrajaju i mikroreaktori [18]. Primjer mikroreaktora izrađenog iz PTFE je prikazan na slici 10, dok je na slici 11 prikazano urezivanje mikrostrukture u PTFE vodenim mlazom.



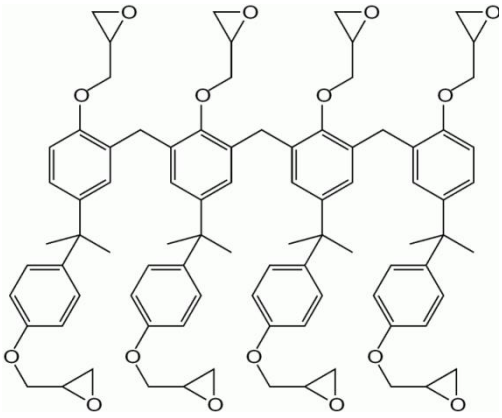
Slika 10 Spiralni mikroreaktor izrađen od PTFE sa piezoelektričnim aktuatorom zaljepljenim s donje strane [20]



Slika 11. Crtež mikrokanala u CAD-u (lijevo) i rez na pločici PTFE napravljen vodenim mlazom [21]

2.4.3. SU-8

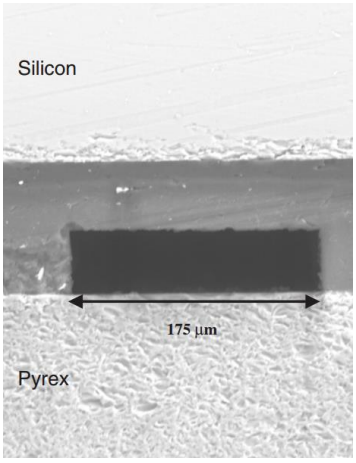
SU-8 je često korišteni negativ fotoosjetljiv materijal na osnovi epoksidne smole. Struktura SU-8 je prikazana na slici 12. Negativan je zbog toga što se dijelovi SU-8 izloženi ultraljubičastom zračenju umrežavaju se dok ostatak materijala ostaje topljiv te se može ukloniti pogodnim otapalom. Porijeklo imena materijala dolazi od njegove strukture koja sadrži 8 epoksidnih grupa. Poprečne veze između njih daju konačnu strukturu.



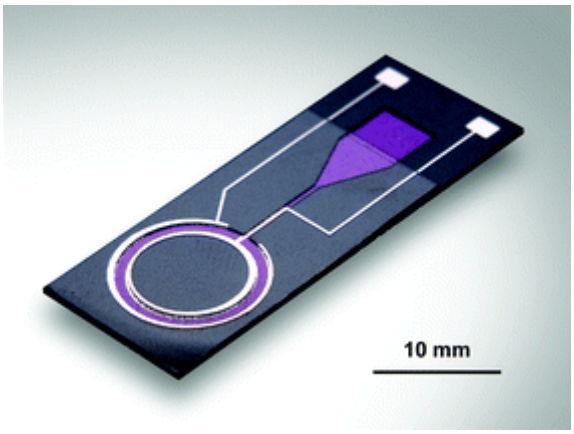
Slika 12. Statistička struktura SU-8 materijala [22]

SU-8 se ne koristi samostalno već se nanosi na nosač od stakla ili silicija te se izrade mikrokanali. Nakon toga doda se gornja ploča koja također može biti od stakla i silicija. Kao nosač može se koristiti i pločica pireksa. U biti, dobije se „sendvič“ koji sadrži mikrostrukture koje su urezane u tanki sloj SU-8 dok nosači s obje strane omeđuju mikrokanale da bi spriječili odlaženje fluida u neželjenom smjeru [23]. Primjer mikrostruktura izrađenih na SU-8 prikazana je

na slici 13 gdje je prikazana mikrostruktura širine 175 μm urezana u SU-8. Na slici 14 je prikazan mikroreaktor izrađen od SU-8.



Slika 13. SEM fotografija koja prikazuje strukturu mikrokanala [24]



Slika 14. Prikaz mikroreaktora čija je mikrostruktura urezana u SU-8 [25]

Fizikalna i mehanička svojstva

Vlačna čvrstoća: 60 MPa

Produljenje pri granici loma: 6,5 %

Youngov modul: 2,0 GPa

Jakost adhezije za silicij/staklo/staklo i HDMS: 38/35/35 MPa [26]

Poissonov faktor: 0,22

Gustoća: 1,19 g/cm^3 [27]

Toplinska svojstva

Toplinska vodljivost: 0,3 W (m·K)$^{-1}$

Koeficijent toplinske ekspanzije: 52·10^{-6}/K

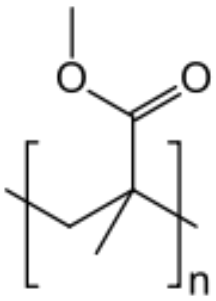
Toplinska stabilnost: 5 % gubitka mase pri 315 °C [26]

Kemijska svojstva

Prilikom izlaganja ultraljubičastom zračenju dolazi do očvršćivanja strukture materijala zbog toga što dolazi do umrežavanja unutar materijala. SU-8 je prilično biokompatibilan, te se u suradnji sa neuroznanstvenicima uzgajaju biološke stanice na tom materijalu u području elektrofiziologije. SU-8 koristi se kao pasivizacijski sloj za mjerne elektrode u donjem dijelu kulture stanica [28].

2.4.4. PMMA

PMMA, čija je struktura prikazana na slici 15, odnosno poli(metil 2-metakrilat) (nomenklatura prema IUPAC-u), je poznatiji kao akril ili akrilno staklo. Poznat je pod svakodnevnim imenima pleksiglas, akrilit, lucit, perspeks… PMMA je prozirna, amorfna i bezbojna termoplastika koja se koristi kao zamjena za staklo zbog toga što je otporna na lom i lakša je od stakla. Iako nije bazirana na silicijevom dioksidu često se klasificira kao vrsta stakla. Odatle potječe naziv akrilno staklo. PMMA je polimer metil-metakrilata koji je razvijen 1928. godine. Prvi put je prodan pod nazivom pleksiglas. Gustoća PMMA je više nego upola manja od stakla. Ima dobru otpornost na udar koja je viša od stakla i polistirena. Unatoč tome, polikarbonati te neki drugi polimeri imaju još višu otpornost na lom. PMMA je jeftina alternativa polikarbonatu kada nije potreban preveliki otpor na udar. Polikarbonati sadrže potencijalno štetne bisfenol-A jedinice koje PMMA ne sadrži. PMMA se često preferira zbog svojih dobrih svojstava (doduše ne i najboljih), jednostavnog rukovanja i oblikovanja te naravno, niske cijene. Koeficijent toplinskog širenja je relativno visok [29].



Slika 15. Kemijska struktura PMMA [30]

Fizikalna i mehanička svojstva

Produljenje kod prekidne čvrstoće: 2,5 – 4 %

Čvrstoća prema Rockwellu: 92 – 100

Poissonov faktor: 0,35 – 0,4

Energija loma: 16 – 32 J/m

Vlačna čvrstoća: 80 MPa

Youngov modul: 2,4 – 3,3 GPa

Gustoća: 1,19 g/cm^3

Toplinska svojstva

Koeficijent toplinske ekspanzije: 70 – $77 \cdot 10^{-6}/K$

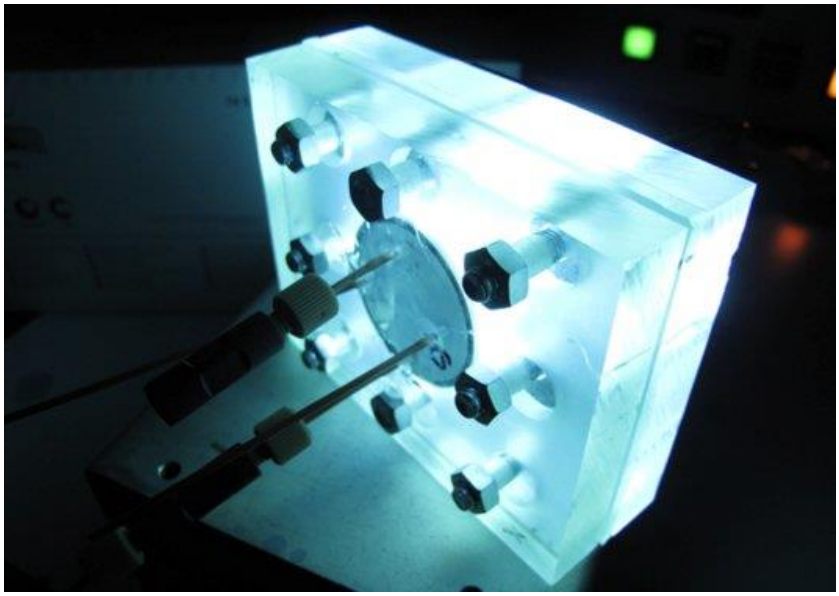
Specifični toplinski kapacitet: 1,4 – 1,5 $kJ\ (kg \cdot K)^{-1}$

Toplinska vodljivost pri 23 °C: 0,17 – 0,19 $W\ (m \cdot K)^{-1}$

Temperaturno radno područje: -40 do 50 – 90 °C

Kemijska svojstva

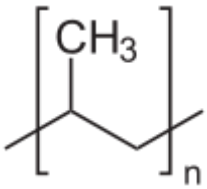
PMMA u pravilu ima slabu, a u najboljem slučaju dobru otpornost na koncentrirane i razrijeđene kiseline te alkohole. Posjeduje dobru otpornost na masti i ulja te baze. Otpornost na halogene ugljikovodike, halogene, ketone i aromatske ugljikovodike je loša [31]. PMMA se zapaljuje pri temperaturi od 460 °C te dolazi do raspadanja materijala na ugljikov dioksid, vodu, ugljikov monoksid te neke druge organske spojeve male molarne mase [29]. Na slici 16 je prikazan primjer mikroreaktora izrađenog od PMMA.



Slika 16. PMMA fotokatalitički mikroreaktor [32]

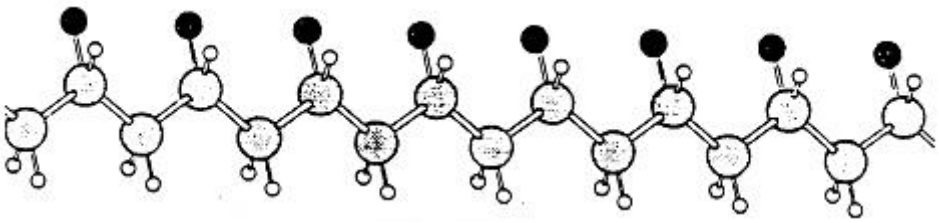
2.4.5. PP

Polipropilen ili poli(propen), strukture prikazane na slici 17, prema IUPAC-ovoj nomenklaturi je termoplast koji se koristi u raznim područjima od ambalaže, tekstila, automobilskih komponenti, plastičnih dijelova i za ponovno upotrebljive spremnike raznih tipova. PP je adicijski polimer izgrađen od monomera propilena. PP je hrapav i neuobičajeno otporan na mnoga kemijska otapala, baze i kiseline.

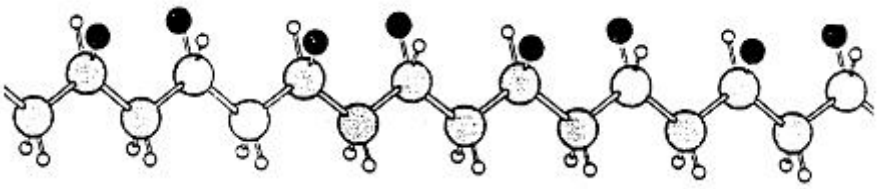


Slika 17. Prikaz strukture polipropilena [33]

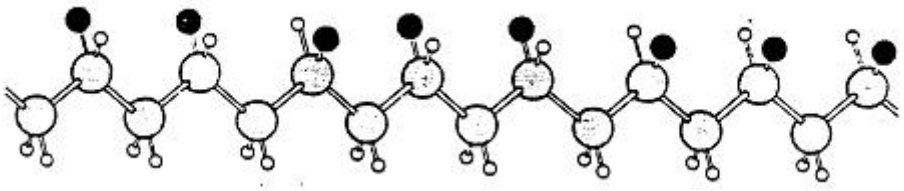
Ima prilično mali faktor trenja zbog čega se mnoga uobičajena ljepila neće zalijepiti na PP. Varenje je čest način spajanja polipropilena [33]. Postoji nekoliko struktura polipropilena koje ovise o stereoizomeriji metilne skupine. Postoji izotaktni (prikazan na slici 18), sindiotaktni (prikazan na slici 19) i ataktni PP (prikazan na slici 20). Razlika između tih struktura je prikazana na slikama ispod. Crni krug predstavlja poziciju metilne skupine. Izotaktni PP ima metilne skupine na istoj strani, sindiotaktni PP ima naizmjenično raspoređene metilne skupine dok ataktni PP ima slučajno raspoređene metilne skupine [34].



Slika 18. Struktura izotaktnog polipropilena [34]



Slika 19. Struktura sindiotaktnog polipropilena [34]



Slika 20. Struktura ataktnog polipropilena [34]

Linarni ugljikovodični polimer male ili nikakve nezasićenosti. Sličan polietilenu u mnogim svojstvima posebice što se tiče otopina. Prisutnost izmjenjujuće metilne grupe u prostoru na glavnom lancu može uzrokovati lagano učvršćavanje lanca čime se povećava kristalnost strukture, ali može i ometati molekularnu simetriju čime se ona smanjuje. Proizvođači navode izotaktni indeks koji se može dovesti u vezu s postotkom izotaktnog polipropilena. Proizvodnja se odvija u otopini ili plinovitom procesu u kojem je propilen (monomer polipropilena) podvrgnut povišenoj temperaturi i tlaku uz prisustvo katalitičkog sustava. Polimerizacija je postignuta pri relativno niskim temperaturama i tlakovima. Propilen se dobiva krekiranjem nafte (lagani destilat sirove nafte). Od nusprodukta etilena 1950-ih propen je postao važan materijal [33]. Na slici 21 možemo vidjeti mikroreaktor izrađen od PP.

Fizikalna i mehanička svojstva

Gustoća: 0,895 – 0,92 g/cm^3

Youngov modul: 1,3 – 1,8 GPa [33]

Vlačna čvrstoća: 0,95 – 1,30 MPa [34]

Poissonov faktor: 0,42

Tvrdoća: 55 – 65 prema Shore D skali, 80 – 110 prema Rockwell D skali

Faktor trenja: 0,30 statički, 0,28 dinamički (plastika na čeliku); 0,76 statički, 0,44 dinamički (plastika na plastici) [35]

Toplinska svojstva

Koeficijent toplinske ekspanzije: 100 – 150·10^{-6}/K [33]

Specifični toplinski kapacitet: 1,904 kJ (kg·K)$^{-1}$

Toplinska vodljivost: 0,17 – 0,22 W (m·K)$^{-1}$ [35]

Kemijska svojstva

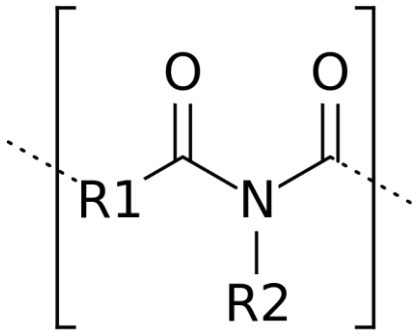
Otpornost na razrijeđene lužine, kiseline i alkohole je vrlo dobra, otpornost na masti i ulja je srednja te može varirati dok je otpornost na alifatske aromatske i halogenirane ugljikovodike malena [33].



Slika 21. Mikroreaktor s 2 ulaza i izlaza napravljen od polipropena [36]

2.4.6. PI

Poliimid, čija je struktura prikazana na slici 22, je materijal građen od monomera imida. Poliimidi se koriste u masovnoj proizvodnji od 1955. Zbog velike otpornosti na temperaturu, koriste se za razne primjene (npr. visokotemperaturne gorivne ćelije, ekrane i razne vojne svrhe).



Slika 22. Općenita struktura poliimida [37]

Termički poliimidi su poznati po svojoj toplinskoj stabilnosti, dobroj otpornosti na kemikalije, odličnim mehaničkim svojstvima te po svojoj narančastoj/žutoj boji. Poliimidi koji su pojačani grafitom ili nitima stakla imaju izvrsnu savojnu čvrstoću. Termički poliimidi imaju jako malo puzanje te visoku vlačnu čvrstoću.

Fizikalna i mehanička svojstva

Savojna čvrstoća: 340 MPa

Modul savitljivosti: 21 GPa [38]

Vlačna čvrstoća: 231 MPa pri 23 °C, 139 MPa pri 200 °C

Youngov modul: 2,5 GPa

Poissonov faktor: 0,34 pri 23 °C

Gustoća: 1,42 g/cm^3

Toplinska svojstva

Specifični toplinski kapacitet: 1,09 kJ $(kg \cdot K)^{-1}$

Toplinska vodljivost: 0,12 W $(m \cdot K)^{-1}$ [39]

Temperature korištenja: do 452 °C, moguće i 704 °C ali kroz kratak vremenski period

Temperaturno područje: od kriogenih temperatura (-273 do -150 °C) do preko 260 °C

Kemijska svojstva

Tipični dijelovi izrađeni od poliimida su otporni na uobičajeno korištena otapala i ulja, uključujući i ugljikovodike, estere, etere, alkohole i freone. Posjeduju otpornost na slabije kiseline te se ne preporučava korištenje u sredinama koje sadrže baze ili anorganske kiseline [38].

2.5. Metali

Metali obuhvaćaju velik opseg materijala raznih fizikalnih, mehaničkih, toplinskih i kemijskih svojstava. Metali za izradu mikroreaktora su tehnički metali poput aluminija, nehrđajućeg čelika, titanija i bakra. Zbog toga se u ovom poglavlju stavljaju u fokus tehnički metali. Tehnički metali su najkorišteniji metali upravo zbog svojih izvanredno vrijednih mehaničkih, fizikalnih te toplinskih i kemijskih svojstava. To su neprozirni materijali koje odlikuje velika sjajnost površine. Većinom su sive boje uz iznimku bakra koji je crvenkaste boje. Općenito su prilično otporni na razni spektar kemikalija, osobito bakar. Naime, zbog izvrsnih mehaničkih svojstava koriste se za izgradnju raznih konstrukcija, od stambenih objekata, industrijskih pogona pa do poslovnih prostora. Današnji svijet je praktički nemoguće zamisliti bez tih vrlo vrijednih materijala. Zbog odličnih svojstava imaju relativno visoku cijenu na tržištu. U periodnom sustavu elemenata smješteni su u skupinu prijelaznih metala te spadaju u skupinu srednje teških metala. Aluminij je iznimka, jer ne pripada ni u skupinu prijelaznih metala, a ni u skupinu srednje teških metala. Aluminij ima najmanju gustoću te se koristi u zrakoplovnoj industriji u leguri sa titanijem koji je jedan od čvršćih metala te ima nešto veću gustoću od aluminija. Zatim slijedi nehrđajući čelik koji ima nebrojeno mnogo primjena u velikoj većini djelatnosti, pa i u svakodnevnom životu. Bakar se kao najgušći metal zbog svojih izvanrednih toplinskih i

električnih svojstava koristi kao vodič struje. Njihova svojstva da su kemijski inertni te nisu toksični omogućava im široku primjenu u gotovo svim segmentima ljudskog djelovanja.

2.5.1. Aluminij

Aluminij se proizvodi od rude boksita koja je bazirana na aluminijem oksidu uz dodatak primjesa. Nakon što se pročišćavanjem boksita dobije glinica (čisti aluminijev oksid) pročišćavanjem boksita ona dalje odlazi na elektrolizu. Provodi se elektroliza taline aluminijevog oksida čije je talište oko 2000 °C. Da bi se temperatura tališta aluminijevog oksida smanjila dodaje se kriolit koji smanjuje talište smjese na oko 1000 °C. Razlog visoke temperature tališta glinice leži u samoj strukturi aluminijevog oksida (jake elektrostatske privlačne sile uslijed naboja iona aluminija Al^{3+} i naboja iona kisika O^{2-}). Koriste se grafitne elektrode na kojima se događa proces oksidacije te kisik reagira sa ugljikom iz elektrode te nastaje ugljikov dioksid. Time se elektrode troše te ih nakon nekog vremena treba zamijeniti. Tekući aluminij nakuplja se pri dnu posude te se transportira dalje. Aluminij zatim reagira sa zrakom te nastaje sloj aluminijevog oksida na površini koji pasivizira aluminij. Zbog toga je aluminij kemijski inertan.

Fizikalna i mehanička svojstva

Temperatura tališta: 660,2 °C

Gustoća: 2,69 g/cm^3

Youngov modul: 68,3 GPa

Poissonov faktor: 0,34

Vlačna čvrstoća: varira od 80 do 570 MPa ovisno o tipu legure

Tvrdoća: 25 do 150, prema Brinellu, 29 do 160, prema Vickersu

Toplinska svojstva

Specifični toplinski kapacitet: 0,917 kJ $(kg \cdot K)^{-1}$ (0 – 100 °C)

Koeficijent toplinske vodljivosti: 238,5 W $(m \cdot K)^{-1}$ (0 – 100 °C)

Koeficijent toplinske ekspanzije: $23{,}5 \cdot 10^{-6}/K$

Kemijska svojstva

Zbog toga što se na površini gotovo trenutno nastaje sloj aluminijevog oksida koji ima odličnu otpornost na koroziju aluminij je prilično otporan na djelovanje gotovo svih kiselina, no pokazuje slabiju otpornost na baze [40].

2.5.2. Titanij

Titanij je kemijski element prijelazne skupine metala sivkaste boje s niskom gustoćom i visokom čvrstoćom. Otporan je na koroziju koja nastaje u kontaktu sa morskom vodom, zlatotopku i klor. Dobiva se iz ruda rutila i ilmenita koje se nalaze u Zemljinoj kori [41]. Titanij se dobiva Krollovim procesom kod kojeg se ruda reducira pomoću koksa. Zatim se mješavina tretira klorom da se dobije $TiCl_4$ koji se zatim frakcijskom destilacijom separira od ostalih spojeva. Nakon toga se $TiCl_4$ reducira tekućim magnezijem u 20 %-tnom suvišku te se dobije čvrsti titanij [42]. Titanij može raditi slitine sa željezom, aluminijem, vanadijem, molibdenom za proizvodnju jakih i laganih slitina za zrakoplovnu industriju [41].

Fizikalna i mehanička svojstva

Gustoća: 4,51 g/cm^3

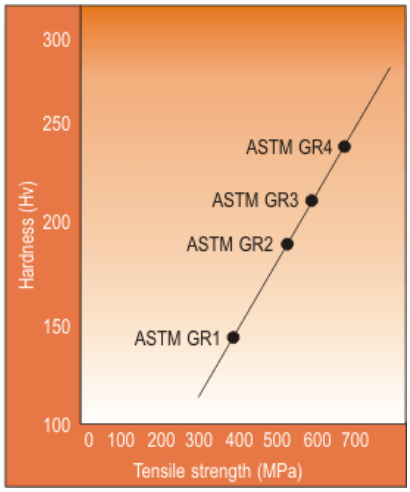
Temperatura tališta: 1670 °C

Poissonov faktor: 0,36

Vlačna čvrstoća: 241 MPa

Youngov modul: 103 GPa

Tvrdoća: raste sa vlačnom čvrstoćom prema slici 23



Slika 23. Prikaz ovisnosti tvrdoće o vlačnoj čvrstoći titanija [43]

Toplinska svojstva

Specifični toplinski kapacitet: 0,54 kJ (kg·K)$^{-1}$

Koeficijent toplinske ekspanzije: 8,6·10^{-6}/K (0 – 100 °C),

9,2·10^{-6}/K (0 – 300 °C)

Koeficijent toplinske vodljivosti: 16,3 W (m·K)$^{-1}$ [44]

Kemijska svojstva

Titanij nije toksičan kod velikih doza jer nema nikakvu ulogu u ljudskom organizmu. Ukoliko se nalazi u fino raspršenom prahu postoji mogućnost zapaljenja, dok u zagrijanoj atmosferi postoji opasnost od eksplozije. Može se zapaliti ukoliko svježa površina koja još nije oksidirala dođe u kontakt s tekućim kisikom. To predstavlja ograničenje kod korištenja u proizvodnji svemirskih letjelica jer one kao pogonsko gorivo koriste tekući kisik između ostaloga. Otporan je na koroziju, zlatotopku i klor kao što je već opisano [41].

2.5.3. Nehrđajući čelik tipa 316

Nehrđajući čelik, u industriji poznat pod nazivom inoks čelik ili samo inoks je slitina čelika koja sadrži minimum od 10,5 % masenih postotaka kroma. Zbog toga nehrđajući čelik ne korodira i ne hrđa u dodiru s vodom kao što je to slučaj kod običnog čelika, iako nije u potpunosti otporan na koroziju u uvjetima niske razine kisika, visoke razine slanosti ili loše prozračnosti. Razlikuje se od ugljičnih čelika u postotku kroma kojeg ugljični čelici ne posjeduju. Zbog toga ugljični čelik hrđa kad je izložen zraku i vlazi. Željezov oksid koji nastaje hrđanjem čelika ima veći volumen od željeza te se događa ekspanzija volumena koja dovodi do ljuštenja. Zbog ljuštenja nema formiranja zaštitnog sloja te se proces hrđanja nastavlja. Nehrđajući čelik sadrži krom koji uz dovoljno kisika stvara tanak sloj kromovog oksida koji pasivizira željezo i na taj način sprječava daljnju koroziju. Pasivizacija se može dogoditi samo i isključivo ako postoji dovoljno kroma u nehrđajućem čeliku te ako ima dovoljno kisika za proces stvaranja kromovog oksida [45].

Nehrđajući čelik sadrži 0,08 % C, 2,0 % Mn, 0,75 % Si, 0,03 % S, 16 – 18 % Cr, 2 – 3 % Mo, 10 – 14 % Ni te 10 % N.

Fizikalna i mehanička svojstva

Vlačna čvrstoća: 205 MPa

Tvrdoća: 95, prema Rockwellu B, 217 prema Brinellu

Gustoća: 8 g/cm^3

Youngov modul: 193 GPa

Toplinska svojstva

Srednji koeficijent toplinske ekspanzije: $15{,}9 \cdot 10^{-6}/K$ (0 – 100 °C),

$16{,}2 \cdot 10^{-6}$/K (0 – 315 °C), $21{,}5 \cdot 10^{-6}$/K (0 – 538 °C)

Koeficijent toplinske vodljivosti: 16,3 W $(m \cdot K)^{-1}$ pri 100 °C,

21,5 W $(m \cdot K)^{-1}$ pri 500 °C

Specifični toplinski kapacitet: 0,5 kJ $(kg \cdot K)^{-1}$ pri 100 °C

Kemijska svojstva

Nehrđajući čelik je općenito jako otporan na kiseline, no to ovisi o vrsti i koncentraciji kiseline, okolnoj temperaturi i tipu čelika. Svi tipovi čelika su otporni na fosfornu kiselinu. Nehrđajući čelik 316 je također otporan na do 10 % sumpornu kiselinu pri sobnoj temperaturi. Klorovodična kiselina oštećuje nehrđajući čelik bez obzira na tip nehrđanjučeg čelika. Nehrđajući čelik serije 300 je otporan na sve slabije baze, poput amonijevog hidroksida čak i pri visokim temperaturama i koncentracijama. Ista serija koja je izložena jakim bazama poput natrijevog hidroksida, pri visokim koncentracijama i temperaturama može napuknuti, osobito ako se koriste otopine koje sadrže kloride. Tip 316 je koristan pri pohrani i rukovanju sa etanskom kiselinom, pogotovo u otopinama gdje je kombinirana sa metanskom kiselinom i gdje nema prisustva kisika. Svi su tipovi čelika otporni na aldehide i amine. Masti i masne kiseline djeluju na tip 316 pri temperaturama višim od 260 °C [46].

2.5.4. Bakar

Bakar je mekan, savitljiv i rastezljiv metal sa visokom toplinskom i električnom vodljivošću. Svježe izložen bakar je crvenkasto narančaste boje. Koristi se kao vodič u elektrotehničkoj industriji zbog odlične toplinske i električne vodljivosti. U okolini se nalazi kao čist metal, iako se može naći i u raznim rudama. Bakar je bio prvi metal koji su ljudi poznavali (bakreno doba). Kasnije se miješao bakar i kositar da bi se dobila bronca koja je boljih mehaničkih svojstava (brončano doba). Korozijom nastaje zelena patina koja djeluje kao zaštitni sloj [47].

Fizikalna i mehanička svojstva

Vlačna čvrstoća: 200 – 360 MPa

Tvrdoća: 40 – 110 prema Vickersu

Gustoća: 8,92 g/cm^3

Temperatura taljenja: 1083 °C

Youngov modul: 117 GPa

Toplinska svojstva

Koeficijent toplinske vodljivosti: 391,1 W $(m \cdot K)^{-1}$

Koeficijent toplinske ekspanzije: $16{,}9 \cdot 10^{-6}$/K [48]

Specifični toplinski kapacitet: 0,39 kJ $(kg \cdot K)^{-1}$ [47]

Kemijska svojstva

Sve slitine bakra su otporne na koroziju koja se događa zbog svježe vode i pare. U mnogim ruralnim, primorskim i industrijskim atmosferama slitine bakra su otporne na koroziju. Bakar je otporan na slane otopine, tla, neoksidirajuće minerale, organske kiseline i bazične otopine. Vlažan amonijak, halogenidi, sulfidi te otopine koje sadrže amonijev ion i oksidirajuće kiseline poput HNO_3 reagiraju sa bakrom. Bakar također ima slabu otpornost prema anorganskim kiselinama. Slitine bakra i nikla pokazuju veoma visoku otpornost prema koroziji uzrokovanoj slanom vodom [49].

2.6. Aluminijev oksid

Aluminijev oksid odnosno glinica spada u grupu tehničkih keramika od koje se mogu izrađivati mikroreaktori. Glinica je također jedna od isplativijih i široko korištenih tehničkih keramika. Sirovina potrebna za proizvodnju glinice je razumne cijene i prilično je dostupna. S izvrsnim svojstvima i privlačnoj cijeni ne iznenađuje činjenica da glinica ima jako širok spektar upotrebe.

Fizikalna i mehanička svojstva

Gustoća: 3,89 g/cm^3

Poissonov faktor: 0.22

Youngov modul: 375 GPa

Smični modul: 152GPa

Savojna čvrstoća: 379 MPa

Tlačna čvrstoća: 2600 MPa [50]

Vlačna čvrstoća: 172 MPa

Tvrdoća po Mohsu: 9 [51]

Toplinska svojstva

Koeficijent toplinske vodljivosti: 35 W $(m \cdot K)^{-1}$

Koeficijent toplinske ekspanzije: $8{,}4 \cdot 10^{-6}$/K

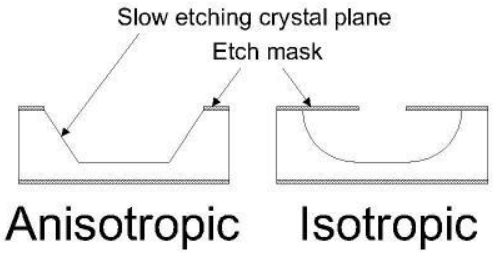
Specifični toplinski kapacitet: 0,88 kJ (kg·K)

Kemijska svojstva

Glinica visoke čistoće može se koristiti u oksidirajućoj i reducirajućoj atmosferi sve do 1925 °C. Otporna je na sve plinove osim na mokar fluor i otporna je na sve uobičajene kemijske reagense osim fluorovodične i fosforne kiseline. Reakcije pri povišenim temperaturama događaju se u prisustvu para alkalijskih metala kod glinice s manjom čistoćom [50].

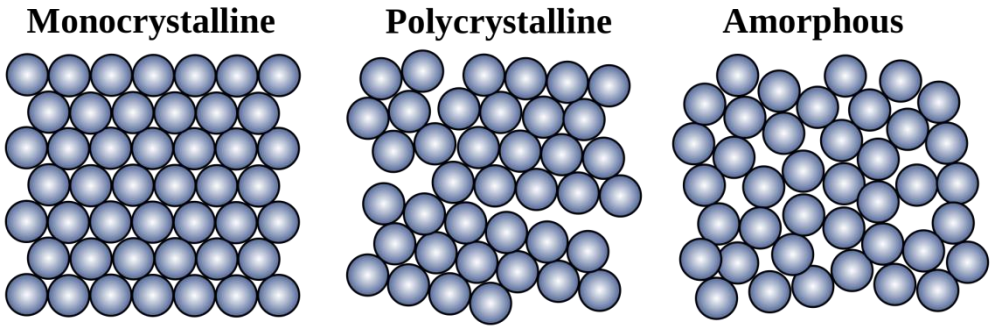
2.7. Silicij

Silicij je kemijski element koji je nakon kisika najčešći u Zemljinoj kori. Od silicija se sastoji čitav niz kristala od kojih je najpoznatiji kvarc. Kvarc je kao primarna sirovina osobito važna za proizvodnju stakla. Silicij može postojati u obliku kristala te u amorfnoj formi. Monokristali silicija se jako često koriste za mikroelektroniku u raznim sklopovima. Jedan od tih sklopova je i mikroreaktor. Naime u silicij mogu raznim tehnikama biti urezane mikrostrukture te se na taj način iskorištava silicij (bilo kristalni ili amorfni) kao materijal za izradu mikroreaktora. Razlog je taj što je prvenstveno prilično lagano urezivanje mikrostruktura na samu površinu silicija. Oblik mikrostruktura ovisit će dakako o vrsti silicija. Ako se koriste ploške kristala silicija imamo situaciju prikazanu na slici 24 desno. Naime događa se proces neizotropnog stvaranja mikrostruktura [52]. To može biti problem zbog toga što postoje opterećenja na stijenke mikrostruktura. Koristeći izotropno stvaranje mikrostruktura kako je prikazano na slici 24 lijevo ne dolazi do oštrih bridova te je brzina stvaranja mikrostruktura jednaka u svim smjerovima. To je tipično za amorfni silicij. Primjenom određenih reagensa moguće je postići i izotropno stvaranje struktura kod kristala silicija. Nakon neizotropnog stvaranja mikrostruktura primijenimo specifični reagens da bismo dobili zaglađene mikrostrukture koje ne bi imale nikakva opterećenja [53].



Slika 24. Primjer izotropnog i neizotropnog stvaranja mikrostruktura [54]

Na slici 25 imamo prikaz raspored atoma silicija u raznim slučajevima. Na toj slici najbolje se vidi razlika amorfnog silicija te kristalnog silicija. Zbog toga im se svojstva mogu prilično razlikovati (npr. gustoća).



Slika 25. Prikaz uređenosti strukture silicija (lijevo monokristal silicija, u sredini više manjih kristalića silicija spojenih zajedno, desno amorfni silicij) [55]

Fizikalna i mehanička svojstva

Gustoća: 2,329 g/cm^3

Temperatura taljenja: 1414 °C

Youngov modul: 130 – 188 GPa

Modul smičnosti: 51 – 80 GPa

Poissonov koeficijent: 0,064 – 0,28

Tvrdoća: 7 po Mohsu

Toplinska svojstva

Koeficijent toplinske vodljivosti: 149 W (m·K)$^{-1}$

Koeficijent toplinske ekspanzije: 2,6·10^{-6}/K

Kemijska svojstva

Silicij spada u grupu polumetala. Poput ugljika može formirati 4 veze. Može i prihvatiti višak elektrona što je nekarakteristično za ugljik. Tako nastaje nestabilnija forma silikata. Četverovalentan silicij je relativno inertan. Reagira sa halogenima te razrijeđenim bazama. Većina kiselina (osim izuzetno reaktivnih kombinacija poput dušične i fluorovodične kiseline) ne djeluje na silicij [56].

3. Zaključak

Pregledom materijala koji se mogu koristiti za izradu mikroreaktora vidimo da se čitav spektar materijala može koristiti za izradu mikrostruktura. To se područje sve više razvija s obzirom da su neke tehnike izrade mikostruktura donedavno bile zaštićene patentima. Među materijalima najviše se ističe staklo te polimerni materijali. Naime, razlog zbog kojeg je staklo prilično poželjan materijal za izradu mikroreaktora jest taj što je prozirno za vidljivu svijetlost te omogućava promatranje odvijanja reakcije. To je korisno kod dijagnostike jer možemo već naslutiti u čemu je problem s radom mikroreaktora. Postoji i drugi niz svojstava koja također osiguravaju poželjnost stakla kao materijala za izradu mikroreaktora. Jedno od tih svojstava jest mali koeficijent toplinske ekspanzije koji znači da je stupanj deformacije mikrostruktura malen. Staklo ima dobra mehanička svojstva jedino je problem krtost. Zbog toga se mikroreaktori od stakla lako mogu razbiti ako padnu. Koeficijent toplinske provodnosti se nalazi negdje između polimera i metala, što nije tako loše. Obrada te izrada mikrostruktura nije tako komplicirana kao kod metala, ali je nešto teža u odnosu na polimere. Polimeri imaju manje izražena dobra mehanička te toplinska svojstva, ali su najjednostavniji za izradu mikrostruktura. Metali imaju najbolja mehanička i toplinska svojstva, ali je obrada i izrada mikrostruktura prilično zahtjevna. Zbog toga se metali često koriste za izradu kućišta mikroreaktora, da poboljšaju izdržljivost i toplinsku vodljivost mikroreaktora. Staklo ili silicij se koriste dosta često kao nosači na kojima se nalaze neki polimerni materijali u koji su urezane mikrostrukture. Primjer je prikazan na slici 13. Upotrebom različitih tipova materijala za izradu mikroreaktora osiguravaju se prilično dobra toplinska i mehanička svojstva mikroreaktora kao cjeline.

4. Literatura

[1] http://web.mit.edu/jensenlab/publications/pdfs/375_Jensen_05.pdf
(pristup 24. kolovoza 2016.)
[2] Šalić, A., Tušek, A., Krutanjek, Ž., Zelić, B., Mikroreaktori, Kem. Ind. **59** (2010) 227 - 248.
[3] Dietrich, T.R., Freitag, A., Scholz, R., Production and characteristics of microreactors made from glass, Chem. Eng. Technol, **28** (2005), 1 - 7.
[4] http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/articles/chemfiles/microreactor-technology/figure13.gif
(pristup 24. kolovoza 2016.)
[5] https://www.pgo-online.com/intl/katalog/borofloat.html
(pristup 24. kolovoza 2016.)
[6] https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrex
(pristup 25. kolovoza 2016.)
[7] https://www.pgo-online.com/intl/katalog/pyrex.html
(pristup 25. kolovoza 2016.)
[8] http://www-mtl.mit.edu/researchgroups/mems-salon/tomoya_kikutani2.pdf
(pristup 25. kolovoza 2016.)
[9] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/thumb/4/4d/Foturan_%28photosensitive_glass%29_-_Group-shot_of_processing_steps_of_demonstrator.jpg/1280px-Foturan_%28photosensitive_glass%29_-_Group-shot_of_processing_steps_of_demonstrator.jpg
(pristup 26. kolovoza 2016.)
[10] http://invenios.com/wp-content/uploads/2013/02/foturan-photo-structurable-glass-ceramic3.jpg
(pristup 26. kolovoza 2016.)
[11] https://en.wikipedia.org/wiki/Foturan
(pristup 26. kolovoza 2016.)
[12] https://www.pgo-online.com/intl/katalog/quartz-glass.html
(pristup 26. kolovoza 2016.)
[13] http://www.dolomite-microfluidics.com/webshop/popup_image/pID/104
(pristup 26. kolovoza 2016.)

[14] https://en.wikipedia.org/wiki/Polydimethylsiloxane
(pristup 26. kolovoza 2016.)
[15] http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pdms.htm
(pristup 29. kolovoza 2016.)
[16] https://www.researchgate.net/profile/Alican_Ozkan/publication/280008846/figure/fig5/AS:302668074504217@1449173100237/FIGURE-7-Image-of-manufactured-PDMS-based-microreactor.png
(pristup 29. kolovoza 2016.)
[17] https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene
(pristup 29. kolovoza 2016.)
[18] http://www.rjchase.com/ptfe_handbook.pdf
(pristup 29. kolovoza 2016.)
[19] http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html
(pristup 29. kolovoza 2016.)
[20] http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2011/LC/c1lc20337a/c1lc20337a-f3.gif
(pristup 30. kolovoza 2016.)
[21] http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2011/LC/c1lc20337a/c1lc20337a-f2.gif
(pristup 30. kolovoza 2016.)
[22] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8c/SU-8_photoresist.png
(pristup 30. kolovoza 2016.)
[23] https://en.wikipedia.org/wiki/SU-8_photoresist
(pristup 30. kolovoza 2016.)
[24] Blanco, F. J., Agirregabiria, M., Garcia, J., Breganzo, J., Tijero, M., Arroyo, M.T., Ruano, J.M., Aramburu, I., Mayora, Kepa, Novel three-dimensional embedded SU-8 michrochannels fabricated using a flow temperature full water adhesive bonding, J. Micromech. Microeng., **14** (2004), 1047 - 1056.
[25] http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2002/LC/b206756k/b206756k-f3.gif
(pristup 31. kolovoza 2016.)
[26] http://microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2025thru2075Ver4.pdf
(pristup 31. kolovoza 2016.)

[27] http://www.mit.edu/~6.777/matprops/su-8.htm
(pristup 31. kolovoza 2016.)
[28] http://memscyclopedia.org/su8.html
(pristup 31. kolovoza 2016.)
[29] https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate)
(pristup 01. rujna 2016.)
[30] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c2/PMMA_repeating_unit.svg/100px-PMMA_repeating_unit.svg.png
(pristup 01. rujna 2016.)
[31] http://www.goodfellow.com/E/Polymethylmethacrylate.html
(pristup 02. rujna 2016.)
[32] https://www.google.hr/search?q=pmma+microreactor&rlz=1C1JZAP_hrHR701HR701&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi02NbG1IrPAhWE2RoKHYb4DyUQ_AUICCgB&biw=1600&bih=799#imgrc=JYyK1aAGG0gVFM%3A
(pristup 02. rujna 2016.)
[33] https://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene
(pristup 02. rujna 2016.)
[34] http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx#chemicalstructure
(pristup 02. rujna 2016.)
[35] http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-engineering-properties-of-pp.pdf
(pristup 02. rujna 2016.)
[36] https://store.micronit.com/media/catalog/product/cache/1/image/500x555.55555555556/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/h/-/h-microreactor_in_pc_material.jpg
(pristup 02. rujna 2016.)
[37] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0a/Polyimide.svg/740px-Polyimide.svg.png
(pristup 03. rujna 2016.)
[38] https://en.wikipedia.org/wiki/Polyimide
(pristup 03. rujna 2016.)
[39] http://www.mit.edu/~6.777/matprops/polyimide.htm
(pristup 03. rujna 2016.)

[40] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2863
(pristup 03. rujna 2016.)
[41] https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium
(pristup 03. rujna 2016.)
[42] https://en.wikipedia.org/wiki/Kroll_process
(pristup 03. rujna 2016.)
[43] http://www.azom.com/work/LKQB3KTwHKw014pWc470_files/image005.gif
(pristup 03. rujna 2016.)
[44] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1341
(pristup 05. rujna 2016.)
[45] https://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel
(pristup 05. rujna 2016.)
[46] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=863
(pristup 05. rujna 2016.)
[47] https://en.wikipedia.org/wiki/Copper
(pristup 05. rujna 2016.)
[48] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2850
(pristup 05. rujna 2016.)
[49] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2856
(pristup 06. rujna 2016.)
[50] http://accuratus.com/alumox.html
(pristup 06. rujna 2016.)
[51] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5464
(pristup 06. rujna 2016.)
[52] https://www.youtube.com/watch?v=hFdE4w9ifUE
(pristup 06. rujna 2016.)
[53] https://www.youtube.com/watch?v=xHwACTUUIlY
(pristup 06. rujna 2016.)
[54] https://www.memsnet.org/mems/processes/wetetch.jpg
(pristup 06. rujna 2016.)
[55] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/eb/
Schematic_of_allotropic_forms_of_silcon_horizontal_plain.svg/2000px-
Schematic_of_allotropic_forms_of_silcon_horizontal_plain.svg.png
(pristup 06. rujna 2016.)

[56] https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon
(pristup 06. rujna 2016.)

5. Životopis

Tomislav Horvat rođen je 10.06.1994. u Čakovcu. Pohađao je OŠ Nedelišće, a potom i Gimnaziju Josipa Slavenskog u Čakovcu. Trenutno je student 3. godine sveučilišnog preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.