

واژه‌های کلیدی:

ساخت افزودنی
چاپ سه بعدی
پلیمر
روش‌های جداسازی
تراشه

توسعه روش‌های جداسازی به وسیله‌ی ابزارهای پلیمری ساخته‌شده با چاپگر سه بعدی

حدیث وکیلی^۱، زهرا طالب پور^۲

۱ تهران، دانشگاه الزهراء(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشجوی کارشناسی

ارشد شیمی تجزیه

۲ تهران، دانشگاه الزهراء(س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، دانشیار شیمی تجزیه

چکیده ...

روش ساخت افزودنی یا چاپ سه بعدی، فرایندی است که طی آن اشیاء از روی مدلی سه بعدی ساخته می‌شوند. این روش در مقایسه با روش‌های ساخت کاهشی، دارای مزیت‌های بسیاری همانند تولید تک مرحله‌ای طرح‌های پیچیده و متشکل از چندین نوع ماده، کاهش زمان ساخت، قابلیت یکپارچه‌سازی اجزا و افزایش قابلیت ادغام مواد است. در حال حاضر، بیش از نیمی از قطعاتی که توسط روش ساخت افزودنی تولید می‌شوند از پلیمرها ساخته شده‌اند. مواد پلیمری مانند آکریلونیتریل بوتادی‌ان استایرن، پلی لاکتیک اسید، پلی آمید و پلی کربنات و رزین‌های اپوکسی در فناوری چاپ سه بعدی بسیار کاربرد دارند. به تازگی استفاده از روش ساخت افزودنی در تهیه ابزارهای مورد نیاز برای جداسازی مواد، گسترش پیدا کرده است. هدف این مقاله آشنایی با روش‌های مختلف چاپ سه بعدی برای ساخت قطعات متفاوت پلیمری مانند ستون‌ها و فازهای ساکن سوانگاری (کروماتوگرافی)، جاذب‌های استخراجی و تراشه‌ها است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ztalebpour@alzahra.ac.ir

۱ مقدمه

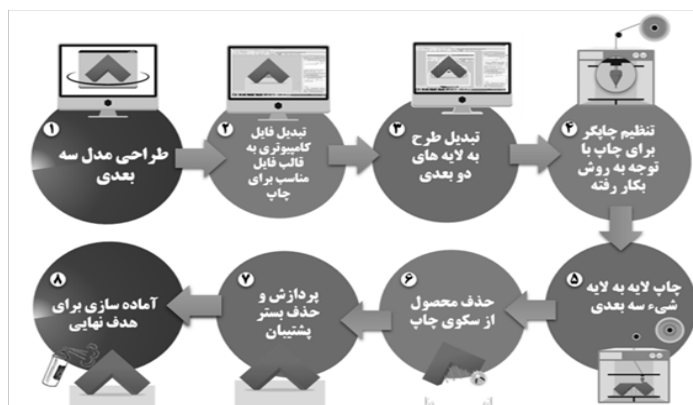
ساخت اشیای سه بعدی به روش های مختلف صورت می گیرد. روش های سنتی و رایج، روش های کاهشی هستند (Subtractive Manufacturing) که در طی این روش ها، فرایند ساخت، از توده ی جامد آغاز شده و با روش هایی همچون فرزکاری و تراشکاری، جسم سه بعدی ساخته می شود [۱]. قدیمی ترین تحقیقات برای ساخت اشیای سه بعدی با روش های پیشرفته، در دهه ی ۱۹۶۰ به استفاده از فوتوپلیمرها در اوهایو برمی گردد. هدف از انجام این آزمایش بررسی پلیمری شدن رزین ها توسط دو پرتو متقاطع لیزر با طول موج های مختلف بود [۲]. در اواخر دهه ی ۱۹۷۰، روش فوتوگرافی جامد توسط شرکت "Dynell Electronics" اختراع شد. در این روش برای بریدن سطح مقطع بر اساس مدل رایانه ای از لیزر استفاده می شد و پس از تجمع این لایه ها بر روی یکدیگر، شی سه بعدی به دست می آمد [۲]. در دهه ی ۱۹۸۰، برای اولین بار اصطلاح نمونه سازی سریع (Rapid Prototyping) به عنوان مجموعه ای از فنون برای ساخت مدل های جامد سه بعدی معرفی شد. پیشرفت این روش ها منجر به معرفی روش "ساخت افزودنی" (Additive Manufacturing) توسط محققانی در تگزاس در سال ۱۹۸۶ شد [۳]. در این روش ابتدا، مدلی سه بعدی در رایانه به کمک نرم افزار رایانه ای (Computer Aided Design (CAD)) طراحی می شود؛ سپس این مدل سه بعدی با عملیات برش نرم افزار Sliced CAD Model، به صدها یا هزاران لایه افقی تقسیم می شود. در پایان، شی فیزیکی بر اساس طرح رایانه ای با قرار گرفتن لایه لایه ی مواد، بدون کاهش از نمونه ی اولیه و هدررفت ماده ساخته می شود [۴]. از زمان ابداع این روش تاکنون، پیشرفت های عمده ای در روش های ساخت افزودنی رخ داده است. قطعه ی مورد چاپ می تواند از جنس فلز، سرامیک، مواد زیستی و نانومواد باشد. همچنین، هر ماده ی پلیمری یا بر پایه ی پلیمر که بتواند در دمای مناسب (بدون تخریب) ذوب شود، گزینه احتمالی برای استفاده در این روش است. از طرفی برای ایجاد یک یا چندین خاصیت ویژه در شی نهایی، می توان از ترکیب هر کدام از مواد استفاده کرد. با توجه به تنوع و طیف گسترده ی خواص مکانیکی و شیمیایی پلیمرها، این دسته از مواد بیشترین استفاده را در روش ساخت افزودنی دارند. پلیمرهایی که در این روش استفاده

می شوند، می توانند از نوع گرمانرم (Thermoplastic)، گرماسخت (Thermoset)، الاستومر (Elastomer)، پلیمر ترکیب شده با پرکننده ها و پلیمر مخلوط با مواد زیستی باشد. طراحی و انتخاب پلیمر مناسب می تواند منجر به ساخت موادی با قابلیت های خاص و بهبود یافته، خواص مکانیکی مناسب و تخلخل و پایداری بالا شود. پلی-کربنات (Polycarbonates (PC)، آکریلونیتریل بوتادی ان استایرن (Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)، پلی اتر (Polyethers) و پلی اترکتون (Polyether ether ketone (PEEK) از پلیمرهای پر کاربرد در این زمینه هستند [۵].

به دلیل استفاده ی گسترده از مواد پلیمری در کاربردهای مختلف، چاپگر سه بعدی به عنوان ابزار ساخت سریع و محبوب، در حال ورود به زمینه های مختلف علوم و صنعت است. تنوع کاربردهای اخیر چاپگر سه بعدی در علوم مختلف، از جمله پزشکی، مهندسی، فیزیک و شیمی، نشان دهنده ی محبوبیت این روش در بین محققان و صنعتگران است. همچنین این روش در زمینه های زیستی، مهندسی بافت، مطالعات زیست محیطی، ساخت وسایل و شیشه آلات آزمایشگاهی و آزمایشگاه بر روی تراشه (Lab-on-a-chip) نیز کاربرد دارد [۶].

۲ مراحل ساخت جسم سه بعدی با چاپگر سه بعدی

در شکل ۱ مراحل ضروری چاپ جسم سه بعدی با استفاده از چاپگر سه بعدی نمایش داده شده است. همان طور که پیش از این نیز بیان شد، در مرحله ی اول، مدل سه بعدی توسط نرم افزار رایانه ای یا پوشش گر سه بعدی طراحی می شود. در مرحله ی دوم، فایل رایانه ای به قالب فایل مناسب برای چاپ تبدیل می شود. سپس طرح رایانه ای توسط نرم افزار، برش داده شده و به لایه های دوبعدی تفکیک می شود (مرحله ی سوم). هر یک از این لایه ها به عنوان مقطع افقی نازکی برش داده شده از سطح مقطع شی نهایی هستند. در مرحله ی چهارم، شرایط بهینه برای چاپ در دستگاه تنظیم می شود و در مرحله ی پنجم، چاپگر، هر لایه را مطابق طرح بر روی لایه ی قبلی ساخته شده، چاپ می کند (دلیل انتخاب واژه ی ساخت افزودنی هم به این دلیل است). در مرحله ی ششم، شی از سکوی چاپ، جدا شده، عملیات پردازش بر روی آن (مرحله ی هفتم) صورت می گیرد. یکی از کارهای انجام شده در مرحله ی پردازش، حذف بستر پشتیبان (Support) است. اجسام



شکل ۱ مراحل ساخت یک جسم سه بعدی.

دستگاه ذکر می‌شود. این مولفه و مولفه‌های مرتبط با منبع انرژی دستگاه (مانند دما و شدت لیزر) از جمله عوامل قابل تنظیم در حین فرایند ساخت هستند. اما، هیچ فاکتوری به اندازه‌ی قدرت تفکیک $X-Y$ ، کیفیت محصول چاپی را تعیین نخواهد کرد [5].

همانند هر دستاورد جدید و تازه‌ای که به سرعت در روند توسعه قرار دارد، مزیت‌ها و محدودیت‌هایی برای این گونه از روش‌ها وجود دارد که در جدول ۱، بیان شده است.

۳ روش‌های ساخت افزودنی با چاپگر سه بعدی

دسته‌بندی روش‌های ساخت افزودنی از دیدگاه‌های مختلف صورت می‌گیرد. یکی از شیوه‌های تقسیم‌بندی این روش‌ها، بر اساس نوع فرایند افزایش است که بیان‌کننده‌ی روش ساخت هرلایه و همچنین ماده‌ی مورد استفاده برای ساخت است. این دیدگاه منجر

سه بعدی ساخته شده با روش ساخت افزودنی، می‌توانند بدون استفاده از بستر پشتیبان یا به همراه آن تهیه شوند. در طول فرایند چاپ، بستر پشتیبان با پرکردن حفرات شی در حال ساخت، از سقوط شی جلوگیری می‌کند [6]. پس از اتمام ساخت، این بستر توسط روش مناسبی حذف می‌شود. در مرحله‌ی هشتم، ساختار چاپ شده برای کاربرد از پیش تعیین شده‌ی آن، آماده می‌شود.

از جمله عوامل مهم در چاپ سه بعدی، قدرت تفکیک است. این مولفه در سه بعد بررسی می‌شود. $X-Y$ دو بعد در صفحه هستند که مربوط به حرکت افقی لیزر یا افشانک بوده (بسته به روش) که می‌تواند در تک‌لایه حرکت کند و Z بعد سوم را به وجود می‌آورد که ضخامت لایه‌ها را تعیین می‌کند. به طور معمول، قدرت تفکیک در جهت محور Z که به عوامل مختلفی بستگی دارد در برگی‌های مشخصات

جدول ۱ مزایا و معایب روش چاپ سه بعدی [7].

محدودیت‌ها	مزیت‌ها
هزینه‌های بیشتر برای تولید اشیاء بزرگ	ایجاد طراحی‌های پیچیده در یک مرحله برای ساخت محصولات مختلف
محدودیت برای انتخاب مواد، رنگ و پرداخت محصولات بعد از چاپ	شخصی‌سازی ساخت با تغییر در مدل طراحی شده‌ی کامپیوتری بر اساس نظر مشتری، بدون نیاز به هیچ سیستم ابزاری و فرآیند جدید
قدرت تحمل محدود اشیاء ساخته شده با برخی از فرآیندهای چاپ سه بعدی	هدررفت کمتر در مقایسه با روش‌های کاهشی و معمول و همچنین قابلیت استفاده‌ی مجدد بیشتر مواد برای چاپ دوباره
	کاهش زمان چرخه‌ی طراحی و تولید
	توانایی ادغام مواد با جنس‌های مختلف

از معروف ترین روش های این فرایند، استرئولیتوگرافی (Stereolithography) است که از دو نور لیزر هم‌دوس (Coherent) استفاده می‌کند. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در این روش، سکویی برای ساخت شی سه بعدی درون مخزن نیمه شفاف حاوی رزین فوتوپلیمر مایع، غوطه‌ور می‌شود. با برخورد نور لیزر تک نقطه‌ای به داخل مخزن که مسیر حرکت آن توسط مدل رایانه‌ای برش خورده مشخص می‌شود، پلیمر، جامد می‌شود. بعد از ساخت هر لایه‌ی دو بعدی، سکو بسته به مدل دستگاه، یا به سمت بالا و یا به سمت پایین حرکت می‌کند تا لایه‌ی جدیدی از رزین روی لایه‌ی ساخته شده‌ی قبلی را بپوشاند. در نهایت، این امر تا ساخت کامل شی سه بعدی ادامه می‌یابد. در پایان نیز از نور فرابنفش برای بهبود خواص مکانیکی نهایی شی ساخته شده، استفاده می‌شود.

یکی از مزایای اصلی روش استرئولیتوگرافی نسبت به روش های دیگر چاپ سه بعدی موجود، قدرت تفکیک بالا است که توسط باریکه‌ی فوتون‌های اعمال شده تعیین می‌شود [۱]. محصول این روش، مقاومت بیشتری

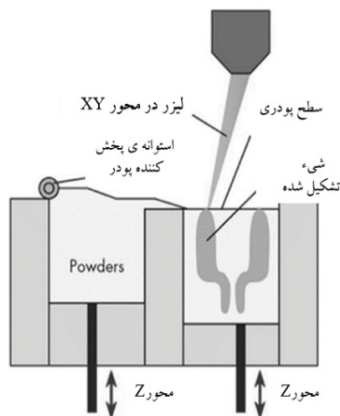
به تقسیم روش های ساخت افزودنی به هفت دسته‌ی مختلف می‌شود که مشخصات آن‌ها در جدول ۲ بیان شده است [۳]. در ادامه از میان این روش‌ها تنها به فرایندهایی اشاره می‌شود که استفاده از مواد پلیمری در آن‌ها، بیشترین کاربرد را دارد.

۳-۱ پلیمری شدن مخزنی (Vat Photopolymerization)

پلیمری شدن مخزنی، یکی از فرایندهای ساخت افزودنی است که در آن از فوتوپلیمرهای مایع برای ساخت اشیای سه بعدی استفاده می‌شود [۷]. اگر این پلیمرها در معرض نور قرار گیرند، با شروع واکنشی شیمیایی، خواص شیمیایی و مکانیکی آن‌ها تغییر یافته، اصلاح می‌شوند. از پلیمرهای معروف استفاده شده در این فرایند می‌توان به پلی آمید، پلی ایزوپرن، رزین‌های اپوکسی و آکریلات اشاره کرد [۸]. رزین‌های اپوکسی به عنوان مونومرهای پلیمری شدن کاتیونی، خواص مکانیکی بهتری نسبت به آکریلات‌ها دارند (در پلیمری شدن رادیکال آزاد) و همچنین در مقابل رزین‌های آکریلات، تغییر حجم کمتر و ثبات ابعاد بیشتری از خود نشان می‌دهند [۵].

جدول ۲ دسته‌بندی فرایندهای ساخت افزودنی با چاپگر سه بعدی [۳، ۵ و ۶]

ردیف	نام روش فرآیند افزایش	توضیحات	ضخامت لایه (میکرومتر)	بزرگ‌ترین ابعاد ساخته شده (میلی متر مکعب)
۱	پلیمریزاسیون مخزنی (Vat Photopolymerization)	استفاده از رزین فوتوپلیمر مایع و انجام پلیمریزاسیون توسط نور UV	۱۰۰-۱۵۰	۸۰۰ * ۷۰۰ * ۲۱۰۰
۲	ذوب بستر پودری (Powder bed fusion)	استفاده از پلیمر پودری و حرارت دادن آن توسط نور لیزر تا نزدیک به دمای ذوب	۱۰۰-۲۰۰	۵۵۰ * ۵۵۰ * ۷۵۰
۳	افشاندن مواد (Material jetting)	استفاده از قطرات پلیمری و سخت شدن آن‌ها پس از افشاندن شدن توسط نور UV	۱۶-۲۳	۲۰۰ * ۲۵۰ * ۳۸۰
۴	روغن رانی مواد (Material extrusion)	استفاده از مواد پلیمری به شکل سیم و یا فیلامنت و سپس خروج آن‌ها از یک منفذ داغ	۱۸۰-۲۵۰	۹۱۴ * ۶۱۰ * ۹۱۴
۵	افشاندن حامل (Binder jetting)	استفاده از پلیمر پودری و افشاندن ماده‌ی اتصال دهنده	۹۰	۱۰۰۰ * ۲۰۰ * ۴۰۰ میلی متر مکعب
۶	لایه نشانی با انرژی مستقیم (Direct energy deposition)	استفاده از مواد پلیمری پودری و یا به شکل سیم و ذوب آن‌ها با لیزر ویا بیم الکترونی	۸۹-۲۰۳	گزارش نشده است.
۷	لایه گذاری (Sheet lamination)	اتصال صفحات ترمالامیکی و یا کامپوزیتی با اولتراسونیک یا لیزر	۱۰۰-۱۹۰	گزارش نشده است.



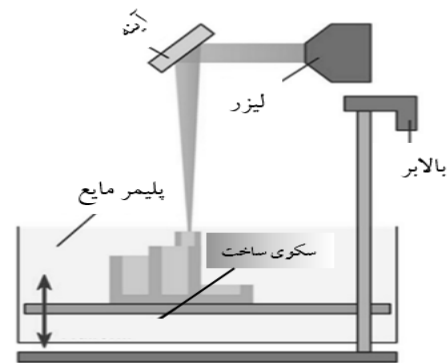
شکل ۳ ساختار دستگاه چاپگر سه‌بعدی با روش ذوب انتخابی با لیزر [۱].

شیء، از هوای فشرده استفاده می‌شود [۶]. محفظه ساخت دستگاه لیزر در بیشتر موارد با گاز بی‌اثر آرگون پر شده است تا از اکسایش در حین ذوب و سخت شدن پلیمر جلوگیری کند. موادی که در این روش استفاده می‌شوند، مواد گرمانرمی هستند که می‌توانند هم بی‌شکل و هم نیمه‌بلوری باشند [۵]. همچنین مواد سرامیکی سیلیکون کاربید و آلومینا با اتصال‌دهنده‌های مختلف همچون آلومینیوم، پلی‌متاکریل آمید (PMMA) و کوپلیمرها از دیگر مواد مورد استفاده در این روش هستند [۱۰].

از مزایای این روش عدم نیاز به بستر پشتیبان است، زیرا لایه‌های پودری در زیر جسم در حال ساخت، به‌عنوان بستر پشتیبان عمل می‌کنند. از طرف دیگر راه‌اندازی دستگاه ذوب انتخابی لیزر، به‌علت استفاده از منابع حرارت بالا از قبیل لیزر یا پرتو الکترونی برای مواد با دمای ذوب بالا، هزینه بالایی دارد و به‌عنوان محدودیت روش مطرح می‌شود [۱].

۳-۳ افشاندن مواد (Material Jetting)

افشاندن مواد یکی دیگر از فرایندهای ساخت افزودنی است. ساختار چاپگر سه‌بعدی با این فرایند در شکل ۴ نشان داده شده است. در صورتی که از مواد پلیمری و چند افشاننده‌ی مواد در این روش استفاده شود، نام روش Polyjet Photopolymer است. این فرایند بر اساس چاپگرهای دو بعدی ابداع شده است. در این روش، به‌جای افشاندن جوهر و چاپ عکس دو بعدی، قطره‌هایی از مواد فوتوپلیمر و گرمانرم و ماده‌ی نگه‌دارنده‌ی شیء سه‌بعدی، طبق الگویی از پیش تعیین شده، افشانده می‌شوند [۵].



شکل ۲ ساختار دستگاه چاپگر سه‌بعدی با روش استرئولیتوگرافی [۱].

نسبت به محصولاتی دارد که از پلیمری شدن مونومرها به روش عادی تولید می‌شوند. همچنین سطح نرم‌تر نسبت به محصولات روش ۴ و ۵ ذکر شده در جدول ۲، از مزایای دیگر این روش است. با این حال، راه‌اندازی سامانه‌های تولید افزودنی مبتنی بر استرئولیتوگرافی به دلیل هزینه‌های بالا در صنایع تولیدی بزرگ، رواج پیدا نکرده است.

۲-۳ ذوب بستر پودری (Powder Bed Fusion)

یکی دیگر از فرایندهای روش ساخت افزودنی، ذوب بستر پودری است که به نام روش ذوب انتخابی لیزر (Selective Laser Sintering) نیز معروف است [۶]. ساختار چاپگر سه‌بعدی با این روش در شکل ۳ نشان داده شده است [۱]. در این روش از مواد پلیمری پودری و لیزرهایی در ناحیه‌ی فروسرخ با طول موج‌های ۹ تا ۱۲ میکرومتر مانند لیزر دی‌اکسیدکربن برای ذوب کردن و جوش دادن مواد به یکدیگر، استفاده می‌شود [۹]. نور لیزری که توسط نرم افزار کنترل می‌شود، مواد پلاستیکی پودری را تا دمای نزدیک به نقطه‌ی ذوب آن‌ها حرارت می‌دهد [۸]. بستری که شیء سه‌بعدی بر روی آن در حال تشکیل است هم تا حدود نقطه‌ی ذوب مواد پلیمری، گرم می‌شود. بعد از تشکیل لایه‌ی اول، سکو به اندازه‌ی ارتفاع یک لایه پائین آمده و بعد لایه‌ی جدیدی از مواد پودری از منبع حاوی آن بر روی لایه‌ی ساخته شده‌ی قبلی توسط غلتک قرار می‌گیرد. این عمل تا پایان ساخت شیء مورد نظر تکرار می‌شود. برای حذف مواد پودری باقی مانده و ذوب نشده در ساختار

می‌کند و طبق طرح، مواد بر روی سکوی متحرکی که در جهت Z حرکت می‌کند قرار می‌گیرند. سپس مواد بر روی بستر، سخت شده و لایه را تشکیل می‌دهند [۳]. با تکمیل چاپ هر لایه، سکوی پایین می‌آید و این روند تا زمانی که شی در حال ساخت تکمیل شود، تکرار می‌شود [۶].

گاهی اوقات ممکن است همجوشی بین لایه‌ها ضعیف باشد که می‌تواند مقاومت ساختاری کمی را در محصولات نهایی ایجاد کند. برای مقابله با این مسئله راهکارهایی از قبیل بالا بردن درجه حرارت داخلی (جایی که سکو در آن قرار دارد) و تابش گاما به محصول نهایی پیشنهاد می‌شود [۶]. طراحی این مدل آن قدر ساده است که می‌توان با فرایند مشابه آن از مواد با گرانشی بالا مثل بتن، رس، بافت ارگانیک یا حتی مواد غذایی برای ساخت اشیای پیچیده‌تر، حجیم‌تر و خوراکی‌ها بهره برد [۳]. فرایند لایه ذوبی به دلیل ارزان بودن و سرعت بالای آن در چاپ شی سه بعدی، نسبت به سایر روش‌ها شناخته شده‌تر است.

در مقایسه‌ی این چهار فرایند ساخت افزودنی، با توجه به جدول ۲ می‌توان بیان کرد که دو روش روزن رانی مواد و ذوب انتخابی لیزر، لایه‌های با ضخامت کمتری تولید می‌کنند و قدرت تفکیک بالاتری نسبت به دو روش دیگر دارند. روش روزن رانی مواد، توانایی ساخت ابعاد بزرگ‌تری را دارد و همچنین صاف بودن سطح چاپ در روش استرئولیتوگرافی بهتر از ذوب انتخابی لیزر است [۱]. شکل ۶ مقایسه‌ی قدرت تفکیک

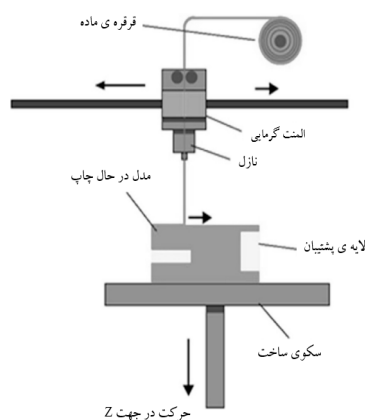
فوتوپلیمر مایع به‌طور مستقیم، در هر مرحله از ساخت تک لایه، توسط منبع داخل چاپگر، تحت تابش UV قرار گرفته و جامد می‌شود [۸]. سرعت قرارگیری قطرات پلیمری بر روی صفحه‌ی ساخت که با گرانشی مایع پلیمری در ارتباط است استفاده از مواد مختلف در این روش را محدود می‌کند [۵].

از مزایای مهم این روش، استفاده از چندین ماده با خصیلت‌های مختلف است. به‌عنوان مثال طیف وسیعی از شفافیت، انعطاف پذیری، سختی و رنگ را می‌توان در جسم چاپ شده با این روش مشاهده کرد [۱۲]. با این حال در این فناوری فقط از مواد موم‌مانند استفاده می‌شود [۱۳].

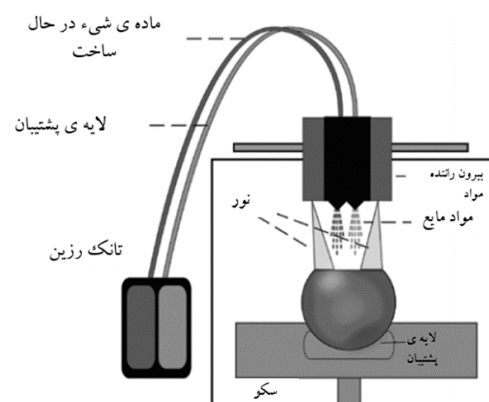
۳-۴ روزن رانی مواد (Material Extrusion)

فرایند روزن رانی مواد که به نام لایه ذوبی (Fused Deposition Modeling) نیز معروف است، یکی از پرطرفدارترین و به‌صرفه‌ترین فناوری‌های چاپی است که به‌طور گسترده در صنایع استفاده می‌شود. ساختار چاپگر سه بعدی با این فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است [۱]. مواد در این روش به شکل سیم یا فیلامنت‌های گرم‌مانومی هستند که از لحاظ جنس، طیف بسیار گسترده‌ای دارند. آکریلونیتریل بوتادین-استایرن، پلی اتیلن ترفتالات، پلی کربنات، نایلون، پلی وینیل الکل و شیشه، از مواردی هستند که در این زمینه استفاده می‌شوند [۶].

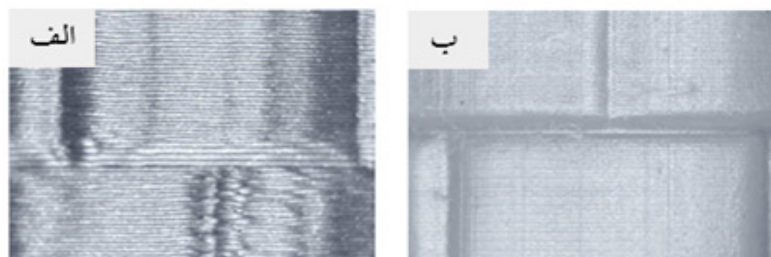
الیاف گرم‌انرم، از طریق منفذی داغ، نیمه جامد می‌شوند. منفذ، طبق طراحی رایانه‌ای در دو جهت X و Y حرکت



شکل ۵ ساختار چاپگر سه بعدی با فرایند روزن رانی مواد [۱].



شکل ۴ ساختار دستگاه چاپگر سه بعدی با فرایند افشاندن مواد [۱۱].



شکل ۶ مقایسه‌ی قدرت تفکیک روش (الف) لایه‌ی ذوبی و (ب) استرنئولیتوگرافی، هردو به ضخامت ۱/۰ میلی‌متر [۱۴].

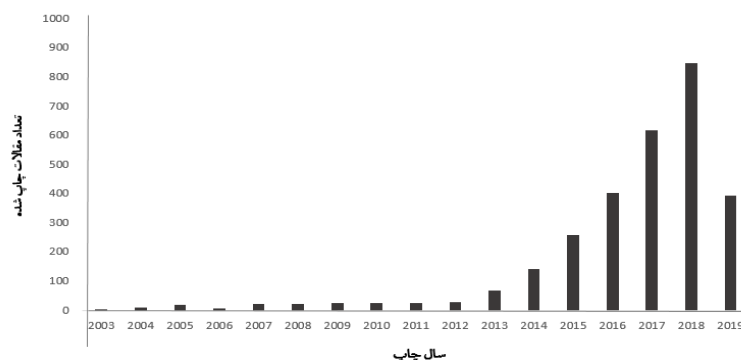
(Separation)، جداسازی (Separation) و پس از جداسازی (Post-Separation) تقسیم کرد. به تازگی فناوری چاپ سه بعدی با ساخت ابزار پلیمری در هر سه بخش از این علم ورود پیدا کرده است. روند افزایش تعداد مقالات منتشر شده پیرامون تجهیزات و مواد تولید شده به وسیله‌ی چاپ سه بعدی که در یک یا چند نوع از روش‌های جداسازی به کار گرفته شده‌اند گواه این مطلب است [۱۵]. در بیشتر موارد کاربرد مهم فن چاپ سه بعدی در علم جداسازی مربوط به ساخت تجهیزات پلیمری برای روش‌های آماده‌سازی نمونه از جمله سامانه‌های استخراجی در مرحله‌ی پیش از جداسازی، ستون‌ها و فازهای ساکن سوانگاری در بخش جداسازی و آشکارسازها و محفظه‌های تشخیصی در مرحله‌ی پس از جداسازی است که در ادامه به مثال‌هایی در هر یک از قسمت‌ها اشاره می‌شود.

برای دو روش استرنئولیتوگرافی و رزن رانی مواد را نشان می‌دهد. با وجود یکسان بودن ضخامت لایه‌ها، روش استرنئولیتوگرافی، سطح هموارتری را چاپ کرده است [۱۴].

۴ روند توسعه کاربرد چاپگرهای سه بعدی

شکل ۷ روند افزایش مقالات چاپ شده در زمینه‌ی کاربرد پلیمرها در چاپگرهای سه بعدی را از سال ۲۰۰۳ تاکنون نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد تعداد مقالات چاپ شده در این زمینه به سرعت رو به افزایش است. بیشتر مقالات منتشر شده مربوط به معرفی روش‌های پردازش و چاپ مواد پلیمری است. همچنین در چند سال اخیر، دستاوردهای قابل توجهی در توسعه کامپوزیت‌های پلیمری قابل چاپ با عملکرد بهبود یافته وجود دارد [۷].

یکی از زمینه‌های مهم در شیمی، علم جداسازی است. این علم را می‌توان به سه بخش پیش از جداسازی (Pre-)



شکل ۷ روند رو به رشد تعداد مقالات منتشر شده با جستجوی کلید واژه‌های چاپگرهای سه بعدی و پلیمر در موتور جستجوی اسکوپوس در بازه زمانی سال ۲۰۰۳ تا ۲۰۱۹.

به وسیله‌ی چاپگرهای سه بعدی و توسعه‌ی مداوم مواد جدید قابل چاپ، می‌تواند سامانه‌های جداسازی مانند روش‌های مختلف سوانگاری و الکتروفورز موئینه را بنابر نیاز، شخصی سازی کرده، دو مولفه حساسیت و انتخاب پذیری را افزایش دهد.

تا به حال چندین مقاله در زمینه‌ی ساخت ستون، تراشه، فاز ساکن روش‌های سوانگاری و الکتروفورز موئینه با استفاده از فناوری چاپ سه بعدی، منتشر و عوامل موثر بر کیفیت کار بررسی شده است.

۶-۱ ساخت تراشه‌ی یکپارچه‌ی سوانگاری

در مقاله‌ای که توسط Conan Fee و همکاران در سال ۲۰۱۴ به چاپ رسیده است، از روش پلیمری شدن مخزنی (در بخش ۱-۳ توضیح داده شد) برای ساخت فاز ساکن از نوع پلیمرهای یکپارچه به همراه اجزای کمکی دستگاه همچون دیواره‌ی ستون، توزیع کننده‌ها و جمع کننده‌های جریان و اتصالات به دیگر اجزای دستگاه سوانگاری استفاده شده است [۱۸]. در این مطالعه بستر متخلخل با سه هندسه‌ی مختلف ساخته شده است؛ به طوری که ذرات اکتاهدرال (ارتفاع ۱۱۵ میکرومتر) در آرایش ساختمان مکعبی ساده‌ی یکپارچه، با کانال‌های موازی یا کانال‌هایی به شکل تیغ ماهی (Heribonge) قرار می‌گیرند. شکل ۹ این سه هندسه‌ی متفاوت را نمایش می‌دهد.

اجزای چاپ شده از الیگومرهای اورتان آکریلات غیر متخلخل یا ABS ساخته شده‌اند. پس از ساخت، لایه‌های پودری ABS با نور UV بهبود پیدا کرده، سخت می‌شوند. در این کار از موم پارافین به عنوان لایه‌ی پشتیبان استفاده شده است. پس از اتمام چاپ



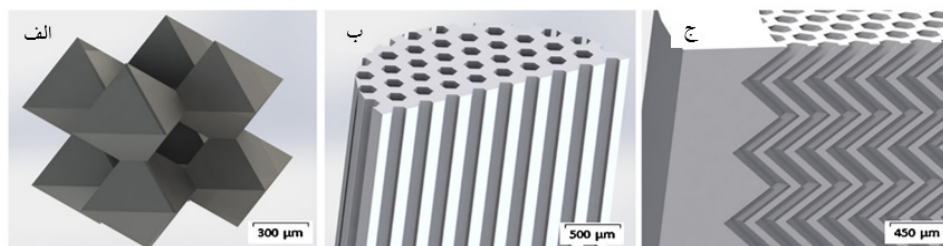
شکل ۸ جاذب چاپ شده توسط چاپگر سه بعدی با روش روزن رانی مواد [۱۷].

۵ پیش از جداسازی

آماده سازی نمونه در مراحل پیش از جداسازی در بسیاری از روش‌های شیمی تجزیه، گام بسیار مهمی است؛ زیرا اغلب روش‌ها در برابر نمونه‌ها پاسخ نمی‌دهند یا نتایج به دست آمده به دلیل وجود مزاحمت‌ها دچار انحراف از واقعیت می‌شود. آماده سازی، جزء مراحل است که با پیچیدگی‌های زیادی همراه است و به ابزار مختلف برای استخراج نیاز دارد. با وجود چاپگرهای سه بعدی، تهیه‌ی این ابزار یا جاذب‌ها به مراتب ساده تر شده‌اند. در بررسی‌های اخیر از روش‌های ساخت افزودنی برای تهیه‌ی جاذب‌های مورد استفاده در روش‌های پیش تغلیظ استفاده شده است؛ زیرا این روش‌ها کم هزینه، سریع و ساده هستند و خطاهای بالقوه‌ای که به علت تکرارناپذیری در تولید مجدد برخی از جاذب‌ها وجود دارد را کاهش می‌دهند. اگرچه ممکن است استفاده از این جاذب‌ها در همه‌ی موارد دقت و صحت کافی را به همراه نداشته باشد، اما از روش‌هایی که در آن‌ها از کارتريج، الیاف یا تیغه پوشیده شده از جاذب استفاده می‌شود، کم هزینه تر هستند. در اولین گزارشی که در این زمینه به چاپ رسیده است، جاذب‌های تهیه شده با چاپگرهای سه بعدی برای استخراج ترکیبات با غلظت کم و جرم مولکولی پایین مانند استروئیدها در نمونه‌های زیستی با روش ریز استخراج فاز جامد- سوانگاری مایع با کارایی بالا- طیف سنج جرمی (SPME-LC-MS) استفاده شده است. به منظور ساخت جاذب در این مطالعه از روش روزن رانی مواد استفاده شده و جاذب بدون استفاده از لایه‌ی پشتیبان چاپ شده است [۱۶]. جنس ماده‌ی سازنده‌ی جاذب، نوعی الیاف گرمانرم به نام Lay FOMM است که ساختار متخلخل دارد و در درجه حرارات بالای دمایی مشخص، قابل انعطاف و شکل پذیر است. این ماده از پلیمر پلاستیکی الاستومریک و پلی وینیل آکریلات ساخته شده است. اگر این ماده در آب قرار بگیرد قسمت پلیمری آن به عنوان قسمت متخلخل و انعطاف پذیر عمل خواهد کرد [۱۷]. شکل نهایی چاپ شده‌ی این جاذب در شکل ۸ نشان داده شده است.

۶ جداسازی

ستون‌ها و بسترهای فاز ساکن از مهم ترین اجزا در سامانه‌های جداسازی هستند. امکان تولید این تجهیزات



شکل ۹ سه طراحی مختلف هندسی برای بستر: الف) دانه‌های مکعبی ساده ب) کانال‌های موازی ج) کانال‌های استخوان ماهی [۱۸].

به صورت لایه‌لایه ساخته شده که در میان محفظه کانال دورانی محصور است. همچنین لایه‌ی پشتیبان شبکه‌ای (همانند شبکه‌ی تیتانیوم) برای اطمینان از اتصال اجزا به سکوی ساخت و صحت ابعاد مورد نظر در شی نهایی، در روند ساخت به کار گرفته شده است. در شکل ۱۱ کانال طراحی شده به همراه دو دسته با طول مساوی در سمت چپ و راست نشان داده شده است، باید به این نکته توجه کرد که اندازه‌ی کانال محصورشده در محفظه‌ی فلزی که می‌تواند توسط چاپگر چاپ شود به عوامل مختلفی همچون قدرت تفکیک چاپگر، ماده‌ی اولیه برای چاپ و پیچیدگی کانال بستگی دارد. قدرت تفکیک چاپگر با پودر تیتانیوم در این مقاله، 0.75 نانومتر در جهت X-Y و 0.25 میلی‌متر در جهت Z گزارش شده است. نویسندگان این مقاله ادعا دارند که روش ذوب انتخابی لیزر در صنعت چاپ سه‌بعدی، باعث تولید دقیق پیچیده‌ترین ستون با آلیاژ تیتانیوم شده است که با روش‌های دیگر غیرقابل ساخت است [۱۹].

به منظور کاربرد این کانال، فاز ساکن پلیمری یکپارچه بر پایه‌ی پلی (بوتیل متاکریلات-اتیلن گلیکودی متاکریلات) به روش پلیمری شدن حرارتی و به صورت درجا (In situ)، در این ستون ساخته شد. تصاویر SEM مربوط به کانال‌های ستون و فاز ساکن متصل به آن در شکل ۱۲ آورده شده است. در مقایسه‌ی کار قبلی همین تیم تحقیقاتی که از جنس استیل برای دیواره‌ی ستون استفاده شده است [۲۰]. ستون تیتانیومی به دلیل تفاوت در جنس دیواره‌ی ستون‌ها و پیوندهای بین دیواره و بستر فاز ساکن، پایداری هیدرولیتیکی بالاتری دارد، بنابراین سطوح، فعال‌تر و پیوندها محکم‌تر شده، سیلانی شدن راحت‌تر صورت می‌گیرد. در نهایت کارایی ستون ساخته شده برای جداسازی پروتئین‌ها و پپتیدها مورد

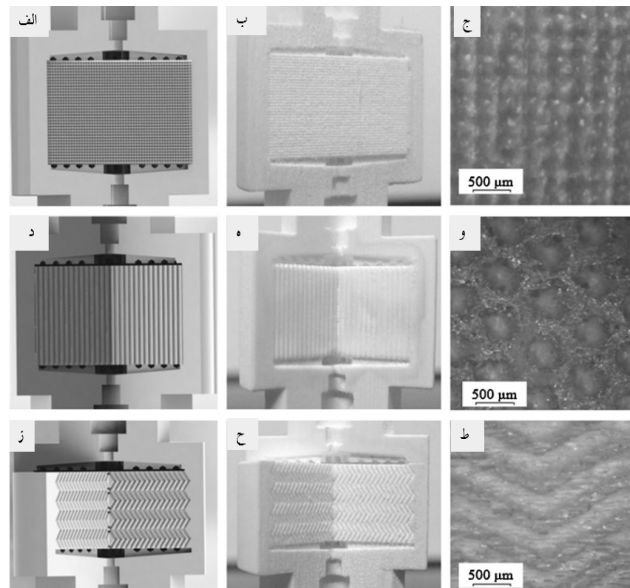
ستون، لایه‌ی پشتیبان با شستشوی متناوب توسط آب در دمای 70°C درجه سانتی‌گراد و سیکلوگزان صددرصد تا سه ساعت حذف می‌شود. قدرت تفکیک چاپگر سه‌بعدی مورد استفاده در این روش 28 میکرومتر گزارش شده است.

ستون‌هایی که در این مقاله به روش چاپ سه‌بعدی ساخته شده‌اند در حجم‌های $1/5$ و 2 میلی‌لیتری هستند. قطر داخلی آن‌ها 16 میلی‌متر و ضخامت دیواره‌ی آن‌ها 2 میلی‌متر است. به علاوه در این روش تراشه‌ای با تمام اجزای ذکر شده در یک مرحله ساخته می‌شوند و نیازی به سرهم‌بندی اجزا نیست.

چنین دستاوردی، این امکان را فراهم می‌کند تا ذرات بستر در جای مشخص و با جهت‌گیری از پیش تعیین شده، قرار گرفته، همچنین در بسترهای یکپارچه، هندسه‌های دقیقی از منافذ داخلی ساخته شوند. شکل ۱۰ کنترل دقیق اندازه‌ها را در بستر ریزساختار و همبستگی بین مدل رایانه‌ای و ستون چاپ شده را در آرایش‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد. در پایان، آزمون توزیع زمان اقامت (Residence Time Distribution)، برای مقایسه‌ی هندسه‌ی بسترها و کارایی طرح‌های مختلف توزیع‌کننده بر روی ستون‌های تهیه شده به کار گرفته شد.

۶-۲ ساخت ستون‌های سوانگاری

در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۶ توسط Vipul Gupta و همکارانش به چاپ رسیده است، از روش ذوب انتخابی لیزر برای ساخت ستون سوانگاری از جنس آلیاژ تیتانیوم استفاده شده است. برای این منظور، محفظه‌ی مکعبی شکل به ابعاد $5 \times 30 \times 30$ میلی‌متر، توسط پودر آلیاژ تیتانیوم طبق روش توضیح داده شده در بخش ۳-۲،



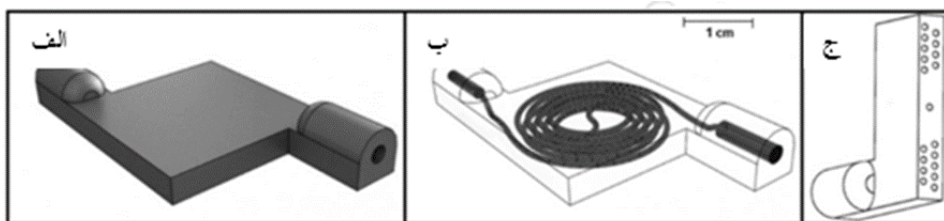
شکل ۱۰ مقایسه‌ی فایل رایانه‌ای CAD با برش ستون‌های چاپ شده. الف) مدل رایانه‌ای مکعبی ساده، ب) مدل مکعبی چاپ شده. ج) دانه‌های مکعبی ساده با ۲۰ برابر بزرگ‌نمایی. د) مدل رایانه‌ای آرایش موازی. ه) مدل چاپ شده آرایش موازی. و) آرایش موازی با ۲۰ برابر بزرگ‌نمایی. ز) مدل رایانه‌ای آرایش استخوان ماهی (ط) آرایش استخوان ماهی با ۲۰ برابر بزرگ‌نمایی [۱۸].

بر روی صفحه، توسط حلال یا مخلوطی از حلال‌های مناسب بر اساس پدیده‌ی موئینگی به حرکت در می‌آید. پیشرفت‌های اخیر در این زمینه، استفاده از بسترهای جدید و مینیاتورسازی برای جداسازی مخلوط‌های غیرفرار است. در مطالعه‌ای که به تازگی در این زمینه به چاپ رسیده است، بستر پلیمری برای سوانگاری صفحه‌ای با استفاده از روش ساخت افزودنی به‌طور مستقیم چاپ شد که از لحاظ اندازه و ضخامت صفحه، از آن با عنوان ریزساختار یاد شده است. روش ساخت این وسیله افشاندن مواد است که در بخش ۳-۳ توضیح داده شد.

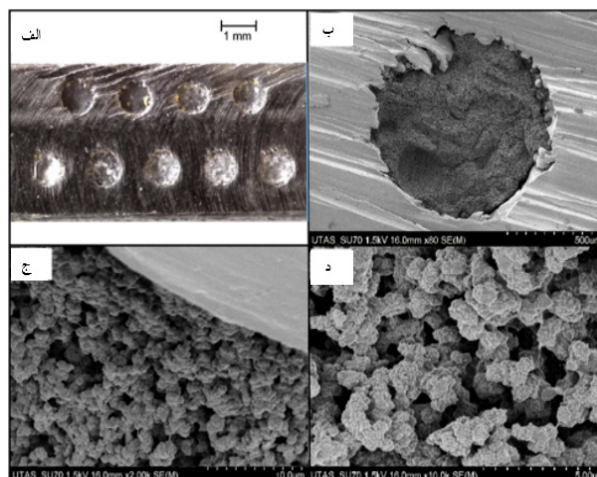
بررسی قرار گرفت و در مقایسه با فاز ساکن مشابه، نتایج قابل قبولی به دست آمد [۲۱].

۳-۶ ساخت ریزساختارها با فناوری چاپ سه‌بعدی برای سوانگاری مسطح

سوانگاری لایه نازک یا مسطح، روشی برای جداسازی مخلوط‌های غیرفرار است. در این روش به‌طور معمول جاذبی متشکل از مواد معدنی (سیلیکا یا آلومینا) یا مواد آلی (سلولز یا پلی‌آمید) استفاده می‌شود که بر روی صفحه نگه‌دارنده ثابت شده است. نمونه بعد از قرارگیری



شکل ۱۱ طراحی ستون‌های آلیاژ تیتانیوم: الف) تصویر ستون چاپ شده با چاپگر سه‌بعدی، ب) نمای دورانی ستون به همراه دو دسته و ج) سطح مقطع عرضی [۱۹].



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از بستر پلیمری یکپارچه BuMA-co-EDMA که به‌صورت *In situ* درون ستون آلیژ تیتانیوم چاپ شده با چاپگر سه‌بعدی، قرار گرفته است. تصویر الف) برش عرضی و نمایش حضور پلیمر در کانال‌ها، ب) تصویر SEM نمایش کانال منفرد و پوشش بستر یکپارچه در سطح دارای پستی و بلندی کانال، ج) تصویر SEM بستر فاز ساکن و دیواره‌ی ستون، د) تصویر SEM از ساختارهای کروی کوچک و منافذ بین آن‌ها [۱۹].

زنجیره‌های آلیفاتیک و آروماتیک است. لایه‌ی پشتیبان در ساخت این صفحه، ماده‌ای ژل مانند به نام SUP707 است که در آب حل می‌شود.

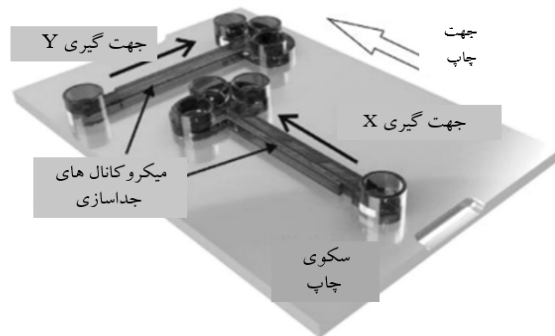
حجم تزریق به این سامانه ۰/۵ میکرولیتر است. از دیگر مزایای این سامانه، ساخت تک مرحله‌ای و قابلیت استفاده‌ی مجدد آن است. به‌منظور ارزیابی کارایی جداسازی بستر ساخته شده به روش چاپ سه‌بعدی، آزمایشی بر روی رنگدانه‌های محلول در آب انجام شد و نتایج این آزمایش با نتایج حاصل از بستری از جنس سلولز مورد مقایسه قرار گرفت.

۴-۶ ساخت تراشه‌ی ژل الکتروفورز لوله‌ی موئین با چاپگرهای سه‌بعدی

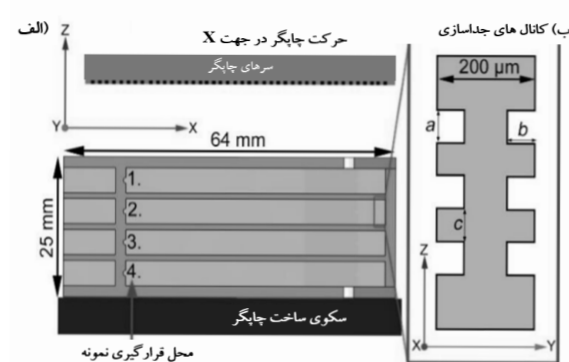
در این مقاله برای اولین بار، کاربرد موفقیت‌آمیز چاپگرهای سه‌بعدی به روش افشاندن مواد برای ساخت تراشه ریزسیال ژل الکتروفورز موئینه ارائه شده است. شکل ۱۴ طرح‌واره این تراشه را نشان می‌دهد [۲۳]. با توجه به روش انتخاب شده در چاپ سه‌بعدی، همان‌طور که در بخش ۳-۳ توضیح داده شد، این تراشه‌ها می‌توانند از مواد پلیمری همچون شیشه، سیلیکون، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) و مخلوطی از دیگر پلیمرها با شیشه ساخته شوند. در این مطالعه

شکل ۱۳ طراحی این صفحه را نشان می‌دهد. کانال‌ها در هر دو طرف بشقابک تولید می‌شوند و طراحی آن‌ها به‌گونه‌ای است که هیچ‌گونه راه ارتباطی بین کانال‌های دو سمت بشقابک وجود نداشته باشد. طول و ضخامت این ریزساختار بر صفحه‌ی X-Y و عرض آن در جهت حرکت سکو تولید شده است. ضخامت لایه‌های پلیمری بستر فاز ساکن، ۱۶ میکرومتر است و این همان قدرت تفکیک چاپگر سه‌بعدی است.

در این بررسی ضخامت لایه‌هایی که کانال‌های جداسازی را به وجود می‌آورند و جهت‌گیری کانال‌های جداسازی درون تراشه، تغییر داده شده است. جهت جریان برای انجام عمل جداسازی وابسته به جهت چاپ است. موازی بودن سرهای چاپگر با تراشه‌ی در حال چاپ (جهت X) یا عمود بودن این دو نسبت به هم (جهت Z)، دو امکان متفاوت برای چاپ است [۲۲]. جنس ماده‌ی چاپ، فوتوپلیمری است که از مخلوط مونومر آکرلیک/ الیگومر آکرلیک، آغازگر نوری و استر آکرلیک اسید ساخته شده و به نام "Veroclear" معروف است. این ماده رزینی شفاف است. نتایج ویژه‌شناسی نشان دادند بستری که از پلیمری شدن این ماده تشکیل می‌شود دارای بار منفی بوده، غنی از گروه‌های کربونیلی، استری، آمیدی و گروه‌های



شکل ۱۴ طرح جهت گیری تراشه (میکروکانال جداسازی) در رابطه با جهت چاپ [۲۳].



شکل ۱۳ سوانگاری مسطح چاپ شده با استفاده از چاپ سه بعدی. الف) تراشه‌ی سوانگاری صفحه‌ای به همراه ۴ صفحه‌ی جداسازی. ب) طراحی سامانه از جهت محور X [۲۲].

اتصال سامانه جداسازی به انواع سامانه‌های تشخیص و بدنه یا محفظه‌ی آشکارسازها، با استفاده از چاپ سه بعدی ساخته شده‌اند. دستیابی به اجزای پیچیده، باریک و توخالی در آشکارسازها با روش‌های معمولی بسیار سخت است. با وجود چاپگرهای سه بعدی این امر بسیار ساده شده است. امروزه در زمینه ساخت دستگاه‌های طیف‌سنجی با ویژگی‌های خاص، از فناوری چاپ سه بعدی استفاده می‌شود. در گزارش منتشر شده، تراشه‌ای با قطر کانال ۸۰۰ میکرومتری و طول مسیر تشخیص نوری ۱۰ میلی‌متری به عنوان قسمتی از سامانه اسپکتروفوتومتر، با استفاده از روش افشاندن مواد ساخته شده که توسط الیاف‌های نوری پلی‌متاکریل آمید (PMMA) به منبع نور و آشکارساز متصل شده است. سازندگان این سامانه این تراشه را جایگزین مناسبی برای ظروف محتوی نمونه (کووت پلاستیکی (Cuvett)) می‌دانند [۲۴]. شکل ۱۵ طرح‌واره این تراشه را به همراه الیاف‌های نوری پلیمری نشان می‌دهد.

۸ نتیجه گیری

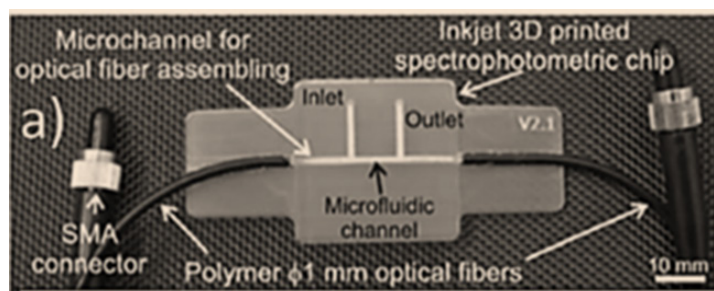
تمرکز این مقاله‌ی مروری بر بررسی نقش روش چاپ سه بعدی در ساخت محصول‌های پلیمری است که به سرعت در حال جایگزینی با روش‌های معمولی است. در این روش طرح‌های پیچیده، با نرم‌افزارهای رایانه‌ای در یک مرحله قابل طراحی هستند و در ادامه اشیایی با ابعاد دقیق و صحیح ساخته می‌شوند. تمام

پلاستیک بادوام و نیمه شفاف به نام VisiJet M3 Crystal برای ساخت این تراشه استفاده شده است که خاصیت فلئورسانسی ندارد و امکان استفاده از آشکارساز فلئورسانس را فراهم می‌کند. لایه‌ی پشتیبان، ماده‌ای موم مانند از جنس پلاستیک به نام VisiJet S300 است. این ماده، در آب نامحلول بوده، توسط حرارت و ذوب شدن، از ساختار نهایی حذف می‌شود. کاهش طول ستون جداسازی از چند ده دسی متر به چند سانتی متر یا کمتر در این طراحی باعث شده تا زمان هر آزمون به طور قابل توجهی کاهش یابد.

به علاوه در این طراحی ولتاژهای بسیار پایین تر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند و محل تزریق و تشخیص نمونه را می‌توان یکپارچه کرد. قدرت تفکیک در جهت Z در کمترین مقدار خود، ۱۶ میکرومتر گزارش شده است. زمان و هزینه‌ی ساخت، مولفه‌های دیگری هستند که می‌تواند برتری روش ساخت افزودنی را به وضوح نشان دهد. روش‌های عادی ساخت این وسیله بین ۲ الی ۳ روز زمان برده، به طور تقریبی حدود ۴۰ یورو برای هر تراشه هزینه بر است. اما برای همان تراشه با روش ساخت افزودنی، این اعداد به ترتیب، به ۳ ساعت و ۰/۶ یورو کاهش می‌یابد.

۷ پس از جداسازی (Post-Separation)

در سال‌های اخیر تجهیزات مختلفی برای مراحل پس از جداسازی، از جمله معرفی نمونه یا حدفاصل‌های



شکل ۱۵ تراشه‌ای برای مشخصه‌یابی اسپکتروفوتومتری سیالات به همراه فیبرهای نوری پلیمری [۲۴].

۹ نگاهی به آینده

علاوه بر آن که فناوری و انواع فرایندهای چاپ سه‌بعدی در حال رشد و توسعه است و به سرعت در تمام زمینه‌ها ورود پیدا می‌کند، اما در کنار این موضوع، چاپ چهاربعدی هم نگرشی است که به زودی به فناوری بسیار مهمی تبدیل خواهد شد. چاپ چهاربعدی نوعی از چاپ سه‌بعدی است که در آن، شی سه‌بعدی پس از ساخت، به دلیل ویژگی ذاتی، به خودی خود تغییر شکل می‌دهد و شکل نهایی را ایجاد می‌کند. این تغییر شکل ذاتی در اثر پاسخ به عوامل محیطی بسیاری همچون فشار، دما، نور، آب، باد و ... است.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه الزهرا (س) بابت حمایت‌های صورت گرفته قدردانی می‌شود.

فرایندهای به‌کارگرفته شده در این فناوری باید با دقت و صحت کامل، همان شی طراحی شده را با جزئیات چاپ کنند؛ ویژگی‌های مکانیکی قابل انتظار را برآورده سازند؛ در مقایسه با روش‌های معمولی کم‌هزینه‌تر یا دست‌کم قابل مقایسه باشند، قدرت تفکیک را با توجه به هدف مورد نظر فراهم کنند، در کوتاه‌ترین زمان عمل کنند، با موادی که متناسب با نوع فناوری چاپگر مورد نظر هستند، شی مورد نظر را ساخته و کم‌ترین هدررفت را در مصرف مواد داشته باشند. در نهایت این که اگرچه برای قطعات بزرگ و انتخاب برخی از مواد، محدودیت وجود دارد، اما با توجه به مزیت‌های ذکر شده، برطرف کردن این محدودیت‌ها نیز قابل پیش‌بینی است؛ به طوری که تاکنون بزرگ‌ترین شی سه‌بعدی در حال چاپ با چاپگرهای سه‌بعدی، هواپیماهایی با قطعات کامپوزیتی است.

مراجع

1. Dizon J. R. C., Espera A. H., Chen Q., Advincula R. C., Mechanical Characterization of 3D-printed Polymers, *Additive Manufacturing*, 20, 44–67, **2018**.
2. Su A., & Al'Aref S. J., History of 3D Printing. 3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine, Academic, USA, **2018**.
3. Zhang Y., Jarosinski W., Jung Y.-G., Zhang J., Additive Manufacturing processes and equipment, *Additive Manufacturing*, Butterworth-Heinemann, UK, **2018**.
4. Perry C., What is 3D Printing? The Definitive Guide | 3D Hubs. <https://www.3dhubs.com/guides/3d-printing/>. htm available in 25, **2019**.
5. González-Henríquez C. M., Sarabia-Vallejos M. A., Rodríguez-Hernández J., Polymers for Additive Manufacturing and 4D-printing: Materials, Methodologies, and Biomedical Applications, *Progress in Polymer Science*, 94, 57–116, **2019**.
6. Gross B., Lockwood S. Y., Spence D. M., Recent Advances in Analytical Chemistry by 3D printing, *Analytical Chemistry*, 89, 57–70, **2017**.
7. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D., 3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective, *Composites Part B: Engineering*, 110, 442–458, **2017**.
8. Pandey, R., Photopolymers in 3D Printing Applications MSc Thesis, Arcada, 2014.
9. Ko D.-H., Gyak K.-W., Kim D.-P., Emerging Microreaction Systems Based on 3D Printing Techniques and Separation Technologies, *Flow Chemistry*, 7, 72–81, **2017**.
10. Hon K., Gill T., Selective Laser Sintering of SiC/Polyamide Composites, *CIRP Annals*, 52, 173–176, **2003**.
11. Groth C., Kravitz N. D., Jones P. E., Graham J. W., Redmond W. R., Three-dimensional Printing Technology, *Journal of Clinical Orthodontics*, 48, 475–485, **2014**.
12. Molitch-Hou M., Overview of Additive Manufacturing Process, *Additive Manufacturing*, Butterworth-Heinemann, UK, **2018**.
13. Material Jetting - Additively. <https://www.additively.com/en/learn-about/material-jetting>. htm available in 27, **2019**.
14. Grieser, F., What Resolution Can 3D Printers Print? | All-3DP. <https://all3dp.com/3d-printer-resolution/>. htm available in 26, **2019**.
15. Kalsoom U., Nešterenko P. N., Paull B., Current and Future Impact of 3D Printing on the Separation Sciences, *Trends in Analytical Chemistry*, 105, 492–502, **2018**.
16. Konieczna L., Belka M., Okońska M., Pyszka M., Bączek T., New 3D-printed Sorbent for Extraction of Steroids from Human Plasma Preceding LC–MS Analysis, *Journal of Chromatography A*, 1545, 1–11, **2018**.
17. Belka M., Ulenberg S., & Bączek T., Fused Deposition Modeling Enables the Low-Cost Fabrication of Porous, Customized-Shape Sorbents for Small-Molecule Extraction, *Analytical Chemistry*, 89, 4373–4376, **2017**.
18. Fee C., Nawada S., Dimartino S., 3D printed Porous Media Columns with Fine Control of Column Packing Morphology, *Journal of Chromatography A*, 1333, 18–24, **2014**.
19. Gupta V., Talebi M., Deverell J., Sandron S., Nešterenko P. N., Heery B., Paull B., 3D Printed Titanium Micro-Bore Columns Containing Polymer Monoliths for Reversed-Phase Liquid Chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 910, 84–94, **2016**.
20. Sandron S., Heery B., Gupta V., Collins D. A., Nešterenko E. P., Nešterenko P. N., Paull B., 3D printed Metal Columns for Capillary Liquid Chromatography, *Analyst*, 139, 6343–6347, **2014**.
21. Vonk R. J., Vaaſt, A., Eeltink S., Schoenmakers P. J., Titanium-scaffolded Organic-Monolithic Stationary Phases for Ultra-High-Pressure Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1359, 162–169, **2014**.
22. Macdonald N. P., Currivan S. A., Tedone L., Paull B., Direct Production of Microstructured Surfaces for Planar Chromatography Using 3D Printing, *Analytical Chemistry*, 89, 2457–2463, **2017**.
23. Walczak R., Adamski K., Kubicki W., Inkjet 3D Printed Chip for Capillary Gel Electrophoresis, Sensors and Actuators, *B: Chemical*, 261, 474–480, **2018**.
24. Adamski K., Kubicki W., & Walczak R., Inkjet 3D Printed Microfluidic Devices, MIXDES - 23rd International Conference Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, Poland, **2016**.