



Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler

Kortlægning af kemiske stoffer i
forbrugerprodukter nr. 144, 2016

Titel:

Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af
3D-printere og 3D-printede artikler

Forfattere:

Christian Holst Fischer
Olivier Jay
Sie Woldum Tordrup
Jeanette Schjøth-Eskesen

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2016

ISBN nr.

978-87-93435-33-9

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Indhold	3
Forord.....	5
Sammenfatning og konklusion	6
Summary and conclusion	10
1. Introduktion	13
1.1 Formål med projektet	13
1.2 Afgrænsning	13
1.3 Metode.....	13
1.3.1 Kortlægning af 3D-printere og 3D-printede artikler	14
1.3.2 Farevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler.....	14
1.3.3 Ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler	15
2. Kortlægning af 3D-printere og anvendelse af 3D-printede artikler	16
2.1 3D-printere til privat brug.....	17
2.2 Typer af artikler, som fremstilles i privat regi eller anvendes af private	19
2.2.1 Databaser med 3D-printfiler	21
2.3 Industriel anvendelse af 3D-printning.....	21
2.4 Udbredelse af 3D-printning	22
2.5 Delkonklusion	23
3. Kortlægning af 3D-printteknikker	24
3.1 Arbejdsgang i 3D-printning.....	24
3.2 3D-printteknikker	24
3.2.1 Material Extrusion	24
3.2.2 Vat photopolymerization	25
3.2.3 Material jetting.....	26
3.2.4 Binder Jetting.....	27
3.2.5 Sheet lamination	28
3.2.6 Powder bed fusion	29
3.2.7 Directed energy deposition.....	30
3.2.8 3D print teknikker - delkonklusion.....	31
3.3 Efterbehandling	31
3.4 Printmaterialer.....	32
4. Farevurdering af udvalgte 3D-printmaterialer	36
4.1 Formål	36

4.2	Afgrænsning	36
4.3	Sundheds- og miljømæssige effekter af de identificerede materialer.....	37
4.3.1	Polylactic acid (PLA).....	37
4.3.2	Akrylnitril-butadien-styren (ABS)	39
4.3.3	Epoxy og akrylat.....	45
4.3.4	Additiver i materialer til 3D-printning	46
4.3.5	Sammenholdning af PLA og ABS med produkter anvendt til SLA-printning.....	48
4.4	Efterbehandling med opløsningsmidler	49
4.4.1	Sammenligning af opløsningsmidler brugt til FDM og SLA	51
4.5	Frigivelse af partikler ved 3D-printning	51
4.5.1	Supplerende data vedr. kemisk komposition af partikler	52
4.6	Migration af stoffer i forbindelse med 3D-printning	52
4.6.1	Migration relateret til printerprocessen	53
4.6.2	Migration af stoffer fra 3D-printede forbrugerartikler	53
4.6.3	FDM – migration fra PLA.....	54
4.6.4	FDM – migration fra ABS.....	54
4.6.5	SLA – migration fra akrylatbaserede produkter	55
4.6.6	Eksponering i relation til de identificerede 3D-printede artikler	55
4.7	Sammenfatning af farevurdering	56
5.	Ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler	58
5.1	Miljøvurdering	58
5.1.1	Miljøeffekter.....	58
5.1.2	Klimaeffekter.....	59
5.2	Samfundsmæssige effekter.....	60
5.3	Genanvendelighed og affald	60
5.4	Økonomiske perspektiver.....	61
	Referencer	62
Bilag 1	Spørgeramme 3D-printere	68
Bilag 2	Spørgeramme 3D-printede artikler	71
Bilag 3	Ordliste.....	74

Forord

Projektet ”Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler” er gennemført i perioden juli 2015 til november 2015.

Arbejdet i denne rapport er gennemført af Teknologisk Institut ved:

- cand.scient. Christian Holst Fischer
- cand.scient. Sie Woldum Tordrup
- cand.scient. Jeanette Schjøth-Eskesen
- cand.scient. Olivier Jay.

Undersøgelsens kontaktpersoner hos Miljøstyrelsen har været:

- Grete Lottrup Lotus
- Louise Fredsbo Karlsson.

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen.

Sammenfatning og konklusion

3D-printere er blevet et uundværligt værktøj for mange virksomheder og finder i dag bred anvendelse i industrien. Inden for de senere år er 3D-printere blevet prisbillige og desuden nemme at anvende, og det har medført, at 3D-printere og 3D-printede artikler i stigende omfang anskaffes af private brugere, og at selve produktionen af plastartikler således foregår i private hjem.

Nærværende projekt har til formål at vurdere udbredelsen af 3D-printning blandt private danske forbrugere. Ved vurderingen kortlægges brugen af 3D-printere og 3D-printede artikler, som allerede i dag anvendes af private, eller som må formodes at komme i anvendelse af private inden for den nærmeste fremtid. Projektet er inddelt i tre faser: en kortlægning, en farevurdering og en ressourcevurdering.

Kortlægning af 3D-printere og anvendelse af 3D-printede artikler

Kortlægningen viser med tydelighed, at 3D-printere, som er baseret på teknikken Fused Deposition Modeling (FDM), på nuværende tidspunkt er de mest udbredte blandt private brugere. Dog forventes udbredelsen af 3D-printere, som er baseret på teknikken stereolithography (SLA) at være stigende blandt private forbrugere på grund af prisfald og øget brugervenlighed. På baggrund af kortlægningen er det meget svært at fastsætte antallet af 3D-printere i Danmark, men kortlægningen indikerer, at der alene fra danske forhandlere af 3D-printere sælges mellem 500-1000 printere årligt. I Danmark er antallet af privatpersoner, der har en 3D-printer, tidligere estimeret til 20.000, og på samme vis er det anslået, at der globalt findes cirka 400.000 3D-printere i private hjem, hvilket er lavt i forhold til det danske estimat.

Som udgangsmateriale i FDM 3D-printere anvendes filament, som er tynde polymerkabler (diameter 1-3 mm). Kortlægningen viser, at der på nuværende tidspunkt overvejende anvendes filamenter med polylactic acid (PLA) eller akrylnitril-butadien-styren (ABS) som grundmateriale. En række specialfilamenter, delvis bestående af andre grundmaterialer (bl.a. high impact polystyren, polyethylentereftalat, nylon), vinder imidlertid større indpas på markedet. Private brugere køber hovedsageligt filamenterne fra internetbutikker, der findes i stort antal både i Danmark og i udlandet.

Det generelle kendskab til filamenternes kemiske sammensætning og mulige additiver er ifølge kortlægningen meget begrænset. I sikkerhedsdatabladene til både PLA- og ABS-baserede filamenter er det opgivet, at der er tilsat additiver, men der er kun meget sparsom information tilgængelig omkring specifikke additivs kemiske identitet. Generelt peger informationerne på, at de anvendte additiver falder inden for kategorier og stoffer, som også anvendes til mere traditionel brug af polymererne (farver, antioxidanter, antistatiske midler, slip- og processeringsmidler). Det er derfor sandsynligt, at de additiver, som anvendes til materialer til 3D-printning, omfatter additiver, som allerede er kendte i industrien. Det skal dog forventes, at sammensætningen af plastmaterialerne til 3D-printning er optimeret til netop dette formål. Derfor vil fx de tilsatte koncentrationer af additiverne sandsynligvis variere i forhold til plastmaterialer til mere konventionelle processer såsom sprøjtetøbning.

Som udgangsmateriale i SLA 3D-printere anvendes flydende fotoreaktive akrylater/epoxybaserede resiner. Sikkerhedsdatabladene for disse materialer indeholder ofte kun begrænset information, og i

mange tilfælde er hverken de enkelte indholdsstoffer eller forholdet mellem indholdsstofferne opgivet.

Kortlægningen viser, at FDM 3D-printede artikler kun efterbehandles i mindre omfang, men at efterbehandlingen kan omfatte slibning og rensning med forskellige solventer.

Private brugere anvender 3D-printede artikler i mange forskellige henseender, men overordnet kan de 3D-printede artikler kategoriseres i følgende grupper: prototyper, gadget, miniaturemodeller, kunst/pynt og husholdningsartikler. De 3D-printede artikler fremstilles enten af private brugere på deres egne 3D-printere, eller de bestilles via udbydere af 3D-printservicer, heriblandt Fablabs, biblioteker samt internationale udbydere som fx Shapeways.

Farevurdering af udvalgte 3D-printmaterialer

Farevurderingen fokuserer på de to grundmaterialer (PLA og ABS) i filamenter til i FDM 3D printere medudgangspunkt i monomererne. Litteraturen har vist, at disse kan forekomme i restkoncentrationer efter endt fremstilling af polymeren og dannes som nedbrydningsprodukter under forarbejdning af polymeren ved høje temperaturer. Gennemgang af monomererne til PLA og ABS viste, at de sundhedsmæssige effekter af akrylnitril, butadien og styren (anvendt til ABS) er langt mere problematiske end effekterne af mælkesyre (PLA). For PLA er monomeren mælkesyre hudirriterende og øjenskadende, mens de tre monomerer af ABS tilsammen dækker en lang række uønskede toksikologiske effekter, som akut giftig, brandfarlig, specifik målorgantoksisk, reproduktionstoksisk, mutagen, kræftfremkaldende, hudsensibiliserende, mistænkt for hormonforstyrrende effekt samt giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger.

PLA og ABS anvendes i FDM 3D-printere som faste filamenter, der blot smeltes under printning. Det betyder, at polymeriseringsreaktionen i udgangsmaterialet (filamentet) er forløbet, og monomererne derfor kun er til stede som restprodukter, typisk i meget lave koncentrationer. Følges producenterens anbefalinger, forarbejdes materialerne endvidere under polymerernes dekomponeringstemperaturer, hvilket reducerer risikoen for signifikant nedbrydning af polymererne under 3D-printning. Udgangsmaterialet til SLA-printning (flydende epoxy- og akrylatbaserede resiner), indeholder derimod reaktive stoffer, som under printprocessen skal reagere og danne den færdige polymer. Væskerne indeholder derfor reaktive kemiske stoffer, hvoraf flere er associeret med skadelige, sundhedsmæssige effekter. SLA-printning stiller derfor højere krav til forbrugers sikkerhedsforanstaltninger i forbindelse med brug.

Kortlægningen viste, at materialer til 3D-printning sandsynligvis vil indeholde additiver, men at der kun er meget sparsom information tilgængelig omkring de specifikke additivs kemiske identitet. De få identificerede additiver er ikke farevurderet i denne rapport.

Klassifikationen af de solventer, som anvendes til efterbehandling, inkluderer effekter som øjenirritation, sløvhed eller svimmelhed, irritation af luftvejene og mistanke om kræftfremkaldende effekt. Nogle solventer har endvidere et højt damptryk, hvorfor disse i højere grad kan forventes at forekomme i dampform med risiko for indånding. Der er ikke identificeret data på partikelfrigivelse ved slibning af 3D-printede artikler, men det er vist, at der bliver dannet partikler under slibning af andre plastholdige produkter.

3D-printning resulterer i frigivelse af ultrafine partikler. Emissionsraten af partikler under printning af ABS er ifølge studierne højere end under printning med PLA, men den kan variere en del under printning og afhængigt af printmateriale og type af printer. Emissionsraten under printning er sammenlignelig med andre kendte processer, såsom madlavning og konventionel printning. Partikelstørrelsen falder primært inden for nanopartikelområdet (< 100 nm), hvilket indikerer en mulig sundhedsmæssig risiko ved eksponering, som dog ikke er fuldt belyst på nuværende tidspunkt. Den kemiske komposition af de frigivne partikler vil sandsynligvis være

afgørende for de sundhedsmæssige effekter. Den kemiske komposition af de frigivne partikler er undersøgt i to studier¹. Det ene studie viser, at styren udgør 50 % af de frigivne partikler (TVOC) ved printning med ABS, mens methyl methacrylate udgør 37 % af frigivne partikler ved printning med PLA. Studierne viser også forhøjede koncentrationer af flere PAH'er (fluoranthene og pyren), metaller (jern (Fe) og zink (Zn)), aldehyder (formaldehyd, acetaldehyd og isovaleraldehyd), ftalater (DEP, DBP og DEHP) og VOC'er som toluen og ethylbenzene.

3D-printede artikler omfatter en lang række forskellige kategorier, som vil være af vidt forskellig karakter med hensyn til eksponering hos forbrugeren. Den hyppigste kategori er prototyper, hvor eksponeringen sandsynligvis er begrænset. Andre kategorier omfatter dog produkter, hvor eksponeringen kan være højere – fx produkter, som kommer i kontakt med fødevarer, produkter, der kan anses for legetøj, og som børn derfor kommer i tæt kontakt med, samt produkter, der kan forventes at komme i længerevarende hudkontakt.

Ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler

3D-printning er på nuværende tidspunkt begrænset til mindre produktionsvolumener pga. en række ulemper som begrænset produktionshastighed, høje materialeomkostninger og begrænset styrke og holdbarhed for nogle typer af 3D-printede produkter. Igennem mange år er der blevet arbejdet intenst (både industrielt og i forskningsregi) på at overvinde disse ulemper. Ikke desto mindre er det usandsynligt, at 3D-printning vil kunne udkonkurrere mere traditionelle produktionsformer, ikke mindst for artikler som produceres i et meget stort antal. Imidlertid er det forventeligt, at 3D-printning i stigende omfang vil kunne vinde indpas som en supplerende fremstillingsproces i industrien samt til fremstilling af enkelt-artikler blandt private.

Igennem de seneste år er der gennemført en del livscyklusvurderinger, i hvilke 3D-printning er blevet sammenlignet med mere traditionelle fremstillingsformer for plastartikler. Der er dog mange usikkerheder og variationer i disse vurderinger, og resultaterne heraf vil bl.a. afhænge af den valgte 3D-printteknik og typen af traditionel fremstillingsproces. Endvidere fokuseres der i hovedparten af livscyklusvurderingerne overvejende på klimateffekterne (CO₂ og energiforbrug). Ikke overraskende viser livscyklusvurderinger, at de miljømæssige og økonomiske perspektiver er meget case-specifikke og bl.a. afhænger af artikeltype og kompleksitet, det anvendte printmateriale og printteknik samt produktionsvolumenet.

I en nylig livscyklusvurdering sammenlignes to typer af 3D-printere (FDM og inkjet 3D-printer, se afsnit 3.2) med en CNC (computer-controlled) fræser ved 22 forskellige brugsscenarier. Den overordnede konklusion af studiet er, at inkjet 3D-printeren ved alle brugsscenarier har en meget større og FDM 3D-printeren en mindre miljøbelastning pr. fremstillet artikel sammenlignet med CNC-fræseren. Endvidere konkluderes det, at miljøeffekterne, i højere grad end typen af fremstillingsmetode, er bestemt af, hvor mange artikler der fremstilles. Således indikerer studiet, at miljøbelastningen pr. fremstillet artikel er 10 gange højere, når 3D-printeren/fræseren ikke anvendes hele tiden, men kun anvendes fx. en gang om ugen. Dermed vil standbystrømforbruget og fremstillingen af selve 3D-printerne influere kraftigt i den samlede vurdering.

Flere livscyklusvurderinger indikerer, at 3D-printning kan reducere energiforbruget og CO₂-udslippet ved fremstilling af færdigvarer, idet fremstillingsprocessen simplificeres og forkortes, hvilket reducerer behovet for yderligere behandling og håndtering. Endvidere reduceres det fremstillingsrelaterede ressourceforbrug, idet langt hovedparten af materialet ender i det færdige produkt, ligesom behovet for transport reduceres. Det er dog meget svært at foretage en generel sammenligning.

¹ Studierne er udgivet efter projektafslutning og er derfor kun anvendt til at supplere viden generet i projektet. Se afsnit 1.3.2

Forsyningskæden vil ofte være kortere for 3D-printede artikler end for traditionelt fremstillede artikler, fordi der ikke i samme omfang er behov for centraliserede produktionsfaciliteter og specialværktøjer. Dette gør forsyningskæden langt mere dynamisk, idet der er kortere fra idé til produkt og dermed til marked, hvilket bl.a. kan være en fordel for nyetablerede virksomheder. 3D-printning kan således gøre produktionen meget fleksibel, hvad angår etableringen, men også hvad angår typen af artikler, som kan produceres.

3D-printning kan anvendes til fremstilling af artikler i områder, hvor forsyningskæderne ikke er etableret eller af forskellige grunde er brudt, eksempelvis ved humanitære katastrofer.

De lønomkostninger, der er forbundet med fremstillingen af artiklerne, er begrænsede, fordi 3D-printning er forholdsvis automatiseret og kun kræver lidt arbejde i forbindelse med præ- og postbehandling. Af samme grund, forventes det, at produktion af 3D-printede artikler i større omfang, vil kunne finde sted i industrialiserede lande.

Genanvendelse af 3D-printede artikler vil i meget høj udstrækning afhænge af den anvendte 3D-printteknik, samt printmaterialet. Der vil således for nogle 3D-printteknikker kunne opnås en høj grad af genanvendelse, og producenter som Cubify og 3DSystems har allerede oprettet diverse private tilbagetagningsordninger. Derimod vil genanvendelse i andre tilfælde vanskeliggøres af tilsætningsstoffer, stabilisatorer og bindemidler, som irreversibelt ændrer materialets kemiske sammensætning.

Summary and conclusion

3D-printers have become an essential tool for many companies, and today they are widely used within industry. During recent years, 3D-printers have become affordable and accessible; therefore, private consumers are increasingly purchasing 3D-printers and 3D-printed articles, which will lead to a production of plastic articles in private homes.

The objective of this project is to examine the use of 3D-printers and 3D-printed articles that already are used or presumably will be used by Danish consumers in the near future. The project is divided into three phases: a survey, a danger assessment and a resource assessment.

Survey of 3D-printers and application of 3D-printed articles

The survey clearly shows that Fused Deposition Modeling (FDM) 3D-printers currently are the most widespread among private consumers. However, stereo lithography (SLA) 3D-printers for private use are expected to become more popular due to declining prices and increased user-friendliness. It has been very difficult to determine the number of 3D-printers in Danish homes, but the survey indicates that Danish retailers of 3D-printers sell between 500-1000 printers annually, and the number of 3D-printers in Denmark have previously been estimated to 20.000. Similarly, it has been estimated that the global number of 3D-printers is approximately 400.000, which compared to the estimate of the Danish market is low.

The starting materials used in FDM 3D-printers are called filaments, which are thin polymer cables (diameter 1-3 mm). The survey shows that mainly polylactic acid (PLA) and akrylnitrile-butadiene-styrene (ABS) filaments are being used, but a number of special filaments consisting of other basic materials (i.a. high impact polystyrene, polyethylene terephthalate, and nylon) are gaining a greater foothold in the market. Today, the filaments are mainly sold from a large number of internet shops (national as well as international). The general knowledge of the chemical composition of the filaments is limited. The main part of the filaments comes with a safety data sheet with limited information about the applied polymer. The information about possible additives (dyes etc.) and impurities is also limited; although most data sheets for PLA and ABS filaments state that they contain additives. The type of additives are expected to be comparable with additives in PLA and ABS used for other purposes, but only very few additives have been identified with a chemical name and CAS no. in this survey.

The starting material used in SLA 3D-printers are photo reactive acrylates/epoxy based resins.. The safety data sheets often only have limited information. In many cases, the relation between the constituents and the individual relation between these is a company secret.

The survey shows that post treatment of FDM 3D-printed articles is not widely used, but the treatment can comprise cleaning with different solvents and polishing.

3D-printed articles are used by private consumers for many different purposes, but can generally be categorized in the following article groups: prototypes, gadgets, miniature models, art/accessories and domestic articles. The 3D-printed articles are made by private consumers who have their own 3D-printer and by suppliers of 3D-printing services, including Fablabs, libraries and international suppliers such as Shapeways.

Hazard assessment of selected 3D-print materials

The monomers for the production of PLA and ABS were taken as a starting point in the danger assessment. The literature has shown that they can appear after final production and as break-down products during processing at high temperatures. An examination of the monomers for PLA and ABS indicated that the health related effects of acrylonitrile, butadiene and styrene (used in ABS) are much more problematic than the effects of lactic acid (used in PLA). Both PLA and ABS based materials are used in FDM 3D-printing as solid filaments that are melted during the orienting process. The polymerization reaction of the filaments has taken place and the monomers only are present as residues, typically in a small concentration. If the recommendations of the manufacturers are followed, the materials are processed below the decomposing temperature, reducing the risk of significant polymer breakdown during 3D-printing. However, the liquid starting material used in SLA printing (epoxy and acrylate-based) contain reactive substances that during the printing process must react and create the finished polymer. The reactive chemical substances have been associated with harmful, hazardous effects. Therefore, heavier demands of proper handling of the materials are placed on the consumer when using SLA 3D-printing.

In the survey, it was found that most of the filaments contain additives, but that only very limited information regarding the chemical identity (chemical name, CAS no.) of the specific additives was identified. However, the information indicates that the additives used in 3D-print materials fall within the same categories and substances, which may be used for a more traditional use of the polymers (e.g. colors, antioxidants, antistatic agents, release agents). As it is expected that the 3D-printing materials are optimized for this purpose, the concentrations of the additives are likely to vary compared to plastic materials used for more conventional processes such as injection molding.

The classification of the solvents used for post-treatment includes eye irritation, lethargy or dizziness, irritation of the respiratory passages and suspicion of carcinogenic effects. In addition, some solvents have a high vapour pressure, and therefore they can to a higher degree be expected to appear in vapour form with risk of inhalation. No data regarding particle emission when polishing 3D-printed articles has been identified, but it has been proven that particles are created when other plastic containing products are polished.

3D-printing results in the emission of ultrafine particles. It has been shown that the particle emission rate when printing with ABS is higher than when printing with PLA, but that it will depend on the 3D-printing material and the 3D-printer. The particle emission rate during printing can be compared to other known processes such as cooking or conventional printing. The particle size comes within the area of nanoparticles (< 100 nm), which indicates a possible health risk during exposure. However, the possible health risks are not fully understood at present and will likely be determined by the chemical composition of the emitted particles. The chemical composition of the emitted particles has been characterized in two recent studies². One of these studies show that styrene account for more than 50% of total VOC emitted when printing with ABS, while methyl methacrylate account for 37% of the total VOC emitted when printing with PLA. Moreover, the studies show emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene og pyrene), metals (iron (Fe) og zinc (Zn)), aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde and isovaleraldehyde), phthalates (DEP, DBP og DEHP) and VOCs such as toluene and ethyl benzene when printing.

3D-printed articles comprise a wide range of categories and with regard to consumer exposure they differ significantly. Prototypes are the most frequently used; however, consumer exposure is expected to be limited. Other categories comprise products with greater exposure – e.g., products that come into contact with food, toys that children come into close contact with, as well as products that adults might have skin contact with for longer periods of time.

² These studies were published after the project was finished; consequently, these have only been used to supplement knowledge already generated within the project.

Resource assessment of 3D-printers and 3D-printed articles

3D-printing is currently limited to smaller production volumes due to limited production speed, higher material costs and limited strength/life for some types of 3D-print techniques. For many years, intensive work has been carried out (within industry and academia) to overcome these disadvantages. Nevertheless, it is unlikely that 3D-printing will be able to outcompete more traditional types of production not least in connection with articles that are produced in very large numbers. However, it is expected that 3D-printing increasingly will be used as a supplementary production process in industry and used by private persons to make individual articles.

Recently, several life cycle assessments have been carried out of 3D-printing, comparing financial and environmental aspects of 3D-printing with those of more traditional production processes. However, the life cycle assessments are associated with many uncertainties and the results will be very depended on the type of 3D-printing technique and traditional production process. Furthermore, most of the life cycle assessments focus mainly on the climate effects of 3D-printing. Not surprisingly, the life cycle assessments show that financial and environmental aspects are very case specific and that they depend on the type and complexity of the article, the utilized 3D-printer material and 3D-printer technology as well as production volume.

In a recent life cycle assessment, two 3D-printers (FDM and ink jet 3D-printers) were compared with a CNC (computer-controlled) milling machine at 22 different usage scenarios. Overall, the study found that the inkjet printer had significantly worse environmental impacts than the milling machine, but the FDM was significantly better. Furthermore, it is concluded that the environmental effects, to a greater extent than the production process, are determined by the number of articles manufactured. Thus, the study indicates that the environmental impact per article is 10 times higher when the 3D-printer/milling machine is used once a week compared to a scenario at maximum utilization. This is mainly due to the standby power consumption and the materials and manufacturing of the machines themselves.

Several life cycle assessments indicate that 3D-printing can reduce energy consumption and CO₂ emission when producing finished articles as the production process is simplified and shortened. Moreover, that reduces the need for further treatment and handling. In addition, the production related resource consumption is reduced as the main part of the material results in a finished product and a reduced need for transportation. However, it is very difficult to carry out a general comparison.

The supply chain for 3D-printing will be shorter compared to the supply chains that currently are applied in connection with the production of a certain article as there is not the same need for centralized production facilities and special-purpose tools. That makes the supply chain much more dynamic and the distance from idea to product and to the market becomes shorter. That can be an advantage for newly established companies, making the production very flexible with regard to establishment, but also with regard to which articles can be produced. 3D-printing can be used to make articles in areas where supply chains have not been established or for different reasons have been discontinued for instance in connection with humanitarian catastrophes. As 3D-printing is rather automated and only requires minor work in connection with pre- and post-treatment the wage costs connected with the production of the articles are limited. For the same reason, it is expected that the production of 3D-printed articles to a greater degree could take place in industrialized countries.

Reuse within 3D-printing will to a great extent depend on the applied 3D-print technique and 3D-printing material. For some 3D-print techniques, a high degree of material reuse can be obtained and manufacturers such as Cubify and 3DSystems have already established various reuse services. However, in other cases, reuse will be difficult due to additives, stabilizers and fillers that irreversibly change the composition.

1. Introduktion

3D-printning, også kendt som additive manufacturing, er en proces, hvor adskillige lag af materiale printes oven på hinanden, i modsætning til subtractive manufacturing, hvor materiale fjernes for at fremstille en artikel, fx vha. en fræser. 3D-printere er blevet et uundværligt værktøj for mange virksomheder og finder i dag bred anvendelse i industrien. I mange sammenhænge er 3D-printning blevet den fortrukne fremstillingsproces, fordi 3D-printning generelt er hurtigere og mere fleksibelt.

Inden for de senere år er 3D-printere blevet relativt prisbillige og desuden nemme at anvende, og det har medført, at 3D-printere og 3D-printede artikler i stigende omfang anskaffes af private brugere, og at selve produktionen af plastartikler nu også foregår i private hjem. Ifølge "3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry" fra 2015 er anvendelsen af 3D-printere på internationalt plan således steget med 137 % årligt siden 2011 (Wohlers, 2015).

På nuværende tidspunkt findes der mange institutioner (fx uddannelsessteder og biblioteker) og butikker, hvor private brugere kan anvende 3D-printere og/eller bestille 3D-printede artikler. Antallet af virksomheder, som markedsfører 3D-printere og tilhørende materiale/ udstyr til private, er i kraftig vækst, og tilsvarende stiger antallet af hjemmesider, hvorfra brugerne kan downloade guider og printfiler til 3D-printere og 3D-printede artikler.

I dag anvendes i varierende grad en række forskellige 3D-printteknikker til privat brug. Grundmaterialet vil afhænge af den anvendte teknik, men også af de ønskede specifikationer for den printede artikel. Der udvikles forsat nye 3D-printteknikker, 3D-printere og nye grundmaterialer, som løbende bliver introduceret på markedet. I takt med at 3D-printerne udvikles, vil deres anvendelsesområder ligeledes øges, hvilket på sigt kan ændre, hvordan og til hvilke formål 3D-printere anvendes. Således er der inden for de seneste år bl.a. udviklet 3D-printere, som kan fremstille meget store artikler, heriblandt biler (Jørgensen, 2015) og huse (Starr, 2015).

1.1 Formål med projektet

Projektet har til formål at kortlægge 3D-printere og 3D-printede artikler på det danske marked, som i dag anvendes af private, eller som må formodes at komme i anvendelse af private inden for den nærmeste fremtid. Det kortlægges bl.a. i hvilken udstrækning artiklerne anvendes og til hvilke formål. Endvidere bliver de anvendte teknikker beskrevet, og det undersøges, hvilke printmaterialer der typisk bruges, og om der i disse filamenter er kemiske stoffer, som kan afgasse og/eller migrere ved anvendelse af artiklen eller under brug af printeren.

På den baggrund vil der blive udarbejdet en farevurdering af de kemiske stoffer med det formål at afdække, om der er behov for yderligere undersøgelser af risikoen ved brug af 3D-printere og 3D-printede objekter.

1.2 Afgrænsning

Indeværende projekt fokuserer på 3D-printere og 3D-printede artikler, som anvendes af private brugere, eller som må formodes at komme i anvendelse af private inden for den nærmeste fremtid.

1.3 Metode

Undersøgelsen er inddelt i tre faser: kortlægning, farevurdering og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler anvendt af private brugere.

1.3.1 Kortlægning af 3D-printere og 3D-printede artikler

Det overordnede formål med kortlægningen er at kortlægge 3D-printere og 3D-printede artikler på det danske marked, herunder i hvilken udstrækning artiklerne anvendes og til hvilke formål.

Viden om dette er hentet fra følgende kilder:

Spørgeskemaundersøgelse

I kortlægningen er der udfærdiget to spørgeskemaer (se bilag 1 og 2), som er blevet anvendt ved gennemførelse af interview (telefonisk kontakt) af henholdsvis forhandlere af 3D-printere og udbydere af 3D-printservice. Interviewene havde til formål at indhente information om udbredelsen og typen af solgte 3D-printere i Danmark og om, hvilke forbrugere der anvender disse (private/institutioner). Det var desuden formålet at få de interviewedes vurdering af udviklingen i anvendelsen af 3D-printere og 3D-printede artikler.

I undersøgelsen er der gennemført interview med:

- Fem virksomheder, som forhandler 3D-printere og/eller fremstiller 3D-printede artikler (spørgeskema 1, se bilag 1). Disse inkluderer overvejende forhandlere, som har specialiseret sig i salg af 3D-printere, idet disse forventes at have et bedre indblik i markedet.
- To biblioteker, som fremstiller 3D-printede artikler til private, og som tilbyder undervisning i 3D-printning (spørgeskema 2, se bilag 2) samt to Fablabs (fabrikationslaboratorier med et højteknologisk værksted, hvor private har mulighed for at anvende 3D-printere) (spørgeskema 2, se bilag 2). I undersøgelsen er der både inkluderet biblioteker og Fabslabs fra hovedstadsområdet og fra mindre provinsbyer. Endelig er der gennemført et interview med én virksomhed, som tilbyder fremstilling af 3D-printede artikler.

Gennemgang af faglitteratur, onlinefora, open-source hjemmesider samt guides

For at supplere de genererede data fra virksomhedsinterviewene er der inkluderet data fra tidligere gennemførte kortlægninger af 3D-printere og 3D-printede artikler samt informationer fra gennemgang af diverse onlinefora, open-source hjemmesider og guides. Disse er primært blevet identificeret ved hjælp af database- og Googlesøgninger ved en kombination af en række søgeord, heriblandt: 3D-printing, rapid manufacturing, service, hub, guides, software, prototyper, ideas, m.m.

1.3.2 Farevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler

Farevurderingen tager udgangspunkt i de identificerede stoffer og materialer, som anvendes til eller i forbindelse med 3D-printning (se kortlægning i kapitel 2 og 3). Der er indledningsvist foretaget en afgrænsning og prioritering af stoffer, materialer og processer i samarbejde med Miljøstyrelsen.

Farevurderingen foretages med henblik på at bestemme de eventuelt negative virkninger, som de prioriterede stoffer kan have på mennesker og miljø. I farevurderingen beskrives både effekter af akutte og gentagne/længere tids påvirkninger af stoffernes iboende fare. Denne suppleres med en beskrivelse af procesafhængig eksponering i forbindelse med emission og migration.

Information om farer indhentes ved at søge på ECHAs hjemmeside ved hjælp af det kemiske navn eller CAS-nr., herunder også om stofferne har en harmoniseret klassificering eller en selvklassificering af industrien.

Andre databaser, såsom PubMed og ScienceDirect, bruges også til at identificere information om farer. Derudover anvendes dokumenter fra ECHA, WHO/IPCS, OECD og ATSDR samt fra EU's videnskabelige komitéer. Anden relevant information er endvidere identificeret ved hjælp af Googlesøgninger ved kombination af en række søgeord, heriblandt stofnavne, CAS, 'additive

manufacturing', '3D print', 'emission', 'migration', 'exposure', 'hazard assessment' og 'risk assessment'.

Viden om evt. grænseværdier i inde-/udeluft eller andre relevante acceptgrænser beskrives for nogle stoffer, hvor det er muligt. Det gælder fx DNEL-værdier (Derived No Effect Levels) angivet af ECHAs risikovurderingskomité eller andre eksperter, WHO grænseværdier i indeluft og Arbejdstilsynets grænseværdier.

Farevurderingen vil danne baggrund for generelle overordnede betragtninger omkring risici ved 3D-printning. De sundheds- og miljømæssige effekter vil blive sammenholdt med informationer om anvendelse beskrevet i kortlægningsfasen (fremstilling og brug af 3D-printede artikler på forbrugerniveau), i det omfang det er muligt ud fra de tilgængelige oplysninger.

Supplerende viden

Umiddelbart efter afslutningen af projektet, er der offentliggjort to studier omhandlende partikelfrigivelse fra FDM 3D-printere:

- Kim, Y., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Kim, S., Kwon, O., & Tsai, P. J. (2015). *Emissions of Nanoparticles and Gaseous Material from 3D Printer Operation*. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12044-12053.
- Steinle, P. (2015). *Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings*. *Journal of occupational and environmental hygiene*, 1-36.

I begge studier karakteriseres de frigivne partikler, hvilket ikke er gjort tidligere, hvorfor studierne bidrager med vigtig viden til denne rapport. Idet studierne er udgivet efter projektafslutning, anvendes disse kun til at supplere i enkelte afsnit og har således ikke været anvendt i den indledende del af projektet, hvor specifikke stoffer blev identificeret og udvalgt til farevurdering.

1.3.3 Ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler

Afslutningsvis er der gennemført en ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler. Vurderingen tager overvejende udgangspunkt i tidligere gennemførte studier omhandlende livscyklusvurderinger af fremstillingen af 3D-printede artikler i forhold til mere konventionelle fremstillingsmetoder. Disse er primært blevet identificeret ved hjælp af database- og Googlesøgninger ved kombination af en række søgeord, heriblandt: 3D-printing, rapid manufacturing, LCA, environmental, societal m.m. Idet 3D-printning er under kraftig udvikling, er der hovedsagelig valgt artikler/studier, som er udgivet efter 2013.

Ressourcevurderingen inkluderer både miljøeffekter, herunder klima (energiforbrug og CO₂-udledning), ressourceeffektivitet og mulighed for genanvendelse af de 3D-printede artikler, samt økonomiske/samfundsmæssige effekter af 3D-printning. Til belysning af de miljø- og samfundsmæssige effekter er der overvejende anvendt den samme litteratur. Denne fokuserer primært på klimaeffekterne, hvorfor miljøeffekterne er beskrevet mindre detaljeret.

2. Kortlægning af 3D-printere og anvendelse af 3D-printede artikler

Det overordnede formål med denne del af kortlægningen har været at kortlægge 3D-printere og 3D-printede artikler på det danske marked, herunder i hvilken udstrækning artiklerne anvendes og til hvilke formål.

Som konsekvens af den større brugervenlighed og af reducerede priser er der inden for de sidste år etableret en række virksomheder (både fysiske og internetbaserede) i Danmark, som dels forhandler 3D-printere og materialer til 3D-printning til private brugere, dels udbyder 3D-printservicer.

Den første 3D-printteknik, Stereolithography (SLA) blev lanceret i 1987 til brug i industrien. Teknikken var udviklet af 3D Systems med det formål at fremstille prototyper og miniaturemodeller detaljeret og effektivt. I de følgende år blev flere 3D-printteknikker udviklet, og inden for de seneste år er priserne på 3D-printere og -materialer blevet lavere, hvilket har accelereret brugen både i industrien og hos private. Således er 3D-printning også blevet meget interessant for mindre opstartsvirksomheder, idet etableringsomkostningerne er begrænsede, og da produktionen hurtigt kan initieres (Wohlers, 2015).

I forbindelse med kortlægningen er relevante danske forhandlere, producenter og udbydere blevet interviewet med henblik på at indhente information om udbredelse og anvendelse på det danske marked. Det vurderes, at der i Danmark findes op mod 20 forhandlere af 3D-printere. Ifølge hjemmesiden pricerunner.dk er der op til ti forhandlere af de billigere 3D-printere. Enkelte af forhandlerne har specialiseret sig i salg af 3D-printere, hvorimod andre forhandlere markedsfører et bredere udvalg af elektronisk udstyr. I alt er fem forhandlere blevet interviewet. Disse dækker både forhandlere, som sælger færdige 3D-printere, forhandlere af "saml selv-sæt" (hvor brugeren selv skal samle printeren) og forhandlere af reservedele til 3D-printere.

Herudover er udvalgte danske udbydere af 3D-printservicer blevet interviewet. Formålet var at få information om private brugeres nuværende og fremtidige anvendelse af printservicer samt information om typen af artikler, som printes. I kortlægningen er der identificeret 13 Fablabs i Danmark. Udover Fablabs er der i dag et større antal biblioteker, som stiller 3D-printere til rådighed for brugere af biblioteket. Antallet af både Fablabs og biblioteker med 3D-printservices vurderes at være stigende. Endvidere tilbyder en række virksomheder 3D-printservice til private. I kortlægningen er der blevet gennemført fem interviews med danske udbydere af 3D-printservicer, hovedsageligt med biblioteker og Fablabs.

Idet salget af 3D-printere fra internationale webbutikker vurderes at udgøre en væsentlig del af det nuværende marked, er der i kortlægningen ligeledes inkluderet data fra tidligere gennemførte kortlægninger. Endvidere er der indhentet viden fra forskellige videns- og diskussionssites

omhandlede 3D-printere og 3D-printede artikler for at understøtte resultater og konklusioner fra den øvrige kortlægning.

2.1 3D-printere til privat brug

De adspurgte forhandlere har hver solgt mellem 10-100 3D-printere i Danmark det seneste år. Antages det, at de 20 identificerede forhandlere i gennemsnit sælger 25-50 printere om året, vil der således blive introduceret 500-1000 3D-printere om året på det danske marked alene fra de danske forhandlere. Endvidere forudser de interviewede forhandlerne, at salget af 3D-printere vil være stigende inden for de kommende år, hvorfor det må forventes, at det samlede årlige salg forøges. Herudover er det overvejende sandsynligt, at der ligeledes importeres et større antal 3D-printere fra internationale forhandlere. Det er dog meget vanskeligt at estimere det samlede antal 3D-printere, som årligt introduceres på det danske marked.

Brugervenligheden blev af alle interviewede forhandlere nævnt som den vigtigste parameter i forhold til, hvilke produkter de markedsfører. Ifølge respondenterne er de mest solgte 3D-printere til privat brug Ultimaker (Holland), Pruisa i3 (Tjekkiet), XYZprinting (Taiwan) og BQ Witbox (Spanien), som alle anvender teknikken Fused Deposition Modeling (FDM) (se afsnit 3.2). De mest solgte 3D-printere til privat brug produceres primært i Europa (tre ud af fire producenter er europæiske). Ifølge forhandlerne yder de europæiske producenter bedre garanti, samarbejdet er mindre krævende i forhold til told og skat, og transportomkostningerne er lavere.

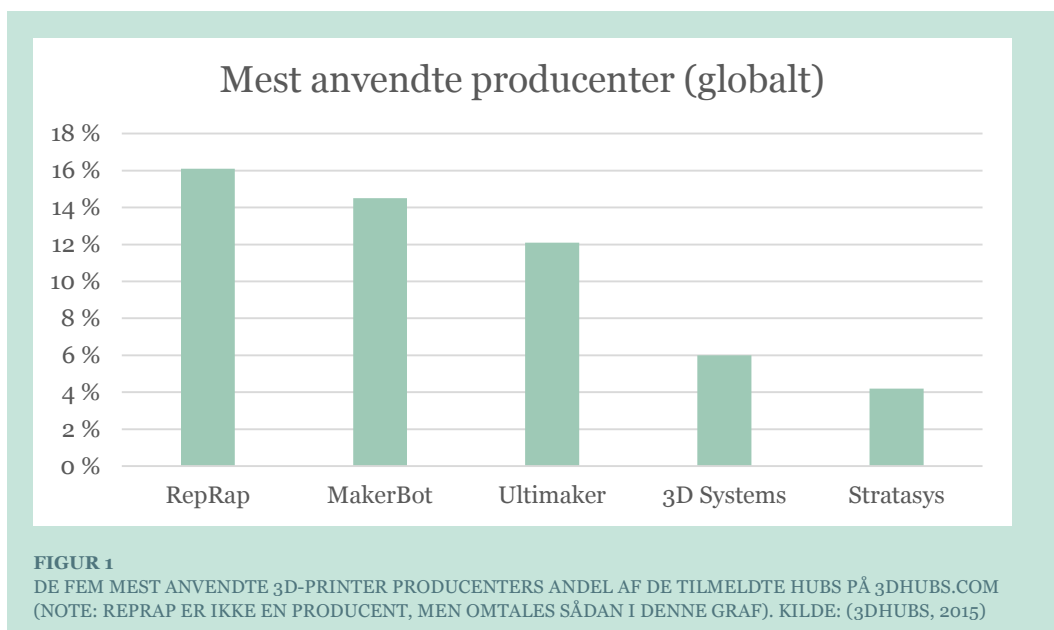
De adspurgte udbydere af 3D-printservicer (to biblioteker, to Fablabs og én virksomhed) oplyste alle, at de anvender Ultimaker som 3D-printer på grund af den høje brugervenlighed og minimale vedligeholdelse, og fordi printmaterialet er relativt billigt. Herudover anvender nogle af udbyderne andre 3D-printertyper, som eksempelvis Form 1 (SLA) og gipsprintere. Dog anvendes disse printere kun til mere avancerede artikler og bliver i modsætning til Ultimaker ikke håndteret i privat regi. Inden for de seneste år har begge interviewede Fablabs oplevet en stor stigning i interessen for 3D-printning. Dette har medført en forøgelse i antallet af 3D-printere og det ene Fablab overvejer at åbne en ny Fablab for at kunne imødekomme efterspørgslen. Tilsvarende er der inden for de seneste år etableret flere biblioteker, som tilbyder 3D-printning for brugere af biblioteket. Det vurderes derfor, at det samlede antal 3D-printservicer i Danmark er stadig stigende.

De indsamlede oplysninger fra danske udbydere er suppleret med internationale data registeret på vidensdelingssitet 3DHubs. 3DHubs forestår kontakten mellem ejere af 3D-printere (såkaldte Hubs) og folk, som ønsker at fremstille deres egne 3D-printede artikler på andres printere. Printerejerne kan således tilmelde sig som en Hub og tilbyde 3D-printservicé i en eller flere byer. De tilmeldte Hubs udgøres både af private 3D-printejere og af virksomheder, som udbyder 3D-printservicer. Kunderne kan derved lokalisere printerejerne for at få deres artikler printet i lokalområdet.

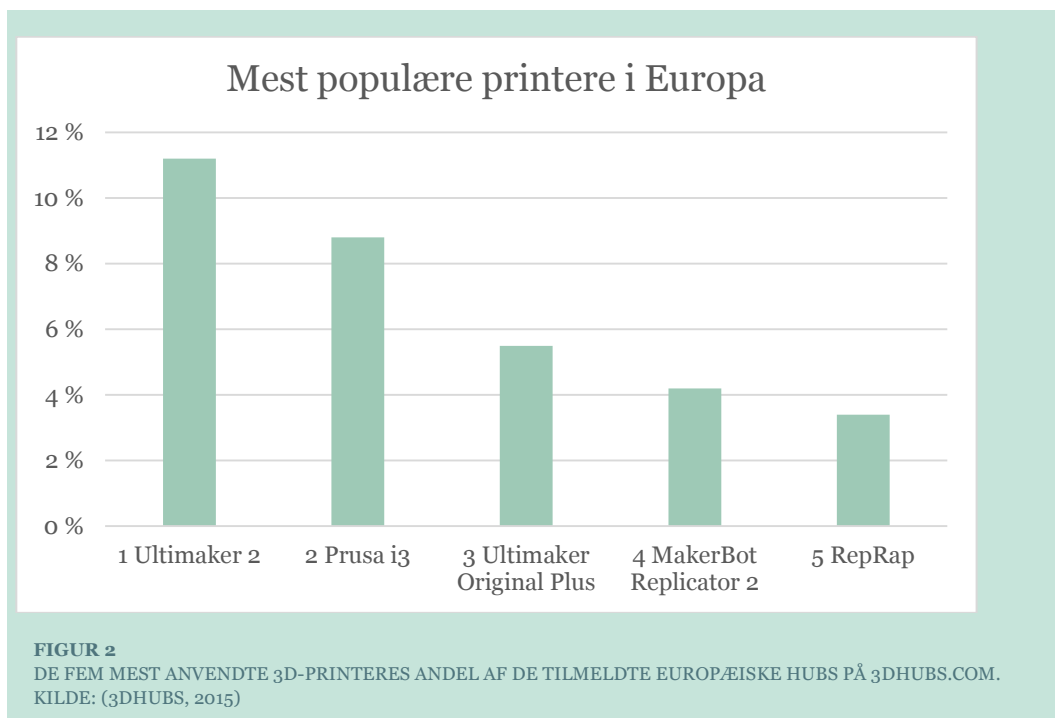
3DHubs indsamler løbende en række informationer, bl.a. om hvad, hvor og hvor meget der printes. På nuværende tidspunkt (oktober 2015) er der på 3DHubs registreret 23.575 Hubs i over 150 lande, og antallet af tilmeldte Hubs er alene inden for det sidste halve år fordoblet. Sitet er dog forholdsvis nyt, hvorfor det meget vel kan tænkes, at personer/virksomheder, som allerede ejer en 3D-printer løbende vil tilmelde sig. Det vurderes således, at udviklingen i antallet af tilmeldte Hubs ikke repræsenterer udviklingen i antallet af privatejede 3D-printere.

De fleste Hubs ligger i nordamerikanske og europæiske storbyer (New York, Los Angeles, Milano, London, Paris og Amsterdam). I Danmark er der på nuværende tidspunkt ca. 175 Hubs, men det forventes, at antallet vil være stigende, når man tager den voldsomme udvikling i antal Hubs internationalt i betragtning.

Ifølge 3DHubs' egne opgørelser (trend rapport fra september 2015, (3DHubs, 2015)) er FDM den foretrukne 3D-teknik for private forbrugere. Således er der på listen over de 20 bedst brugeranmeldte 3D-printere 17 FDM 3D-printere og tre SLA 3D-printere. På samme vis er der opstillet en liste over de 10 bedste brugeranmeldte industrielle printere. Listen over industrielle 3D-printere indeholder både FDM, material jetting, binder jetting og Selective Laser Sintering (SLS) (de forskellige teknikker beskrives yderligere i afsnit 3.2), dog er der flest af typen material og binder jetting. Fordelingen af 21.000 Hubs opgjort på producentniveau (opgørelse fra september 2015, hvor kun de fem mest anvendte er inkluderet) viser, at 3D-printerne fra producenterne RepRap, MakerBot og Ultimaker er de mest populære (se Figur 1). RepRap (Jones, 2011), kort for replicating rapid prototyper, er dog ikke en producent, men et koncept som omhandler fremstillingen af en selvreplikerende 3D-printer af typen FDM. På grund af sin popularitet er denne inkluderet som en producent. RepRap og Ultimaker er europæiske, mens MakerBot, 3D systems og Stratasys er amerikanske.



3DHubs udarbejder ligeledes regionsopgørelser over, hvilke printermærker der er tilknyttet de tilmeldte Hubs. På nuværende tidspunkt (efterår 2015) er de 3D-printere, der er tilmeldt flest af i europæiske Hubs, Ultimaker 2, Prusia i3, Ultimaker Original Plus, MakerBot Replicator og RepRap (se Figur 2). MakerBot er et amerikansk mærke, de øvrige er europæiske (se Figur 2). De anførte 3D-printere udgør kun ca. en tredjedel af alle Hubs, hvilket med tydelighed viser, at de tilmeldte Hubs udgøres af et meget bredt udvalg af forskellige 3D-printere. De anførte 3D-printere anvender alle FDM-teknikken (se afsnit 3.2) og minder i vid udstrækning om de 3D-printere, som ifølge forhandlerne sælges på det danske marked.



2.2 Typer af artikler, som fremstilles i privat regi eller anvendes af private

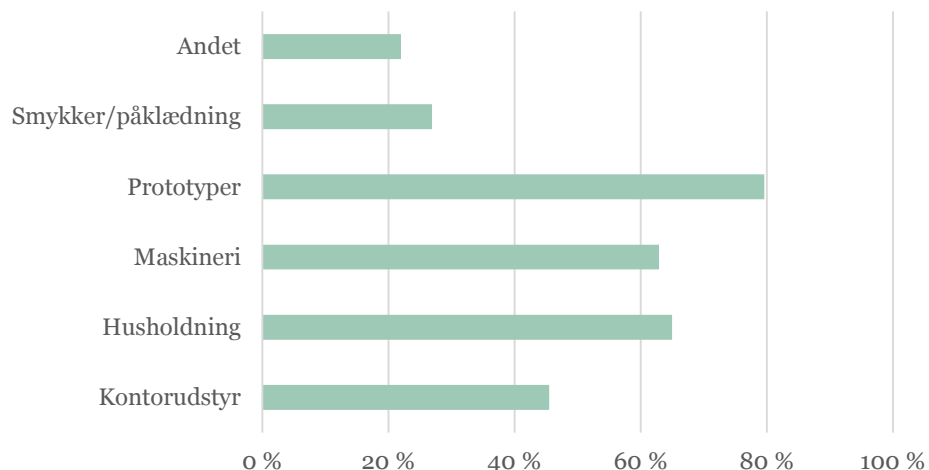
Ifølge de adspurgte udbydere af 3D-printservicer varierer antallet af artikler, som printes, fra 20-25 til 50-100 artikler³ om måneden. Flere af udbyderne oplyste, at antallet af artikler var begrænset af udstyrets kapacitet.

Udbyderne oplyste, at der primært printes prototyper, tekniske dele og diverse holdere til udstyr, som ikke længere kan købes. I mindre omfang printes figurer af kunden selv eller andre. Figurerne, der genereres ved hjælp af 3D-scanning, bruges fx ved bryllupper, konfirmationer og andre særlige anledninger. Ligesom forhandlerne af 3D-printere, havde udbyderne også oplevet en stigning i fremstillingen af 3D-printede artikler. Endvidere forventer flere udbydere, at private i stigende grad vil købe 3D-printere, efterhånden som flere brugere opnår erfaring med 3D-printning via offentlige institutioner (biblioteker, uddannelsesinstitutioner, m.m.). Ud over de nationale udbydere af 3D-printservicer findes der også internationale virksomheder, der sælger 3D-printede artikler. Dette inkluderer bl.a. Shapeways, som ifølge deres hjemmeside er verdens førende udbyder af 3D-printservicer. Hos Shapeways tilbyder 3D-printerejere (private og virksomheder) print af udvalgte artikler. Potentielle kunder kan herefter bestille de anførte 3D-printede artikler.

De indsamlede oplysninger om typen af 3D-printede artikler kan suppleres med data fra et nyere amerikansk studie af 400 private brugere af 3D-printere (Robo 3D, 2014). Studiet viser, at 80 % af brugerne anvender deres printer til at fremstille prototyper, 65 % fremstiller husholdningsartikler, 63 % fremstiller reservedele, 46 % fremstiller kontorudstyr og 27 % fremstiller smykker/påklædning (Figur 3). Opgørelsen er ikke antalsspecifik, hvorfor de enkelte kategorier summerer til mere end 100 %. Artikeltyperne minder således i vid udstrækning om typen af artikler, som printes fra diverse udbydere af 3D-printservicer i Danmark.

³ Under antagelse af at artiklen vejer 100-200 gram i gennemsnit

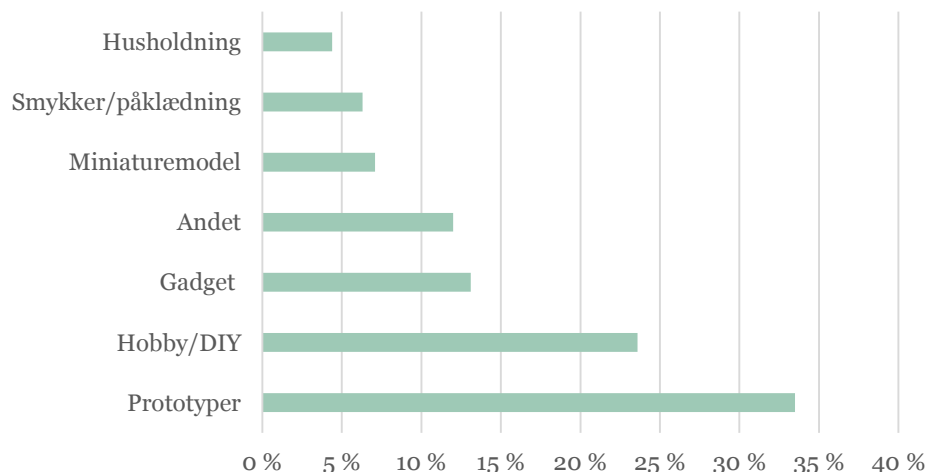
Kategorisering af 3D-printede artikler



FIGUR 3
OVERORDNET KATEGORISERING AF, HVILKE ARTIKELTYPER DE ADSPURGTE BRUGERE FREMSTILLER. OPGØRELSEN ER IKKE ANTALSSPECIFIK, HVORFOR DE ENKELTE KATEGORIER SUMMERER TIL MERE END 100 %. KILDE: (ROBO 3D, 2014)

På tilsvarende vis har 3DHubs opgjort typen af 3D-printede artikler, som printes fra de tilmeldte Hubs (se Figur 4). Som det fremgår, fremstilles der hovedsageligt prototyper og hobbyartikler. Kategoriseringen og fordelingen minder i vid udstrækning om opgørelsen fra ROBO 3D og om de artikeltyper, der er oplyst af udbyderne af 3D-printsevicer i Danmark.

Kategorisering af 3D-printede artikler



FIGUR 4
KATEGORIFORDELINGEN AF HVAD PRIVATE FORBRUGERE FÅR 3-D PRINTET HOS DE TILMELDTE HUBS. KILDE: (3DHUBS, 2015)

I ROBO-undersøgelsen blev det også opgjort, at 3D-printerne primært anvendes af mænd (96,3 %) i aldersgruppen 21-49 år (75 %), og at langt hovedparten af disse køber deres materialer og reservedele på nettet (70 %). Endvidere oplyser de adspurgte brugere, at hjemmekontoret er det foretrukne sted til placering af 3D-printeren (52,3 %) efterfulgt af mandeværelset (30,3 %), garagen

(9,5 %) og hobbyrummet (6,7 %). 3D-printerne vil således ofte være placeret i lokaler, hvor der ikke er ekstra udluftning/ventilation, selvom dette ofte er anført som et krav i den medfølgende brugervejledning.

2.2.1 Databaser med 3D-printfiler

Der findes i dag flere onlinedatabaser, deriblandt Thingiverse⁴, som er meget anvendt af brugere af 3D-printere. Sitet indeholder på nuværende tidspunkt mere end 100.000 3D-printfiler, som er kategoriseret i 10 overordnede kategorier. I det nedenstående er der til hver af kategorierne listet enkelte produkt eksempler, som alle er hyppigt downloadet (200-50.000 gange) af brugere:

- Husholdning:
 - Baderum: holdere til tandbørster, sæbe, tandpasta.
 - Opbevaring: CD'er, dartpile, kaffekapsler.
 - Kontorartikler: Skriveredskaber, kortholder.
 - Køkken: Tragte, juicepressere, diverse holdere, låg, kopper.
 - Kæledyr: Legetøj, vand- og madopbevaring.
 - Have: Redskaber, skilte, diverse holdere.
 - Reservedele til bl.a. møbler og haveredskaber.
- Mode:
 - Øreringe, ringe, halskæder, kostumer, briller, nøgleringe.
- Gadgets:
 - Holdere til bl.a. kamera, mobiltelefoner, computere, tablets og lydudstyr.
- Hobby:
 - Reservedele til bl.a. droner, robotter, fjernstyrede biler.
- Legetøj og spil
 - Figurer, brikker, terninger, togskiner.
- Kunst:
 - Kunstredskaber, mønter og emblemer, skulpturer, skilte og logoer.
- Undervisning/uddannelse:
 - Dyremodeller, laboratorieudstyr.
- Modeller:
 - Bygninger, biler, figurer.
- Redskaber:
 - Klemmer, spoler.
- 3D-printning:
 - Reservedele og diverse holdere til 3D-printere.

Som det fremgår af ovenstående liste, finder 3D-printede artikler anvendelse i mange forskellige henseender. Den overordnet gruppering af artiklerne på Thingiverse, har nogen lighed med grupperingerne fra de tidligere kortlægninger, der fx anvender artikelgrupperinger som husholdning, kontorudstyr og mode.

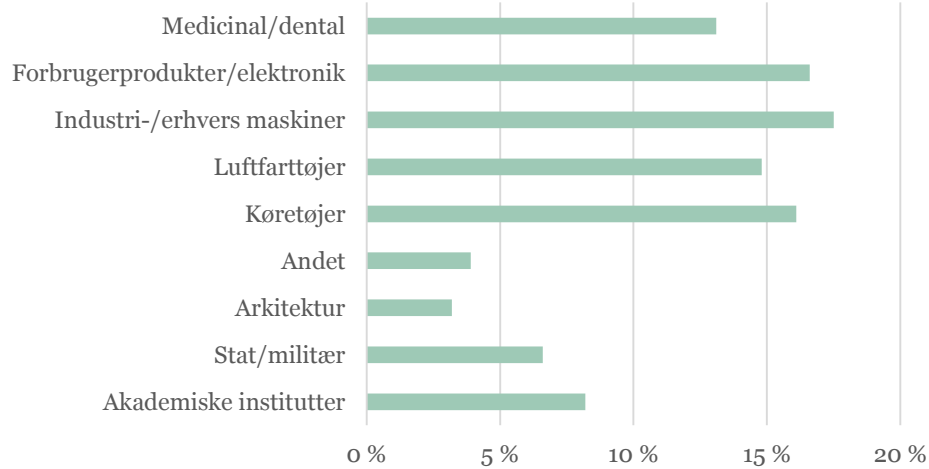
2.3 Industriel anvendelse af 3D-printning

Amerikanske Wohlers Associates udgiver hvert år en opgørelse over udbredelse og tendenser inden for 3D-printning (industrielt). I opgørelsen er der samlet informationer fra både universitetsverdenen og industrier verden over. I 2015 omfattede opgørelsen 127 virksomheder (40 producenter og 87 virksomheder, som tilbyder 3D-print af artikler), og det estimeres, at de 127 virksomheder anvendes af op mod 100.000 brugere (Wohlers, 2015).

Undersøgelsen viser, at 3D-printning i dag anvendes i mange forskellige type af virksomheder (se Figur 5), og at næsten halvdelen af de printede artikler er funktionelle dele og saml-selv-dele (se Figur 6).

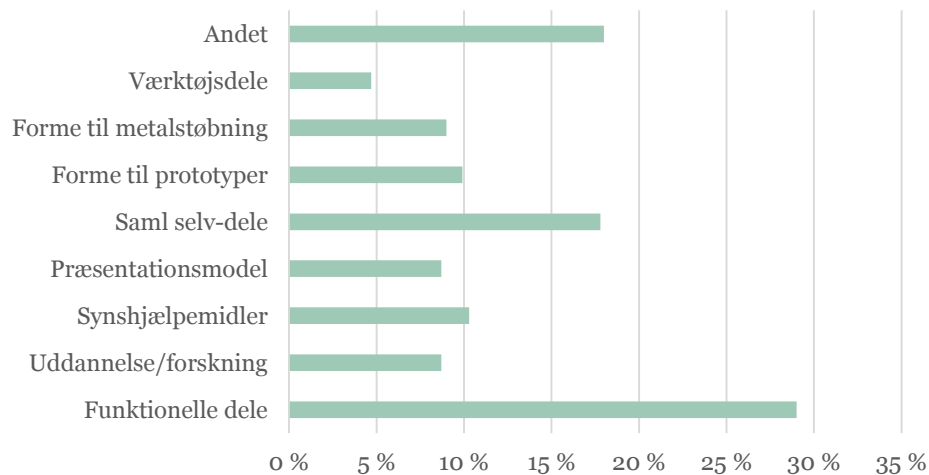
⁴ <http://www.thingiverse.com/>

Industrier, der benytter 3D-printservicer



FIGUR 5
FORDELING AF INDUSTRIER, SOM BENYTTET 3D-PRINTSERVICER. KILDE: (WOHLERS, 2015)

Typer af artikler, som fremstilles industrielt



FIGUR 6
ANTALSFORDELINGEN AF DE TYPER AF ARTIKLER, SOM FREMSTILLES INDUSTRIELT. KILDE: (WOHLERS, 2015)

2.4 Udbredelse af 3D-printning

Analyseinstituttet Gartner Group konkluderer i deres årlige rapport 'Hype Cycle for Emerging Technologies', som blev offentliggjort i slutningen af august 2015, at væksten i salget af 3D-printere til private brugere for nuværende er toppet, idet prisen stadig er for høj, og kvaliteten for dårlig (Godske, 2015). Således forventer Gartner Group ikke, at 3D-printere vil være at finde i ethvert hjem, før tidligst om fem-ti år, hvor både prisen for en 3D-printer og kvaliteten af de 3D-printede artikler forventes at være bedre. På samme vis forudser analyseinstituttet IDTechEx, at en hjemmeprinterrevolution, hvor almindelige brugere i vid udstrækning selv fremstiller deres egne 3D-printede artikler, ikke er lige om hjørnet. IDTechEx forudser, at de årlige vækstrater vil blive reduceret betydeligt over de kommende år (Godske, 2015). Davide Sher fra magasinet 3D Printing

Industry anslår, at der i dag findes cirka 400.000 3D-printere globalt i private hjem. Ifølge Davide Sher skal det årlige salg være på mindst 1-2 mio. styk, før store producenter vil gå aktivt ind på markedet (Sher, 2015). Dog er en af de førende producenter af almindelige printere HP allerede gået aktivt ind på markedet og forventer således at kunne sælge industrille 3D-printere med udgangen af 2016 (Simon, 2015).

Trods de reducerede globale vækstrater indikerer kortlægningen, at udbredelsen af 3D-printere blandt private forbrugere er i kraftig vækst i Danmark, og at der introduceres op mod 500-1.000 3D-printere om året i private danske hjem alene fra de danske forhandlere. På baggrund af kortlægningen er det dog meget svært at estimere antallet af 3D-printere i Danmark, idet importen af 3D-printere fra udlandet ikke umiddelbart kan estimeres.

Først omkring 2007 kunne en 3D-printer erhverves til en pris under 5000 USD (3D Printing Industry, 2014). Det er derfor sandsynligt, at antallet af privatejede 3D-printere var begrænset i 2007, og at stigningen i antallet af privatpersoner med egen 3D-printer først for alvor er startet her. I en artikel i Politiken fra september 2014 estimerer en unavngiven ekspert dog, at der på daværende tidspunkt var 20.000 privatejede 3D-printere i Danmark (Foghsgaard, 2014). I forhold til det globale antal af printere estimeret af David Sher virker tallet højt, idet det danske marked herved udgør 5 % af det globale marked.

2.5 Delkonklusion

Kortlægningen viser med tydelighed, at FDM 3D-printere på nuværende tidspunkt er de mest udbredte blandt private brugere. Dog forventes udbredelsen af SLA 3D-printere til private brugere at være stigende på grund af prisfald og øget brugervenlighed.

Det er meget svært at fastsætte antallet af 3D-printere i Danmark, men antallet af private med 3D-printere er tidligere blevet estimeret til 20.000. Kortlægningen indikerer, at der alene fra danske forhandlere af 3D-printere sælges mellem 500-1.000 printere årligt. På samme vis er det tidligere blevet anslået (2015), at der globalt findes cirka 400.000 3D-printere i private hjem, hvilket i forhold til det danske estimat er lavt.

3D-printede artikler anvendes i mange forskellige henseender, men kan overordnet kategoriseres i følgende artikelgrupper: prototyper, gadgets, miniaturemodeller, kunst/pynt og husholdning. 3D-artiklerne fremstilles både af private brugere med deres egne 3D-printere og via udbydere af 3D-printservicer, heriblandt Fablabs, biblioteker samt internationale udbydere som Shapeways.

3. Kortlægning af 3D-printteknikker

I dette kapitel gennemgås arbejdsgangen ved 3D-printning samt forskellige 3D-printteknikker. Herudover indeholder kapitlet en gennemgang af 3D-printmaterialer og deres indhold af mulige additiver.

3.1 Arbejdsgang i 3D-printning

Der er overordnet tre arbejdsstrin i 3D-printning:

Design af 3D-artikel: Den ønskede artikel vil i langt hovedparten af tilfældene være tegnet i et 3D-modelleringsprogram. Artiklen kan også fremstilles ud fra en 3D-scanning, som derefter overføres til et modelleringsprogram. Der findes mange forskellige 3D-modelleringsprogrammer, både freeware og kommercielt tilgængelige. Artiklen kan designes og tegnes op fra ny, men i mange tilfælde vil der blive anvendt eksisterende digitale tegnefiler.

Der findes i dag flere hjemmesider, herunder open source-hjemmesiderne Thingiverse, RepRap og producenternes egne hjemmesider, som indeholder digitale tegnefiler og ideer. Alene Thingiverse indeholder mere end 100.000 tegnefiler, som frit kan downloades og anvendes både direkte og ved yderligere modificering.

Efter at tegnefilen er udarbejdet, indlæses denne i 3D-printeren for at bestemme dimensionerne af det færdige produkt.

3D-printning af artikel: Arbejdsgangen i dette arbejdsstrin afhænger af typen af 3D-printer og det anvendte materiale. I afsnit 3.2 gennemgås de overordnede 3D-printteknikker.

Efterbehandling af 3D-printet artikel: I nogle tilfælde efterbehandles den 3D-printede artikel for at fjerne evt. ujævnheder og/eller udglatte overfladen. I afsnit 3.3 gennemgås de forskellige efterbehandlinger.

3.2 3D-printteknikker

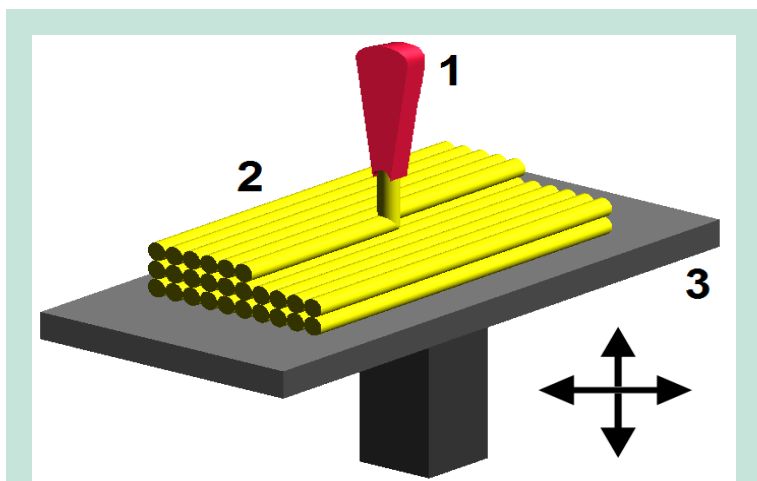
Der findes mange forskellige 3D-printteknikker. American Society for Testing and Materials (ASTM) har inddelt 3D-printteknikkerne i syv overordnede grupper (3Dprinting 2015), som gennemgås i de nedenstående afsnit. For hver af grupperne listes teknikkerne og produktionsprincip, type af printmaterialer, mulig efterbehandling, producent, pris samt fordele og ulemper beskrives. Idet FDM og SLA på nuværende tidspunkt er de meste anvendte blandt private brugere, er disse beskrevet i størst detaljegråd.

3.2.1 Material Extrusion

Teknikker: Fused Deposition Modelling (FDM).

Produktionsprincip: I material extrusion opvarmes filamentet i printhovedet (varmedysen) på 3D-printeren, hvorved materialet smelter. Herefter deponeres det smeltede filament med stor præcision på en byggeplatform. Artiklen skabes ved, at det efterfølgende lag deponeres på det forrige, hvorved disse binder til hinanden. Dette foregår ved, at byggeplatformen sænkes imellem de enkelte lag (Figur 7). Artiklen kan umiddelbart efter printning anvendes og/eller efterbehandles.

Ekstruderings temperaturen vil afhænge af filamenttypen. For langt hovedparten af materialerne varierer temperaturen mellem 180-230 grader.



FIGUR 7
ILLUSTRATION AF FUSED DEPOSITION MODELLING (FDM):
PRINTHOVEDET (1) EKSTRUDERER FILAMENTERNE (2), SOM DEPONERES PÅ
DEN KONTROLLEREDE FLYTBARE PLATFORM (3). KILDE: WIKIPEDIA, MADE
BY USER ZUREKS UNDER CC ATTRIBUTION-SHARE ALIKE 4.0
INTERNATIONAL LICENSE.

Printmaterialer: De primære udgangsmaterialer består af termoplaster, herunder PLA og ABS, som anvendes som filamenter af forskellig tykkelse. Filamenter købes ofte på spoler, som brugeren af printeren selv forestår udskiftningen af. De forskellige filamenter kan benyttes til alle FDM 3D-printere. Brugeren af 3D-printeren har selv mulighed for at ændre på temperaturen, hvilket kan medføre, at filamenterne processeres ved forkerte temperaturer. Afsnit 3.4 indeholder yderligere information om filamenttyper.

Efterbehandling: Mekanisk (slibning) og kemisk (opløsningsmidler).

Producenter (mærker): Mojo og Uprint fra Stratasys, Cube fra 3D Systems, Replicator fra MakerBot, Ultimaker fra Ultimaker og andre skrivebordsprintere stammende fra RepRap.

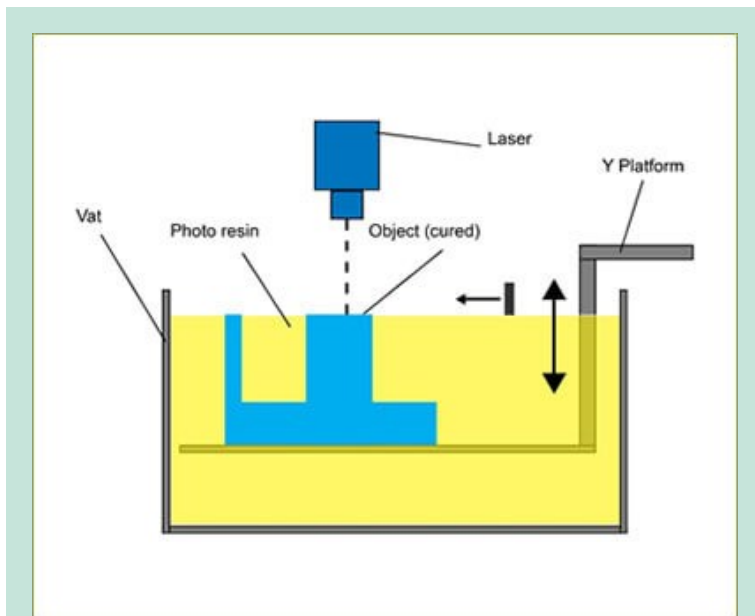
Priser: Alle prisklasser, fra 2.000 DKK.

Fordele og ulemper: Denne type 3D-printer og dens tilhørende materiale er forholdsvis billige. Den er dog mindre præcis end printere baseret på andre teknikker. Der kan anvendes mange forskellige filamenttyper, hvilket gør det muligt at fremstille artikler med forskellige mekaniske egenskaber. FDM 3D-printere er velegnede for ”nybegyndere”, da de kræver mindre kendskab til forberedelse af støttestrukturer, som kan være nødvendige ved overhængende strukturer. Støttestrukturer kan fremstilles i andre materialer (kræver 3D-printer med to/flere printhoveder), hvorved efterfølgende fjernelse bliver nemmere. Til denne type af 3D-printere findes der mange freeware 3D-modeleringsprogrammer og guider hertil.

3.2.2 Vat photopolymerization

Teknikker: Stereolithography (SLA) og Digital Light Processing (DLP)

Produktionsprincip: Vat photopolymerization fungerer ved at en UV-stråle/laser-stråle føres over et kar med flydende fotopolymere, som vil hærde hvor strålen rammer. Væskekarret indeholder en byggeplade som sænkes hver gang et lag materiale er hærdet, og processen fortsættes indtil den ønskede 3D-artikler er fremstillet (Figur 8). Når processen er færdig løftes artiklen ud af karet. Efter at artiklen er printet, er det nødvendigt, at artiklen behandles yderligere (se efterbehandling).



FIGUR 8
 ILLUSTRATION AF VAT PHOTOPOLYMERIZATION: LASERSTRÅLE ANVENDES TIL AT HÆRDE FLYDNEDE FOTOPOLYMERER (PHOTO RESIN, GUL VÆSKE). BYGGEPLATFORMEN (Y PLATFORM) SÆNKES MELLEM HVERT LAG. KILDE: Professor Russell Harris, Loughborough University, www.LBORO.AU.UK

Printmaterialer: Flydende fotoreaktive akrylater/epoxybaserede resiner og voks. Brugeren forestår selv udskiftning af resin/væske, hvilket bl.a. kan inkludere omhældning og/eller udskiftning af hele opbevaringsstanken.

Efterbehandling: Afrensning med isopropylalkohol/tripropylene glycol methyl ether for at fjerne ikke-hærdet materiale. Efter afrensning anvendes typisk en UV-ovn for at færdighærde artiklerne. I nogle tilfælde vil det være nødvendigt at fjerne støttestrukturer (mekanisk).

Producenter (Mærker): Perfactory fra Envisiontec, Form 1+ fra Formlabs og ProJet-serien, iPro-serien og SLA-serien fra 3D Systems.

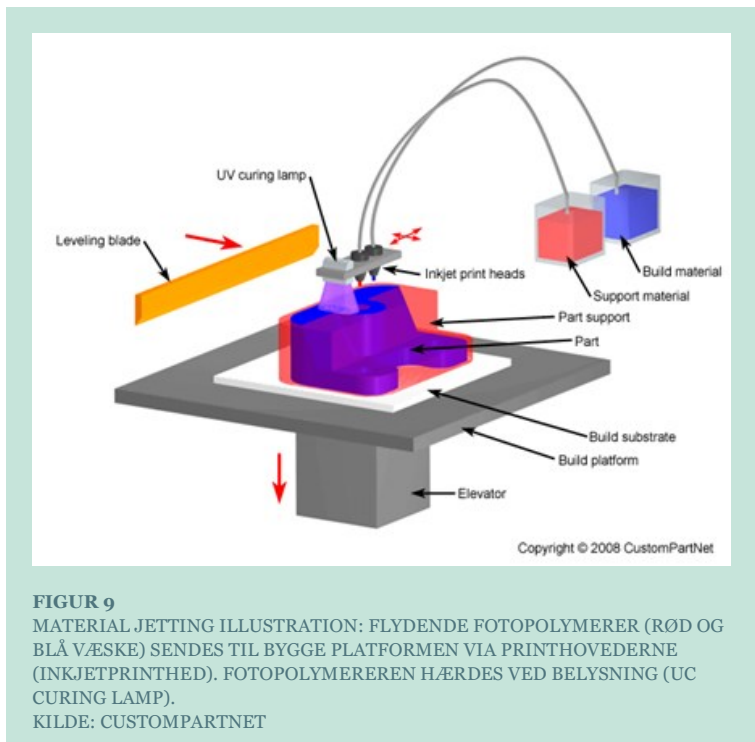
Priser: Fra 12.000 DKK

Fordele og ulemper: Disse printteknikker kan fremstille store artikler med høj nøjagtighed og god overfladefinish. Dog arbejder de med et udgangsmateriale (fotopolymerer), som ikke er stabile over tid og ikke har veldefinerede mekaniske egenskaber. Materialer er dyre, og fremstillingen er langsom. Ydermere er der behov for kemisk afrensning for at fjerne ikke-hærdet resin samt evt. efterhærdning (UV, varme).

3.2.3 Material jetting

Teknikker: PolyJet og multi-jet modellering

Produktionsprincip: I material jetting sendes stråler af flydende fotopolymer eller voks til byggepladen. Der kan være adskillige printhoveder eller et multijet printhoved, som sprøjter materialet ud samtidig for at fremstille hvert lag. Artiklen skabes ved, at det efterfølgende lag deponeres på det forrige, hvorved disse binder til hinanden. Dette gøres ved at sænkes byggeplatformen imellem de enkelte lag (Figur 9). Til fotopolymerer bruges UV-lys til at binde lagene, og ved voksmaterialer afkøles de enkelte lag, inden et nyt lag lægges på. For artikler fremstillet af fotopolymerer vil det være nødvendigt, at artiklen behandles yderligere (se efterbehandling).



Printmaterialer: Flydende fotopolymerer baseret på plastik (bl.a. PMMA) og voks.

Efterbehandling: Voks: Flot finish pga. voksen og mindre lagtykkelse, hvorfor der ofte ikke er behov for efterbehandling. Kemiske opløsningsmidler kan anvendes, bl.a. acetone.

Fotopolymere: Afrensning med isopropylalkohol/tripropylene glycol methyl ether for at fjerne overskudsmateriale. Efter afrensning anvendes typisk en UV-ovn for at færdighærde artiklerne.

Producenter (Mærker): Objekt fra Stratasys og Projet 5500 fra 3D Systems

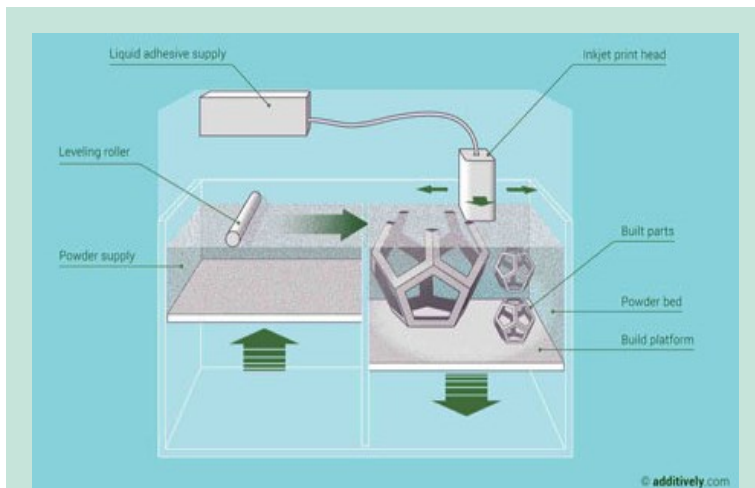
Priser: Fra 300.000 DKK

Fordele og ulemper: Disse teknikker kan printe artikler med god nøjagtighed og god overfladefinish. Artiklen kan produceres af flere forskellige materialer, hvilket giver mulighed for at fremstille fleksible artikler. Der er et begrænset antal af voks-lignende materialer tilgængelig til material jetting. Artiklerne er lidt skrøbelige, og bygningsprocessen er langsom.

3.2.4 Binder Jetting

Teknikker: Plaster-based 3D-printing (PP), Ink jet printing

Produktionsprincip: Et lag af pulver distribueres på byggeplatformen. Herefter bindes pulveret sammen ved hjælp af en binder (fx voks, lim eller epoxy), som påføres via et inkjet-lignende printhead. Herefter sænkes byggeplatformen, hvorefter det næste pulverlag distribueres, som igen bindes sammen af en binder. Ved at gentage processen, fremstilles artiklen (Figur 10). Der kræves ingen støttestrukturer, idet det omkringliggende pulver giver støtte under fremstilling. Efter at artiklen er printet, er det nødvendigt, at denne behandles yderligere (se efterbehandling).



FIGUR 10
 ILLUSTRATION AF BINDER JETTING: ET LAG AF PULVER DISTRUBUERES PÅ BYGGEPLATFORMEN VED HJÆLP EN TROMLE (LEVELING ROLLER). PULVERET BINDES HEREFTER SAMMEN MED VOKS/LIM (LIQUID ADHESIVE SUPPLY). KILDE: ADDITIVELY.COM

Printmaterialer: Granulat eller pulver af keramik, komposit, gips, metal (fx aluminium og rustfri stål), plastik (ABS, PA, PC, PMMA) eller sand. Lim til at binde lagene af det primære materiale sammen.

Efterbehandling: Pulvermaterialet, som ikke sammenholdes af binderen, skal fjernes. Dette gøres med pensel eller luft. I nogle tilfælde hærdes artiklerne efterfølgende fx i ovn eller infiltreres med resin for at øge de mekaniske egenskaber og holdbarhed.

Producenter (Mærker): ProJet 4500 fra 3D Systems, M-Lab fra ExOne og VX-serien fra Voxeljet

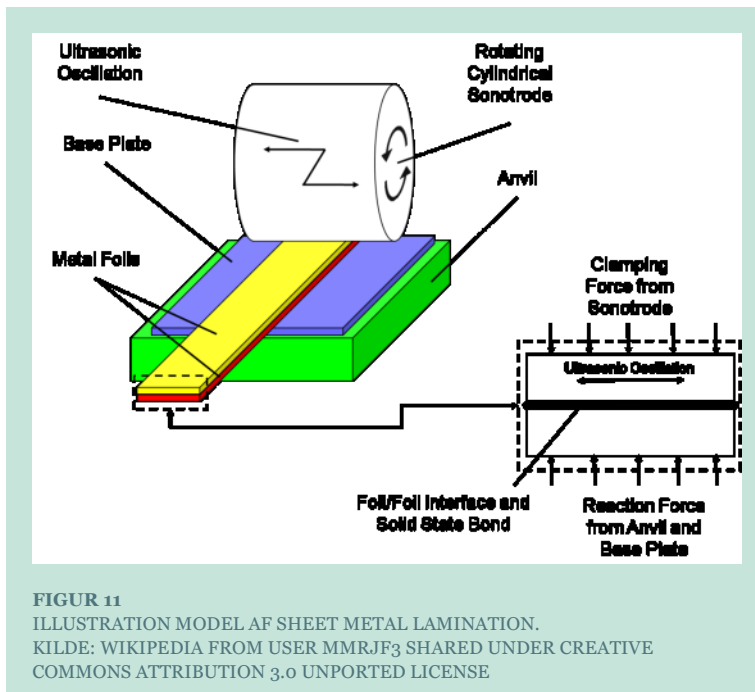
Priser: 200.000 DKK og opefter

Fordele og ulemper: Binder jetting er en forholdsvis hurtig og billig teknik med mange forskellige materialemuligheder. De printede artikler har begrænset mekaniske egenskaber, idet disse er limet sammen af små dele/partikler. De fleste materialer, som er på pulverform, kan bruges, da partiklerne limes sammen.

3.2.5 Sheet lamination

Teknikker: Laminated object manufacturing (LOM)

Produktionsprincip: Ved sheet lamination bindes plader af forskellige materialer sammen i lag oven på hinanden (Figur 11). Pladerne skæres efterfølgende til, og artiklen kræver i nogle tilfælde efterbehandling.



Printmaterialer: Plast, papir og metaltape/-folie. Lim til at binde pladerne sammen.

Efterbehandling: Mekanisk slibning

Producenter (Mærker): Matrix 300+ fra Mcor Technologies

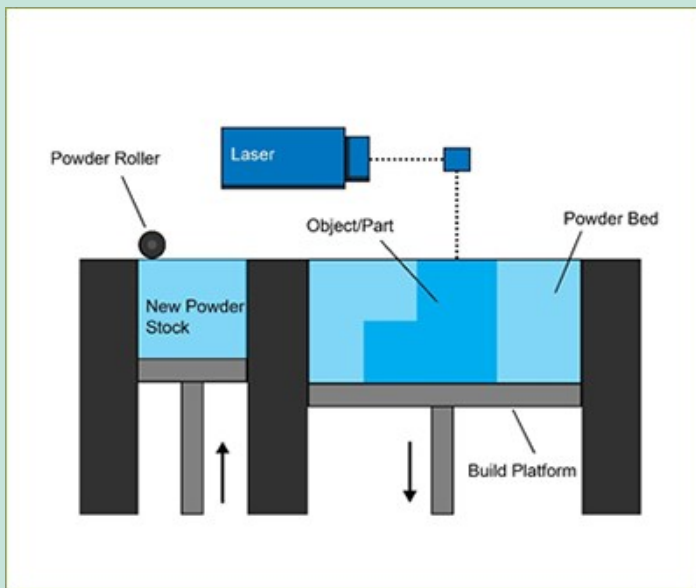
Priser: 200.000 DKK og opefter.

Fordele og ulemper: Teknikken er hurtig og billig. Dog har artiklerne en begrænset styrke, som afhænger af den anvendte lim. Finish afhænger af materialet og kan kræve efterbehandling.

3.2.6 Powder bed fusion

Teknikker: Selective laser sintering (SLS), selective heatsintering (SHS), electron beam melting (EBM) og selective laser melting (SLM).

Produktionsprincip: Denne teknik bruger en laser til at smelte partikler af plastik, metal, keramik eller glaspulver sammen til en masse med den ønskede tredimensionelle form (Figur 12). Laseren smelter materialet lagvis. Efter hvert lag er smeltet sammen, sænkes pulveret en lagtykkelse ned. Herefter påføres et nyt lag af materiale ovenpå, og processen gentages, indtil artiklen er færdig. Alt urørt pulver forbliver i kammeret under printningen og udnyttes som "støtte" for strukturen.



FIGUR 12
 ILLUSTRATION AF POWDER BED FUSION. ET LAG AF PULVER
 DISTRIBUERES PÅ BYGGEPLATFORMEN VED HJÆLP EN TROMLE (POWDER
 ROLLER). PULVERET SMELTES HEREFTER SAMMEN MED LASER.
 KILDE: Professor Russell Harris, Loughborough University, www.LBORO.AU.UK

Printmaterialer: Pulvermaterialer (10-150 µm) som kan bestå af komposit, plastik, metallegeringer og sand.

Efterbehandling: Fjernelse af overskudsmateriale. Mekanisk slibning og kemisk efterbehandling.

Producenter (Mærker): Formiga P110 fra EOS og SLM125HL fra SLM solutions. Blueprinter (DK).

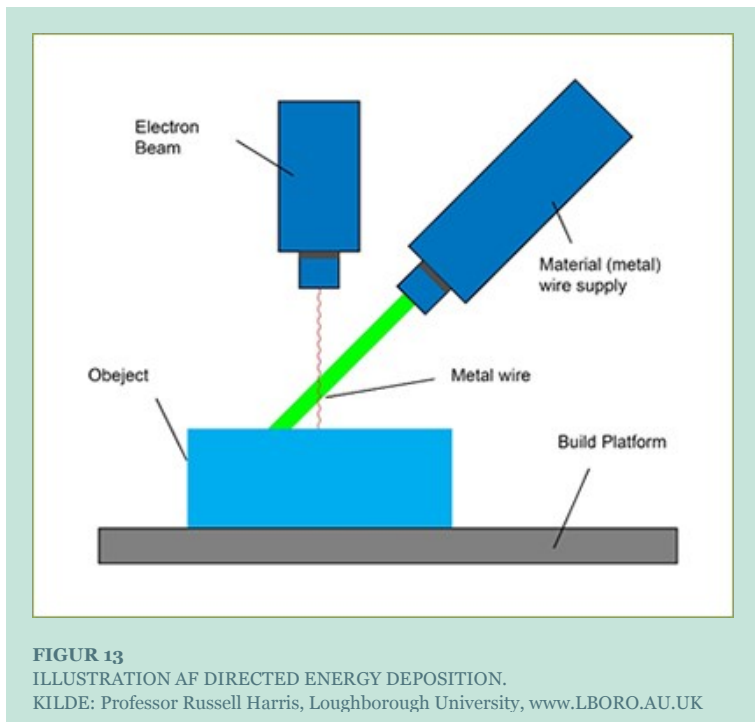
Priser: 500.000 og opefter

Fordele og ulemper: Teknikken kan fremstille artikler med gode mekaniske egenskaber. Materialeudvalget er forholdsvis stort og udvides forsat. Dog har de printede artikler ikke nødvendigvis samme overfladefinish og mekaniske egenskaber som artikler af samme materiale fremstillet ved eksempelvis støbning. Processen er forholdsvis omkostningstung, men anvendes industrielt. Forbrugere vil således kunne bestille 3D-printede artikler fra diverse 3D-printservicer.

3.2.7 Directed energy deposition

Teknikker: Laser cladding (LC), Electron Beam Melting (EBM) – Kun metal.

Produktionsprincip: Princippet bag directed energy deposition er baseret på en dyse, som er fastmonteret på en multiakse-arm. Dysen udstøder smeltet materiale (metallegeringer) på en overflade, hvor det efterfølgende størkner (Figur 13). Processen minder om material extrusion, men dysen kan bevæge sig i flere retninger. Til at smelte materialet kan der anvendes laser og en elektronstråle.



Printmaterialer: Plastik og metaller

Efterbehandling: Intet bekendt

Producenter (Mærker): LENS 450 fra Optomec.

Priser: >5.000.000 DKK

Fordele og ulemper: Det er muligt at fremstille høj kvalitetsdele, men overfladekvaliteten er meget tidsafhængig, idet en høj opløselighed kræver en meget fokuseret laser, hvilket forlænger fremstillingstiden. Endvidere er materialeudvalget begrænset.

3.2.8 3D print teknikker - delkonklusion

Som det fremgår af ovenstående gennemgang af grupperingen af produktionsteknikkerne i afsnit 3.2.1 – 3.2.7, findes i dag et stort udvalg af 3D-printteknikker og typer af 3D-printere. Langt hovedparten af produktionsteknikkerne udgøres af 3D-printere som pga. pris, størrelse og nødvendige faste installationer kun anvendes af professionelle. På nuværende tidspunkt er det overvejende FDM og SLA 3D-printere, som er i et prisleje, hvor det kan forventes, at de købes af private, hvilket kortlægningen i kapitel 2 også indikerer. Det skal dog bemærkes, at det igennem udbydere af 3D-printservicer er muligt at bestille 3D-printede artikler, som er produceret med de øvrige teknikker.

3.3 Efterbehandling

Efterbehandlingen vil være bestemt af den anvendte 3D-printteknik, af det anvendte materiale og af, hvilken finish og holdbarhed man ønsker for den 3D-printede artikel. I de ovenstående afsnit er mulige efterbehandlinger anført for hver af de gennemgåede teknikker.

Både forhandlerne og udbydere af 3D-printservicer oplyste, at de som udgangspunkt ikke tilbød eller vejledte forbrugerne i mulige efterbehandlingsteknikker, og de var generelt enige om, at der i forbindelse med kemiske efterbehandlingsteknikker skal udvises stor forsigtighed. Således oplyste flere, at de helt fraråder kemiske efterbehandlingsteknikker, mens andre henviser til forskellige

hjemmesider, fx facebookgrupper. Udbydere oplyste, at enkelte privatbrugere forsøgte at slibe på de 3D-printede artikler, men oftest afstod fra denne løsning, da det ikke forbedrede den 3D-printede artikel.

Kortlægningen i kapitel 2 viser med tydelighed, at FDM er den mest udbredte 3D-printteknik til private brugere. Til efterbehandling af FDM 3D-printede artikler anvendes der overvejende to efterbehandlingsmetoder:

- Kemisk behandling med fx acetone eller tetrahydrofuran-dampe. Herved kan de synlige adskillelser mellem de enkelte lag minimeres, og det er muligt at give den 3D-printede artikel en mere ensartet og skinnede overflade.
- Mekanisk behandling i form af slibning eller lignende for at fjerne evt. urenheder og således glatte overfladen.

Endelig er det ikke ualmindeligt, at de 3D-printede artikler, især diverse figurer og modeller, males. Herudover kan FDM-printede artikler også infiltreres med bl.a. epoxy og voks. Ved denne efterbehandling nedsænkes artiklen i infiltreringsmaterialet som efterfølgende hærdes ved opvarmning. Infiltrering kan gøre artiklen vandtæt og vindtæt og forbedre den kemiske modstandsdygtighed ift. den ubehandlede polymer, eksempelvis mod sure og basiske opløsninger samt forskellige alkoholer. Denne form for efterbehandling vurderes dog kun i meget begrænset omfang at blive anvendt af private, idet det forlænger fremstillingsprocessen betydeligt og kræver yderligere udstyr. På tilsvarende vis kan der anvendes opvarmning (Quigley, 2014), men det vurderes ikke at være bredt anvendt på privatbrugerniveau.

For SLA 3D-printede artikler vil det være nødvendigt at fjerne overskydende resin fra artiklen. Dette gøres ofte ved at nedsænke den 3D-printede artikel i isopropyl alkohol i nogle minutter (andre væsker anvendes også). Endvidere vil det ofte være nødvendigt at efterhærde artiklen. Dette kan gøres ved at nedsænke artiklen i en gennemsigtig kasse med vand, hvorefter kassen med den 3D-printede artikel udsættes for UV-belysning (kunstig/naturlig) og eventuel opvarmning. På internettet findes der flere guider til, hvordan man selv kan konstruere sin egen UV-ovn.

3.4 Printmaterialer

Som anført i 3.2 anvendes der, afhængigt af 3D-printteknikken, mange forskellige printmaterialer, og de anvendte printmaterialer kan både være i form af pulvere (fx plastik, komposit, metal mm), væsker (fx akrylat/epoxy-baseret resin) eller faste materialer (fx plastfilamenter).

Forhandlerne oplyste, at de overvejende sælger filamenter til FDM 3D-printere fra de respektive 3D-printerproducenter. Dog markedsføres også filamentet Innofil3D, som kan anvendes til Ultimaker. Ifølge respondenterne sælges der hovedsagelig filamenter af PLA og kun i mindre grad filamenter af ABS. Herudover sælger forhandlerne en række specialfilamenter, blandt andet high impact polystyren (HIPS), polyetylentereftalat (PET), kompositblandinger med fx metal og mere fleksible materialer som eksempelvis Innoflex fra Innofil3D, som er en biobaseret termoplastisk copolyester produceret af Royal DSM, som er godkendt til fødevarekontaktmaterialer. Inden for det seneste år, har flere af forhandlerne oplevet en mindre stigning i salget af specialfilamenter, om end salget af disse kun udgør en meget lille del af det samlede salg. Specialfilamenternes popularitet skyldes deres anderledes egenskaber i forhold til PLA og ABS, fx mere fleksibilitet i den printede artikel. Forhandlerne forventer, at markedet for filamenter vil blive udvidet betragteligt, i takt med at markedet for 3D-printere til private modnes.

Udbyderne af 3D-printservicer oplyste, at de primært anvender PLA-filamenter og i mindre grad ABS-filamenter, hvilket er i overensstemmelse med informationerne fra forhandlere. Endvidere

udtrykte en af udbyderne af 3D-printservicer stor interesse for mere miljøvenlige filamenter og nævnte blandt andet interessen for genbrugsfilamenter, som fx fra det hollandske firma Refil⁵.

Kortlægningen viser, at FDM på nuværende tidspunkt er den mest anvendte 3D-printteknik til private brugere, hvorfor der i denne rapport overvejende fokuseres på printmaterialer til denne type 3D-printer. I FDM anvendes filamenter, som er tynde polymerkabler (diameter 1-3 mm). Nogle 3D-printere bruger kassetter med filament i, som producenten selv fremstiller (fx XYZ og 3D Systems), hvorimod andre 3D-printere kan anvende filamenter på ruller fra mange forskellige producenter, som fx filamentproducenterne Colorfabb og Innofil. Filamenterne sælges i dag hovedsageligt fra et stort antal internetbutikker (både nationale og internationale). Filamenterne kan købes i et meget stort antal farver.

Det generelle kendskab til filamenternes kemiske sammensætning og mulige additiver var meget begrænset, men flere af forhandlerne oplyste, at de havde sikkerhedsdatablade på alle de markedsførte filamenter. I forbindelse med kortlægningen er der indsamlet et stort antal sikkerhedsdatablade for de væsentligste producenter af filamenter.

Sikkerhedsdatabladene indeholder, for langt hovedparten af filamenterne, kun begrænset information om den anvendte polymer og kun i meget få tilfælde information om eventuelle additiver (farvestoffer, m.m.) og urenheder. Standard ABS- og PLA-filamenter, indeholder ifølge sikkerhedsdatabladene, som oftest 96-100 % af det respektive grundmateriale. Til ABS findes der en række mulige additiver, som med fordel også vil kunne anvendes i 3D-printmaterialer, og det er derfor sandsynligt, at disse kan udgøre dele af eller hele den resterende del af materialet, som ikke er beskrevet i sikkerhedsdatabladene.

Additiverne til ABS kan overordnet inddeles i farvestoffer, slip- og processeringsmidler, UV-stabilisatorer og termostabilisatorer⁶. Der er således også identificeret enkelte sikkerhedsdatablade, eksempelvis ABS filamenterne fra Velleman og eSUN, som angiver, at der tilsættes ethylene bisteramide (CAS-nr.: 110-30-5) og Poly (DL Lactide) (CAS-nr.: 51063-13-9). Ethylene bisteramide tilsættes ofte termoplastik som et slip- og processeringsmiddel og Poly (DL Lactide) kan tilsættes som antioxidant for at beskytte polymeren under fremstilling.

På samme vis er der til PLA også udviklet mange additiver, fx additiver til forbedring af de mekaniske og termiske egenskaber, UV-stabilisatorer, antioxidanter, antistatiske midler samt slip- og processeringsmidler (Sherman, 2008). Disse forventes, ligesom ABS-filamenterne, at kunne blive anvendt i PLA-filamenter, dog er dette ikke anført i de identificerede sikkerhedsdatablade.

Andre producenter beskriver ikke indholdet af additiver, men anfører i stedet til hvilke formål, filamenterne er godkendt. Eksempelvis markedsfører Innofil3D en serie PLA-filamenter, som ifølge sikkerhedsdatabladet for alle 25 farver lever op til Regulation EU No 10/2011 (fødevarekontaktmaterialer), Directive 2011/65/EU (elektrisk og elektroniskudstyr) og Directive 2009/48/EC; EN 71-3 (legetøj).

Ud over standard PLA- og ABS-filamenterne forhandles der en række specielle ABS- og PLA-filamenter, hvortil der er tilføjet en række additiver med henblik på at opnå specifikke materialeegenskaber. Dette inkluderer bl.a. filamenter tilsat karbonfibre for herved at forbedre styrken, filamenter tilsat bambus/træfibre for herved at forbedre styrke og give den færdige artikel et "træ-look" samt ABS-filamenter med flammehæmmere. Ligesom for standard PLA- og ABS-filamenterne er der kun lidt eller ingen information om de tilsatte additiver. Således angives det

⁵ <http://www.refil.nl/>

⁶ Personlig kommunikation med Nils H. Nilson, Teknologisk Institut.

procentvise indhold kun i nogle tilfælde, og for ingen af de identificerede specielfilamenter er der kemisk information (CAS-nr. m.m.) på de tilsatte additiver.

Endelig markedsføres der også en række specialfilamenter, som anvender andre grundmaterialer, herunder bl.a. HIPS, PET og nylon. Eksempelvis markedsfører InnoFil3D serien InnoPET, som ifølge sikkerhedsdatabladet indeholder MonoPET Polyethylene Terephthalate som polymermateriale og ligesom deres PLA-serie overholder bestemmelserne i Regulation EU No 10/2011 (fødevarekontaktmaterialer), Directive 2011/65/EU (elektrisk og elektroniskudstyr) og Directive 2009/48/EC; EN 71-3 (lejetøj). På tilsvarende vis markedsfører Airwolf et PETG-filament, som ifølge producenten (eSUN) indeholder >80 % PET (CAS-no.: 25038-59-9), <12 % gummi (CAS-no. 25053-09-2), <5 % farvestoffer, smøremiddel og stabilisatorer, <4 % titandioxid (CAS-nr.: 13463-67-7) samt <2 % carbon black (CAS-nr.: 1333-86-4). Endelig markedsfører NinjaFlex serierne NinjaFlex og SemiFlex, som begge ifølge sikkerhedsdatabladene består af termoplastisk polyurethan-resin (CAS-nr. ikke oplyst) tilsat et eller flere af følgende farvestoffer aluminiumhydroxid, carbon black, calciumkarbonat, silica, titandioxid samt slip- og processeringsmidlet ethylen bisstearamid.

Som udgangsmateriale til SLA 3D-printere anvendes fotoreaktive akrylat-/epoxybaserede resiner. Resiner kan ligesom filamenterne til FDM 3D-printere købes i mange forskellige farver og med forskellige mekaniske og kemiske egenskaber.

I forbindelse med kortlægningen er der indsamlet et mindre antal materialesikkerhedsdatablade for de væsentligste producenter af printmaterialer. Ligesom for FDM indeholder sikkerhedsdatabladene ofte meget sparsom information om polymermaterialet samt eventuel indhold af additiver. Eksempelvis anføres det for printmaterialerne fra FormLab blot, at de indeholder metakryleret mono- og oligomerer, pigmenter samt specielle additiver. Andre SLA-materialer inkluderer Accura SI 40, DSM SOMOS Photopolymer 11120, Protogen 18120, DMX-SL 100 samt DSM SOMOS Nanotool, som er en kombination af epoxy og keramiske nanopartikler. Flere af de listede materialer indeholder antimon (Short, Daniel B., et al. 2015).

I den nedenstående tabel er information om polymertyper og eventuelle additiver opsummeret for PLA- og ABS-filamenter til FDM 3D-printere og SLA 3D-printere.

TABEL 1

OVERSIGT OVER PRINTMATERIALER TIL FDM OG SLA/DLP 3D-PRINTERE MED ANGIVELSE AF POLYMERTYPE OG MULIGE ADDITIVER. CAS-NR. ER ANFØRT I DE TILFÆLDE, DET HAR VÆRET MULIGT AT IDENTIFICERE SIKKERHEDSDATABLADE, SOM ANGIVER DETTE.

Polymertype		CAS nr.	Additiver og bemærkninger
Almindelige PLA- og ABS-filamenter til FDM 3D-printere (>95 % af grundmateriale)	PLA	9051-89-2	Farvestoffer UV-stabilisatorer Termostabilisatorer Poly (DL Lactide) – CAS-nr.: 51063-13-9 (ABS filament) Antistatiske midler Slib- og processeringsmidler Ethylene bisteramide – CAS-nr.: 110-30-5 (ABS filament)
	ABS	9003-56-9	
Special PLA- og ABS-filamenter til FDM 3D-printere tilsat mere end 5 % additiver	PLA	9051-89-2	Samme som ovenstående, herudover: Træfibre 10-20 % (ABS- og PLA-filamenter) Bambus 10-20 % (ABS- og PLA-filamenter) Karbonfiber 0-8 % (ABS- og PLA-filamenter) Flammehæmmere 10% (ABS-filament)
	ABS	9003-56-9	
Specialfilamenter til FDM 3D-printere (andet grundmateriale end PLA og ABS)	Nylon	24937-16-4	Farvestoffer <ul style="list-style-type: none"> • Titandioxid (13463-67-7) • Carbon black (CAS-nr.: 1333-86-4) • Aluminiumhydroxid • Kalciumkarbonat UV-stabilisatorer Termostabilisatorer Slibe- og processeringsmidler Ethylene bisteramide (CAS-nr.: 110-30-5)
	HIPS	9003-55-8	
	PET	25038-59-9	
	PVA	9002-89-5	
	PETG	25038-59-9	
	PETT	Ikke opgivet af producent	
	PC	Ikke opgivet af producent	
	Kompositblandinger	Ikke opgivet af producent	
Polyurethan	Ikke opgivet af producent		
Metakryleret mono- og oligomere opløsninger til SLA 3D-printere	Ikke opgivet af producent	Ikke opgivet af producent	Farvestoffer Antimon Keramiske nanopartikler

4. Farevurdering af udvalgte 3D printmaterialer

4.1 Formål

Formålet med farevurderingen er at bestemme mulige negative effekter på mennesker og miljø af identificerede materialer og kemiske stoffer, som anvendes hyppigt til eller i forbindelse med 3D-printning. Selve vurderingen af stofferens iboende fare suppleres med en beskrivelse af emission, migration og eksponering i relation til 3D-print. På denne baggrund afdækkes, om der er behov for yderligere undersøgelser af forbrugerrisikoen ved anvendelse af 3D-printere og 3D-printede artikler.

4.2 Afgrænsning

Kortlægningen viser, at Fused Deposition Modelling (FDM) på nuværende tidspunkt er den mest anvendte 3D-printteknik til private brugere, hvorfor denne teknik prioriteres højest ved farevurderingen både mht. fare ved anvendelse af materialerne, ved processen og ved efterbehandlingen. De primære materialer anvendt til 3D-print med FDM-teknikken er PLA og ABS. Kortlægningen tyder dog på, at stereolithography-teknikken (SLA) er faldet markant i pris og derfor kan forventes at vinde større indpas på privatbrugerniveau, hvorfor denne teknik også overordnet inddrages til sammenligning. Da PLA (primær) og ABS (sekundær) er de materialer, der på nuværende tidspunkt anvendes hyppigst af private brugere, prioriteres disse højest.

Det har kun i begrænset omfang været muligt at identificere hyppigt anvendte additiver ved CAS-nummer eller nærmere kemisk sammensætning, hvorfor en beskrivelse af farer ved additiver kun udføres på meget overordnet niveau. Derfor inddrages viden om additiver, som anvendes i samme plasttyper men til andre fremstillingsteknikker end 3D-printning.

Frigivelse af stoffer fra de anvendte materialer samt partikeldannelse under 3D-printning behandles så vidt muligt i farevurderingen med primært fokus på FDM-teknikken ved anvendelse af PLA-filamenter (primær) og ABS-filamenter (sekundær).

Kortlægningen tyder på, at efterbehandling ikke er udbredt blandt private brugere, men solventerne acetone og tetrahydrofuran (THF) kan anvendes til efterbehandling af FDM-printede emner. Isopropanol og tripropylen glycol methyl ether kan anvendes til efterbehandling af SLA-printede emner, hvorfor disse kort behandles i farevurderingen. Anden form for efterbehandling, såsom slibning af artiklerne, behandles ikke nærmere, da det forventes at foregå i meget begrænset udstrækning hos forbrugeren.

Stoffer og materialer, som inkluderes i farevurderingen, er angivet i Tabel 2.

TABEL 2
STOFFER OG MATERIALER INKLUDERET I FAREVURDERINGEN.

Stof/materiale	CAS-nr.	Anvendelse/forekomst
Printmaterialer	9051-89-2	PLA (FDM)
	9003-56-9	ABS (FDM)
	Flere	UV-reaktiv væske baseret på epoxy og akrylat (SLA)
Additiver	Flere, enkelte identificerede (se tabel 3)	Pigmenter, flammehæmmere, antioxidanter, antistatiske midler, slip-midler, stabilisatorer etc.
Solventer til efterbehandling	67-64-1	Acetone (FDM)
	109-99-9	Tetrahydrofuran (FDM)
	67-63-0	Isopropanol (SLA)
	25498-49-1	Tripropylene glycol methyl ether (SLA)
Stoffer og partikler frigivet ved 3D-printning	-	Fremkommer under printning

4.3 Sundheds- og miljømæssige effekter af de identificerede materialer

Forbrugerartikler af PLA og ABS anses for almindeligt forekommende på det europæiske marked. I forhold til anvendelse af færdigproducerede forbrugerartikler medfører anvendelse af materialerne til 3D-printning ude hos forbrugeren en ny type anvendelse og derfor også en ny eksponering. I 3D-printning med FDM-metoden opvarmes materialerne, hvilket kan medføre større migration af de stoffer, der er i materialet samt dannelse af stoffer (nedbrydningsprodukter) under behandlingen ved høj temperatur. Behandling af 3D-printmaterialer under selve printningen kan derfor medføre større risiko for eksponering, end når færdige forbrugerartikler af samme materialer anvendes.

De følgende afsnit indeholder en farevurdering af udvalgte stoffer i printmaterialer med fokus på 3D-printprocessen. For polymererne tages der udgangspunkt i monomererne. En farevurdering af anvendelsen af de 3D-printede artikler kan findes i afsnit 4.6.

4.3.1 Polylactic acid (PLA)

PLA er en biobaseret, bionedbrydelig termoplastisk polymer baseret på stivelse, som typisk udvindes af majs (Stephens et al., 2013). PLA består af monomeren mælkesyre (lactic acid) og anvendes bredt til mange formål, som bl.a. inkluderer 3D-print og emballage. På grund af materialets biokompatibilitet finder det også medicinsk anvendelse som fx implantat eller indkapsling af medicin med henblik på at opnå en kontrolleret frigivelse.

Ifølge kortlægningen er PLA den type materiale, der anvendes i størst udstrækning til 3D-print på forbrugerniveau (afsnit 3.4). Typisk ekstruderingsstemperatur for PLA ved 3D-print angives at ligge på 60-200 °C. Dekomponeringstemperaturen angives af leverandører af filamenterne til 250 °C (bl.a. i SDS fra Innofil (Innofil3D PLA, ikke dateret)) og forventes således ikke at blive overskredet ved 3D-print. Behandling af plasten ved høje temperaturer sammenlignet med stuetemperatur forventes ikke desto mindre at medføre en risiko for en vis nedbrydning. Risiko for nedbrydning af PLA under 3D-printning er særlig høj, hvis filamentets vandindhold er højt, da PLA nedbrydes via hydrolyse. PLA er hygroskopisk, hvilket vil sige, at den vil trække vand fra det omgivende miljø, hvis ikke den opbevares i tilstrækkelig tæt emballage. Industrielt anbefales derfor ofte tørring af PLA

inden processering for at undgå nedbrydning. Ved dekomponering angiver leverandøren, at materialet kan frigive aldehyder, carbonmonoxid og carbondioxid (Innofil3D PLA, ikke dateret). De specifikke aldehyder forventes ud fra polymerens struktur at være lavmolekylære, men er dog ikke nærmere identificeret i databladene, hvorfor der i det følgende er fokuseret på faren ved selve monomeren.

Fysisk-kemiske egenskaber af mælkesyre

Mælkesyre findes i forskellige isomere former, og disse kan anvendes enten i ren form eller som en blanding af flere forskellige isomerer. I PLA anvendt som 3D-filament angiver en producent, at den anvendte monomer er mælkesyre med CAS-nr. 50-21-5 (lactic acid) (KFuR, 2014), der har følgende fysisk-kemiske egenskaber (US EPA 2008):

Smeltepunkt:	16,8 °C
Kogepunkt:	258 °C (ved 1000 hPa)
Damptryk:	0,004 hPa (ved 20 °C)
Log Pow:	-0,62
Vandopløselighed:	876 g/L
pKa:	3,68

Toksikologiske effekter af mælkesyre

Mælkesyre indgår naturligt i mange biokemiske processer i den menneskelige krop og er tillige godkendt som et tilsætningsstof i fødevarer (E270) (Fødevarestyrelsen, 2015). En vurdering af farerne ved mælkesyre på screeningsniveau udført under US EPA i 2008 konkluderede, at stoffet viste en lav akut oral og inhalatorisk toksicitet baseret på studier af rotter og en lav akut dermal toksicitet baseret på et kaninstudie (US EPA, 2008). Mælkesyres irriterende effekter blev vurderet som varierende afhængigt af den testede dyreart; irriterende ved test i kanin, let irriterende ved test i marsvin og ikke irriterende ved test i svin. Stoffet anses ikke som sensibiliserende⁷ baseret på test i marsvin, og indtag over længere tid viste ingen toksikologiske effekter i rotter over 90 dage (US EPA, 2008).

Et studie på mus har ikke vist tegn på, at stoffet er udviklingstoksisk ved den testede dosis, og det er ikke anset for nødvendigt at teste for reproduktionstoksicitet pga. stoffets almindelige forekomst i den menneskelige krop. Et 2-årigt rottestudie har endvidere ikke vist tegn på nogen kræftfremkaldende virkning af stoffet (testet som calciumsalt), og stoffet fremkalder ikke genmutationer i bakterier eller kromosomændringer i menneskelige celler i *in vitro* test (US EPA, 2008).

Klassificering og acceptværdier af mælkesyre

PLA er ikke i sig selv klassificeret i henhold til CLP (Classification, Labelling and Packaging, Forordning nr. 1272/2008), da den som polymer anses for inert. Monomeren mælkesyre er registreret under REACH og er selvklassificeret af industrien i henhold til CLP. Klassificeringen angiver stoffet som hudirriterende (kategori 2) og øjenskadende (kategori 1) som de hyppigste af stoffet i ren form (ECHA, 2015a). Der angives koncentrationsspecifikke grænser af en gruppe anmeldere (174 ud af 1743 anmeldere eller 'notifiers') som følger:

- Øjenirriterende, kategori 2: $1 \% \leq C < 3 \%$
- Øjenskadende, kategori 1: $C \geq 3 \%$
- Hudirriterende, kategori 2: $C \geq 10 \%$

Tilgængelige tærskelværdier for kategorien 'general public' opgivet i forbindelse med registrering af mælkesyre under REACH angiver en DNEL på 296 mg/m³ for den akut inhalatoriske toksicitet, en

⁷ Kan forårsage hudirritation eller allergi ved en forudgående eksponering for stoffet

DNEL på 35,4 mg/kg lgv/dag for den akut orale toksicitet, mens der ikke opgives en tærskelværdi for de akutte og langvarige dermale effekter (ECHA, 2015b).

Mælkesyre er i en årrække anvendt i kosmetiske formuleringer som en eksfolierende ingrediens i kraft af stoffets effekt på huden. EU's videnskabelige komité for kosmetik og nonfoodprodukter til forbrugere påpegede dog i 2000, at der ikke er tilstrækkelige data til at vurdere sikkerheden ved anvendelse af produkter indeholdende mælkesyre på huden over længere tid (SCCNFP, 2000). Baseret på de tilgængelige studier, som omfatter hudirritationstest, hvor effekter af eksponering for mælkesyrer (samt den lignende eksfoliant glykolsyre) er undersøgt i koncentrationsintervallet fra 0,5 % til 20 %, anbefalede SCCFNP dog, at mælkesyre anvendes i kosmetiske produkter i koncentrationer på maks. 2,5 % i produkter med mindst pH 5. Samtidig anbefales, at forbrugere advares om risiko ved kontakt med øjne og udsættelse for UV, som kan forværre effekten af mælkesyre (SCCNFP, 2000). SCCFNP gennemgik i 2004 på opfordring nyt datamateriale med henblik på at vurdere sikkerheden af mælkesyre ved dermal eksponering kombineret med UV påvirkning. Komitéen konkluderede, at anvendelsen af mælkesyre øger UV-skader af huden (for testkoncentrationer i intervallet 2,5-4 %), men kunne ikke på baggrund af data fastsætte en NOEL (no observed effect level) (SCCFNP, 2004).

4.3.2 Akrylnitril-butadien-styren (ABS)

ABS er en amorf termoplastisk polymer, som består af monomererne akrylnitril, butadien og styren. Hovedparten udgøres af styren (normalt 40-60 %), mens butadien og akrylnitril normalt udgør et lavere indhold på hhv. 5-30 % og 20-35 %. Variation af forholdet mellem disse tre monomerer (samt tilsætning af additiver) gør det muligt at tilpasse egenskaberne af polymeren til en lang række anvendelser. En ulempe ved ABS er, at den nedbrydes af sollys over tid, hvorved materialet misfarves, og slagstyrken reduceres (Jensen et al., 2000). Dette afhjælpes ofte ved tilsætning af additiver såsom UV-stabilisatorer eller carbon black. ABS anvendes bredt til mange formål, som bl.a. inkluderer 3D-print, produkter til bilindustrien, husholdningsprodukter og legetøj (Pedersen, 1999).

Filamenter baseret på ABS anvendes ifølge kortlægningen i mindre grad i 3D-printning på privatbrugerniveau (afsnit 3.4). Ifølge kortlægningen angives typisk ekstruderingsstemperatur for ABS på 100-200 °C, mens dekomponeringstemperaturen angives af leverandører af filamenterne til 300 °C (bl.a. i SDS fra Innofil3D (Innofil3D ABS, ikke dateret)). Restmonomererne styren, butadien og akrylnitril kan frigives ved opvarmning under forarbejdning (Pedersen, 1999). Indholdet af restmonomerer er et resultat af, at ikke alle monomerer reagerer under polymeriseringsprocessen, når polymeren fremstilles. Indholdet af restmonomerer kan variere, men ligger for mange konventionelle plasttyper typisk i intervallet 0-2 % (Hansen et al., 2013). Ved dekomponering angiver leverandøren endvidere, at materialet kan frigive carbonmonoxid, carbondioxid, hydrogencyanid, styren, ethylbenzen og akrylnitril (bl.a. SDS fra 3D Systems (3D Systems, 2012)). Et ældre studie fra 1980 angiver også frigivelse af stofferne acrolein og formaldehyd samt uspecificerede aldehyder og syrer ved opvarmning af ABS til 300 °C, dog kun i meget lave koncentrationer (Zitting og Savolainen, 1980). Styren er ifølge undersøgelsen det stof, der afgives i højest koncentration - 11,8 ppm, mens hydrogencyanid er det stof, som findes i den laveste koncentration i undersøgelsen - 0,08 ppm (Zitting og Savolainen, 1980). Høj forekomst af styren ved termisk påvirkning af ABS samt akrylnitril i mindre grad bekræftes også af Hoff et al., som har undersøgt frigivelse fra to typer ABS ved 210 °C (Hoff et al., 1982). Graden af nedbrydning af polymeren under processering vil afhænge af mange parametre, såsom den anvendte polymer, temperatur, procestid, tilstedeværelse af ilt og indholdet af additiver (Hoff et al., 1982), hvorfor det ikke er muligt at forudsige, hvilke stoffer der reelt frigives under brug og i hvilke koncentrationer.

ABS-polymeren (CAS-nr. 9003-56-9) er selvklassificeret af industrien i henhold til CLP (ECHA, 2015a) som akut toksisk (kategori 4), som hud- og øjenirriterende (kategori 2) og som

målgangantoksisk (STOT SE kategori 3 – irritation ved indånding) af 23 ud af 77 registranter (notifiers), mens de resterende ikke giver polymeren en klassificering.

Der fokuseres i det efterfølgende på faren ved de tre monomerer; styren, 1,3-butadiene og akrylnitril.

Styren

Fysisk-kemiske egenskaber af styren

Styren (CAS-nr. 100-42-5) har følgende fysisk-kemiske egenskaber (Kjølholt et al., 2014 og RAR, 2008):

Smeltepunkt:	-31 °C
Kogepunkt:	145 °C
Damptryk:	6,67 hPa (ved 20 °C)
Log Pow:	2,96 (ved 25 °C)
Vandopløselighed:	320 mg/L (ved 20 °C)
Flammepunkt:	31 °C

Toksikologiske effekter af styren

Toksiciteten af styren er velundersøgt, og stoffet er inkluderet på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer (LOUS-listen). Styrelsen udgav derfor en kortlægning, som bl.a. omfatter gennemgang af de toksikologiske egenskaber af stoffet i 2014 (Kjølholt et al., 2014).

Hos mennesker absorberes styrendampe i betydelig grad ved indånding, mens optagelse ved hudkontakt med styrendampe ikke er signifikant. Efter indtagelse absorberes styren fuldstændigt, og stoffet og/eller dets nedbrydningsprodukter fordeles i hele kroppen med de højeste koncentrationer set i fedtvævet. Styren nedbrydes og udskilles hurtigt fra kroppen, primært via urinen, hos både mennesker og dyr (Kjølholdt et al., 2014).

Styren er moderat akut toksisk ved indånding (rotter og marsvin) og har en lav akut toksicitet ved oralt indtag og hudeksponering. Ved indånding omfatter de akutte virkninger tydelige tegn på irritation af øjne og næseslimhinder, generelle tegn på påvirkning af centralnervesystemet samt ændringer i lungerne. Styrens neurotoksiske virkning er veldokumenteret. Ligeledes er stoffets effekt på høreorganer og farvediskrimination blevet rapporteret. Toksicitet over for høreorganerne er den mest følsomme og relevante effekt af styren hos dyr ved gentagen eksponering ved indånding. Undersøgelser på mennesker tyder på, at følsomheden for udvikling af høretab kan være større hos mennesker end hos rotter (Kjølholdt et al., 2014).

Gentagen dermal eksponering for flydende styren kan forårsage hudirritation. Styrendampe kan forårsage øjenirritation samt irritation af luftvejene (nasal). Styren har intet væsentligt potentiale til at forårsage hudsensibilisering eller overfølsomhed ved indånding. (Kjølholdt et al., 2014).

I EU's risikovurderingsrapport for styren blev det konkluderet, at der ikke er tilstrækkeligt bevis for mutagen aktivitet eller kræftfremkaldende egenskaber af styren, der har relevans for mennesker (RAR, 2008). IARC har i 2002 konkluderet, at styren muligvis er kræftfremkaldende over for mennesker (kategori 2B) (WHO, 2002). Yderligere blev det konkluderet, at der ikke er bevis for, at styren udviser væsentlig hormonforstyrrende effekt på det reproduktive system (RAR, 2008), men styren er placeret i kategori 1 på EU's prioriteringsliste for hormonforstyrrende stoffer (hvor endelige kriterier dog endnu ikke er fastsat) (Kjølholdt et al., 2014).

Klassificering og acceptværdier af styren

Styren har en harmoniseret klassificering som brandfarlig (kategori 3), akut giftigt (kategori 4), hudirriterende (kategori 2) og øjenirriterende (kategori 2). Endvidere er stoffet klassificeret specifik målorgantoksisk (STOT) for høreorganer ved gentagen eksponering (kategori 1) samt reproduktionstoksisk (kategori 2).

EU's risikovurdering af styren identificerer en NOAEC (no observed adverse effect concentration) mellem 1300-2600 mg/m³ for høretab beregnet ud fra forsøg med rotter. Baseret på human-data for styrens effekt på farvediskrimination blev en NOAEC for ændringer på 216,5 mg/m³ foreslået i samme rapport. For potentielle udviklingsmæssige effekter blev en NOAEC på 650 mg/m³ foreslået. (RAR 2008).

Europæiske grænseværdier for erhvervsmæssig eksponering for styren er endnu ikke fastsat. Den danske grænseværdi for erhvervsmæssig eksponering er 25 ppm (105 mg/m³) (BEK nr. 507, 2011). WHO har opstillet en værdi for tolerabel daglig indtagelse (TDI) på 7,7 ug/kg lgv/dag (WHO, 2011). Til sammenligning benyttes en NOAEL (no observed adverse effect levels) på 150 mg/kg lgv/dag baseret på levernekrose observeret i et 2-årigt kræftstudie i mus i EU's risikovurderingsrapport (RAR, 2008).

1,3-butadiene

Fysisk-kemiske egenskaber af 1,3-butadien

1,3-butadien (CAS-nr. 106-99-0) har følgende fysisk-kemiske egenskaber (RAR, 2002):

Smeltepunkt:	-109 °C
Kogepunkt:	-4,4 til -4,9 °C
Damptryk:	240,0 kPa (ved 20 °C)
Log Pow:	1,85-2,22
Vandopløselighed:	0,5 g/l til 0,735 g/L
Flammepunkt:	-76°C til -85 °C

Toksikologiske effekter af 1,3-butadien

I EU's risikovurderingsrapport fra 2002 er de toksikologiske effekter af 1,3-butadiene gennemgået (RAR, 2002).

Eksperimenter med mus, rotter og aber demonstrerer, at butadien nemt optages via lungerne, fordeles i kroppen og nedbrydes. Der er derimod kun meget lidt information om processerne i mennesker (RAR, 2002).

Der er kun begrænsede studier af dårlig kvalitet på toksicitet ved akut eksponering af butadien (enkelt eksponering). Disse indikerer, at butadien er af lav akut toksicitet for mennesker. Den væsentligste akutte effekt af butadien er irritation, og stoffet er irriterende for øjne, næse og mund ved høje koncentrationer. Studier i dyr og mennesker indikerer, at butadien ikke er ætsende for huden eller øjnene. Endvidere findes der ingen tilgængelige data på hudirritation, og hudirritation er ikke blevet nævnt i nogen undersøgelser i mennesker efter enkelteksponering for høje koncentrationer af butadien. Der er heller ikke rapporteret om hud- eller luftvejssensibilisering forårsaget af butadien i mennesker (RAR, 2002).

Gentagen indånding af butadien er velundersøgt hos gnavere. Der er en markant forskel i toksiciteten af butadien hos rotter og mus efter gentagen eksponering. Butadien har lav toksicitet hos rotter, mens gentagen eksponering hos mus resulterer i multi-organumorer og dødsfald samt en række andre bivirkninger. Begrænsede oplysninger tyder på, at butadien også er af lav toksicitet hos flere andre dyrearter (marsvin, kanin, hund), hvilket støtter den konklusion, at mus er særligt

udsatte for butadien-inducerede effekter. Der er meget begrænsede oplysninger om de sundhedsmæssige virkninger hos mennesker af gentagen eksponering for butadien (RAR, 2002).

Butadien har vist sig at være genotoksisk for bakterieceller in vitro. Der er mangel på undersøgelser af høj kvalitet af genotoksisk potentiale af butadien i pattedyrsceller in vitro. Der er tegn på, at stoffet har genotoksisk potentiale i en række forskellige undersøgelser i mus. Beviser fra et begrænset antal studier i rotter viser imidlertid, at butadien ikke er genotoksisk for denne art. Genotoksisk potentiale af butadien hos mennesker er blevet evalueret i en række undersøgelser af udsatte arbejdstagere. Resultater fra en af disse undersøgelser er, at eksponering resulterer i en forøgelse i mutationsfrekvens, men dette understøttes ikke klart af andre undersøgelser af denne effekt. Samlet set er der således indikationer på risiko for mutagenicitet i mennesker, men data er inkonsekvente og ikke reproducerbare. På baggrund af de klare beviser for mutagenicitet i mus kan de positive fund hos mennesker ikke afvises (RAR, 2002).

Butadiens kræftfremkaldende effekt er blevet undersøgt i rotter og mus med en markant forskel i følsomhed imellem gnaverarterne. For mus er butadien et potent multiorgan-carcinogen (kræftfremkaldende stof) med effekter som tidlig fremkaldelse af tumorer og udvikling af sjældne tumortyper ved relativt lave koncentrationer og efter en forholdsvis kort udsættelse for højere koncentrationer. I forhold til menneskers sundhedsrisiko er der utilstrækkelige mekanistiske data til at udelukke muligheden for, at butadien har potentiale til at være kræftfremkaldende hos mennesker. Baseret på en række store epidemiologiske undersøgelser ses en klar sammenhæng mellem butadieneksponering og leukæmi hos mennesker, og det konkluderes på den baggrund, at butadien kan betragtes som kræftfremkaldende hos mennesker (RAR, 2002).

Der foreligger ikke tilstrækkelige fertilitetsundersøgelser til at vurdere effekten af butadien. Dog blev beviser for en negativ virkning på den mandlige fertilitet set i tre studier af musen, og data indikerer ikke specifik toksicitet i forhold til forplantningsevne. Den tilgængelige viden tyder på, at disse effekter på udviklingen er af lav betydning for menneskers sundhed (RAR, 2002).

Samlet set er de kritiske sundhedsmæssige effekter ved eksponering for butadien ifølge RAR'en mutagenicitet og carcinogenicitet (RAR, 2002).

Klassificering og acceptværdier af 1,3-butadien

1,3-butadien har en harmoniseret klassificering som en brandfarlig gas (kategori 1), mutagen (kategori 1B) og carcinogen (kategori 1A) (ECHA, 2015a).

Ifølge EU's risikovurderingsrapport anses tilgængelige data ikke for tilstrækkelige som grundlag for et estimat af dosis-respons-forholdet for den kræftfremkaldende effekt eller den mutagene effekt hos mennesker til at fastsætte tærskelværdi (RAR, 2002). For den carcinogene effekt ved inhalation angives dog i REACH-registreringen af stoffet en DMEL (Derived Minimum Effect Level) på 0,2652 mg/m³ (for kategorien 'general population') (ECHA, 2015b). Den danske grænseværdi for erhvervs-mæssig eksponering er til sammenligning sat til 10 ppm (22 mg/m³) (BEK nr. 507, 2011).

Akrylnitril

Fysisk-kemiske egenskaber af akrylnitril

Akrylnitril (CAS-nr. 107-13-1) har følgende fysisk-kemiske egenskaber (RAR, 2004):

Smeltepunkt:	- 83,55 °C
Kogepunkt:	77,3 °C
Damp tryk:	115 hPa (ved 20 °C)
Log Pow:	0,25
Vandopløselighed:	73,5 g/L (ved 20 °C)
Flammepunkt:	-5-0 °C

Toksikologiske effekter af akrylnitril:

I EU's risikovurderingsrapport fra 2004 er de toksikologiske effekter af akrylnitril gennemgået (RAR, 2004).

Akrylnitril er et flygtig stof, som hurtigt absorberes og distribueres efter optag enten ved indtagelse, hudkontakt eller indånding. For akrylnitril administreret oralt eller af andre veje udskilles stoffet primært via urinen.

Der findes kun begrænsede data vedrørende de akutte virkninger af akrylnitril i mennesker, hovedsageligt baseret på rapporter om specifikke hændelser eller ulykker. Resultaterne og omtrentlige dosisniveauer i rapporterne menes at være i overensstemmelse med oplysningerne fra dyreforsøg. De viser, at akrylnitril er toksisk ved indtag, indånding og hudkontakt og forårsager neurotoksiske virkninger (det gælder både for akrylnitril selv og for frigivelse af cyanid) (RAR, 2004).

Baseret på tilgængelige data fra dyreforsøg og begrænsede menneskelige data anses akrylnitril for at være hudirriterende og alvorligt øjenirriterende og for at have irriterende effekt på luftvejene, men anses ikke på baggrund af erfaring hos mennesker for ætsende. Hos mennesker synes irritation af hals og luftveje at have en forsinket virkning (RAR, 2004).

Data fra dyreforsøg giver klare beviser for hudsensibilisering efter udsættelse for akrylnitril og begrænset dokumentation findes også for hudsensibilisering hos mennesker efter kontakt med akrylnitril (dog kun baseret på en håndfuld indberettede tilfælde). Med hensyn til luftvejssensibilisering er der ingen tilgængelige data for hverken dyr eller mennesker (RAR, 2004).

For gentagen toksicitet tyder dokumentation fra mennesker (case-rapporter og arbejdspladsundersøgelser) på neuropatologiske effekter efter eksponering primært via indånding og fysisk kontakt med stoffet. WHO sammenfattede i 1983 resultater af flere arbejdspladsundersøgelser og fandt, at disse peger på effekter såsom nedsat hæmoglobinniveau, erythrocytantal og leukocytantal, symptomer på gastritis og colitis samt blepharconjunctivitis og en immundæmpende effekt (WHO, 1983). Andre studier citeret i RAR'en angiver effekter som hovedpine, træthed, kvalme, næseblod, søvnløshed, ændringer i leverfunktion og betændelse i stemmebånd. Human-data er dog vanskelige at anvende til etablering af en dosis-respons-sammenhæng, men mange af effekterne går igen i de tilgængelige dyreforsøg; især neurologiske effekter og irritationseffekter. Luftvejene synes at være et vigtigt målorgan efter inhalation af akrylnitril både i mennesker og i forsøgsdyr (RAR, 2004).

Akrylnitril har vist sig at være svagt mutagent i in vitro systemer, hvilket indikerer et genotoksisk potentiale. Disse resultater afspejles dog ikke i in vivo tests, hvilket tyder på, at akrylnitril eller dets aktive nedbrydningsprodukter ikke når målvævet i in vivo testene, muligvis som følge af en afgiftning af visse nedbrydningsprodukter, som ikke sker under in vitro forhold. Ikke desto mindre

har indikationer af mutagene effekter sammenholdt med enkelte positive resultater ført til den konklusion i RAR'en, at acrylonitril kan betragtes som genotoksisk eller i det mindste mutagen (RAR, 2004).

Akrylnitril er kræftfremkaldende for rotter efter enten oral administration eller via inhalation. Fælles identificerede målorganer var centralnervesystemet (hjernen og rygmarven), Zymbals kirtel, mave-tarmkanalen (tunge, mave og tyndtarm) og brystkirtel. Som et resultat af irritation ved indånding ses også betændelse og degenerative forandringer (hyperplasi og metaplasi af respiratorisk epitel) i næsen og et væsentligt øget antal rotter viste effekter i hjernen ved forhøjede eksponeringsniveauer. Men mens der ingen tvivl er om, at akrylnitril er et kræftfremkaldende stof i dyr, er virkningsmekanismen med hensyn til at fremkalde effekten stadig uklar. Overrepræsentation af kræft på flere steder blev observeret i rotter udsat for relativt lave niveauer af akrylnitril, mens arbejdere eksponeret for akrylnitril på niveauer, der forårsagede tumorer i rotter ikke har vist øget forekomst af kræfttilfælde.

For at opsummere, er risikoen for lungekræft på baggrund af eksponering for akrylnitril lille, om overhovedet eksisterende. For mindre almindelige kræftformer, såsom hjerne- og prostatakræft, kan årsagssammenhængen mellem udvikling af prostata- og hjernekræft hos arbejdere og eksponering for akrylnitril ikke helt udelukkes, men givet alle de foreliggende oplysninger, især de nyere undersøgelser, anses årsagssammenhængen for svag (RAR, 2004).

Med hensyn til reproduktionstoksicitet konkluderes det, at de eksisterende data fra dyreforsøg ikke viser nogen klar effekt af akrylnitril på frugtbarhed og dødelighed og reproduktive eller teratogene effekter ved lavere doser end ved doser, som vil påvirke forældrene akut toksisk. En NOEL (No Effect Level) på 12 ppm er etableret for føtotoksisk effekt i en undersøgelse fra 1993 (RAR, 2004).

De vigtigste potentielle sundhedsrisici for mennesker vurderet i RAR'en er akut toksicitet, irritation, hudsensibilisering, toksicitet ved gentagen dosering (herunder neurotoksicitet), carcinogenicitet og mutagenicitet.

Klassificering og acceptværdier af akrylnitril

Akrylnitril har en harmoniseret klassificering som en brandfarlig væske (kategori 2), akut giftigt ved indtag, indånding og hudkontakt (kategori 3), hudirriterende (kategori 2), hudsensibiliserende (kategori 1) og øjenskadende (kategori 1). Endvidere er stoffet klassificeret specifik målorgantoksisk (STOT) med irritation af luftveje (kategori 3), kræftfremkaldende (kategori 1B) samt giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger (kategori 2) (ECHA, 2015a).

EU's risikovurdering angiver på baggrund af inhalationsstudier omtrentlige LC₅₀ på hhv. 200 mg/m³/4 timer for hund, 300 mg/m³/4 timer for mus og 990 mg/m³/4 timer for marsvin, mens der for rotter er rapporteret værdier mellem 470 og 1.210 mg/m³/4 timer (RAR, 2004).

Meget lidt information om mennesker, der kan bidrage til at bestemme mekanismen for effekten hos mennesker, er tilgængelig. Baseret på aktuelle oplysninger anses stoffet derfor ifølge RAR'en for at være et kræftfremkaldende stof, for hvilket en tærskelværdi ikke kan identificeres pålideligt. En T₂₅⁸ på 16,1 mg/kg lgv/dag baseret på et 2-årigt rottestudie med eksponering via indånding er dog angivet i rapporten (RAR, 2004).

Den danske grænseværdi for erhvervsmæssig eksponering er 2 ppm (4 mg/m³) (BEK nr. 507, 2011).

⁸ T₂₅ er defineret som den kroniske dosis, som vil inducere tumorer i 25 % af en population efter korrektion for spontan forekomst af tumorer inden for standardlevetiden for den pågældende art. T₂₅ konceptet er defineret af Dybing et al. (1997)

4.3.3 Epoxy og akrylat

Ved 3D-printning ved anvendelse af SLA-teknikken bruges væsker indeholdende fotoreaktive stoffer, som med en UV-stråle eller laser hærdes lag for lag. Der foregår med andre ord en kemisk reaktion under printningen, hvor de fotoreaktive stoffer (monomerer) krydsbindes til en polymer (i modsætning til FDM-teknikken, hvor polymeren allerede er dannet, og materialet blot smeltes under printning). Polymeriseringen skal ske under de mest optimale betingelser, for at koncentrationen af restmonomer minimeres i den færdige plast. Restmonomerer kan som andre kemiske stoffer migrere ud af plasten over tid, hvorved forbrugeren kan eksponeres. Jo højere koncentration af monomerer i plasten, jo større potentiale er der for migration. Polymeriseringen og deraf følgende koncentration af restmonomer vil variere afhængigt af bl.a. reaktionshastigheden, reaktionstemperaturen, udviklingen i molekylvægt og viskositet samt koncentrationen af monomerer og graden af initiering. I forhold til 3D-printning vil afgørende parametre for polymeriseringen derfor inkludere sammensætningen af væsken, temperatur, printhastighed og laserintensiteten.

Væskerne til SLA-printning er ifølge kortlægningen ofte baseret på akrylater og epoxy, men en række andre typer kan også anvendes, fx indeholdende urethan.

Plast dannet i SLA-printning er af typen hærdeplast, hvilket vil sige, at plasten ikke (som termoplast) kan smeltes igen, når først den kemiske reaktion er foregået, og plasten er hærdet op. Variation af forholdet mellem monomerer i væskerne til SLA-printning (samt tilsætning af additiver) gør det muligt at tilpasse egenskaberne af polymeren til en lang række anvendelser, ofte hvor der er behov for en høj styrke eller en høj modstandsdygtighed over for varme (Goodship, 2010).

SLA-printning vurderes ifølge kortlægningen at have meget lav udbredelse blandt private på nuværende tidspunkt, men prisfald har gjort at teknikken vurderes at have potentiale til at vinde markedsandele inden for det private segment på sigt. Pga. den begrænsede udbredelse er teknikken og farevurderingen af de tilhørende materialer prioriteret lavt i denne rapport. Grundet denne prioritering er kun få datablade identificeret og gennemgået for SLA-printning. De identificerede materialer til SLA-printning er i modsætning til FDM-filamenterne flydende væsker og bærer ofte en klassificering, som stiller højere krav til håndtering før, under og efter 3D-printning samt ved bortskaffelse pga. deres farlighed.

Ifølge sikkerhedsdatablade fra leverandørerne inkluderer de toksikologiske effekter for de identificerede materialer til SLA-printning hudirritation, irritation ved indånding, sensibiliserende effekter og deraf følgende risiko for allergiske reaktioner (ved hudkontakt og/eller indånding), øjenirritation og giftig for vandlevende organismer (VisiJet, 2013 og FormLab, 2015). Uhærdet epoxy er endvidere mistænkt for at være kræftfremkaldende (Godske, 2015). Som nævnt giver teknikken mulighed for at kombinere mange forskellige kemiske enheder, og eksempler på væsker indeholdende styren (i monomerform, angivet med CAS-nummer) alene eller i kombination med akrylater er også fundet (se afsnit om styren i afsnit 4.3.2) (Bucktown Polymers, 2011a, 2011b og 2015). Databladene angiver dog typisk ikke CAS-numre på de specifikke stoffer, og information om stofferne i anden tilgængelig litteratur kan derfor ikke identificeres. På grund af farerne ved anvendelse af uhærdet epoxy stilles der fra arbejdstilsynets side krav om, at man i erhvervsmæssig sammenhæng skal have en særlig uddannelse med henblik på at kunne arbejde sundheds- og sikkerhedsmæssigt forsvarligt i forhold til sig selv og sine omgivelser (BEK nr. 292, 2001). Som privatperson behøver man derimod ikke denne uddannelse.

I modsætning til FDM-teknikken kræves for SLA typisk et efterbehandlingstrin, hvor artiklerne skal rengøres for overskydende væske (monomer) ved hjælp af aftørring med et opløsningsmiddel samt en efterhærdning i ovn for at sikre, at polymeriseringsreaktionen bliver så fuldstændig som muligt. Hvis ikke disse trin inkluderes i 3D-printningen, vil der være øget risiko for, at forbrugeren

kommer i direkte kontakt med de reaktive stoffer, som findes på overfladen af artiklen efter print, eller som findes i restkoncentrationer inde i artiklen pga. ufuldstændig polymerisering og eventuelt med tiden migrerer til overfladen.

4.3.4 Additiver i materialer til 3D-printning

Plastmaterialer består ikke kun af den rene polymer, men er i næsten alle tilfælde tilsat additiver fra producentens side for at forbedre funktionen, egenskaber ved aldring samt forarbejdningsegenskaber af materialet i forbindelse med formningsprocessen.

Det er i forbindelse med kortlægningen fundet, at flere af de gennemgåede filamenter indeholder additiver, men der er kun identificeret meget sparsom information omkring specifikke additivs kemiske identitet anvendt i materialer til 3D-printning (kemisk navn, CAS-nr. m.m.), se afsnit 3.4. Der er ud fra det gennemgåede datamateriale ikke set tydelig forskel på niveauet af additiver i hhv. ABS- og PLA-baserede filamenter.

Få additiver er opgivet i de enkelte datablade for 3D-materialer til FDM med CAS-nummer, se Tabel 3, hvoraf flere (aluminiumhydroxid, carbon black og titaniumdioxid) også er nævnt som additiver i forbindelse med mere konventionelle plastmaterialer (Hansen et al., 2013 og Hansen et al., 2014). For disse findes en selvklassifikation af industrien i henhold til CLP (ECHA, 2015a), på nær poly(DL lactide). Langt de fleste anmeldere (notifiers) angiver, at stofferne ikke er klassificeret (70-93 % af anmeldere, afhængigt af stoffet). Blandt de mindre hyppige effekter, som er medtaget i selvklassificering hos nogle anmeldere for nogle af stofferne, ses mere problematiske effekter såsom mistanke om kræftfremkaldende effekt (titaniumdioxid, limestone, siliciumdioxid og carbon black) og forskellige typer af specifik målorgantoksicitet (enkelt og/eller gentagen eksponering) (alle). Målorganet er i langt de fleste tilfælde angivet som lunge/luftveje.

Et enkelt datablad for et ABS-filament angiver, at materialet er flammehæmmende og hydrogen bromid angives som et nedbrydningsprodukt ved termisk nedbrydning (Oxford Polymers, ikke dateret). Dette tyder på, at den anvendte flammehæmmer kan være en brommeret flammehæmmer. Brommerede flammehæmmere er stoffer, som med tiden kan frigives fra polymeren, og nogle typer ophobes i miljøet og mistænkes for at være årsag til fosterskader og for at være hormonforstyrrende (MST, ikke dateret). Filamentet er et specialfilament, som ikke forventes at blive brugt i vid udstrækning på privatbrugerniveau.

TABEL 3
IDENTIFICEREDE ADDITIVER I MATERIALER TIL 3D-PRINTNING.

Stofnavn	CAS-nr.	Funktion angivet i SDS	Filamenttype
N,N'-Ethylenebis (stearamide)	110-30-5	Antistatisk, antiskum, slip- og processeringsmidler, farvestabilitet	ABS samt polyurethan*
Poly (DL Lactide)	51063-13-9	Antioxidant	ABS
Aluminiumhydroxid**	21645-51-2	Farve	Polyurethan*
Carbon Black***	1333-86-4	Farve	Polyurethan*
Limestone	1317-65-3	Farve	Polyurethan*
Siliciumdioxid	7631-86-9	Farve	Polyurethan*
Titaniumdioxid	13463-67-7	Farve	Polyurethan*

*Materialet angives i databladet som en termoplast og anvendes ifølge information fundet i kortlægningen som specialfilament til FDM-printning.

**Angives som flammehæmmer i Hansen et al., 2014.

***Angives som stabilisator i Hansen et al., 2013

Generelt peger informationerne på, at de anvendte additiver falder inden for kategorier og stoffer, som også anvendes til mere traditionel brug af polymererne (farver, antioxidanter, antistatiske midler, antiskummidler). Nogle additiver kan have flere funktioner, fx carbon black der opgives som både farve- og UV-stabilisator. Det anses derfor for sandsynligt, at de additiver, som anvendes til materialer til 3D-print, omfatter additiver, som allerede er kendte i industrien og at de identificere additiver i hhv. ABS- og polyurethanfilamenter (Tabel 3) også kan finde anvendelse i andre plasttyper inden for 3D-printning.

Det skal dog forventes, at sammensætningen af plastmaterialerne til 3D-printning er optimeret til netop dette formål, hvorfor fx de tilsatte koncentrationer af additiverne sandsynligvis vil variere i forhold til plastmaterialer til mere konventionelle processer såsom sprøjtetøbning. De enkelte additiver vil ikke blive gennemgået i detaljer her, men der henvises til tidligere omfattende udgivelser omkring problematiske additiver i plast, såsom Miljøstyrelsens ”*Problematisk kemiske stoffer i plast*” (Hansen et al., 2014) samt det norske Klima og Forureningsdirektorats ”*Hazardous substances in plastic materials*” (Hansen et al., 2013). Disse rapporter beskriver additiver identificeret til anvendelse i ABS, mens additiver til PLA ikke er nævnt specifikt.

I forhold til brug af 3D-printere hos private er det vigtigt at påpege, at additiver til plast i næsten alle tilfælde ikke er kemisk bundet til plastpolymeren (Hansen et al., 2013). Additiverne er således kun fysisk bundet til polymeren og kan i et vist omfang forventes at migrere (vandre) i og ud af materialerne. Det vil dog, som det også gør for plastartikler fremstillet ved andre fremstillingsteknikker, afhænge af en lang række parametre. Fx omtaler Hansen et al. (2014) carbon black og titaniumdioxid (som pigmenter) samt aluminiumhydroxid (som flammehæmmer) som stoffer, der kan anses for at have meget begrænset evne til at migrere pga. af deres kemiske egenskaber. Parametre, som er afgørende for migration, omfatter, men er ikke begrænset til: stoffets molekylvægt, kogepunkt, temperatur, opløseligheden i polymeren, koncentrationen af stoffet i materialet, polymerens tæthed/struktur samt hvilket medie, materialet er i kontakt med. Det er som udgangspunkt de samme parametre, som er afgørende for additivs migration i plast uanset fremstillingsteknik. Små molekyler (som additiver oftest er) vil lettere migrere end større molekyler og en højere temperatur i materialet vil ligeledes øge stoffers bevægelighed og derfor tendens til at migrere. Normalt vil man som forbruger først komme i kontakt med plastartiklerne efter fremstilling og afkøling, mens man ved 3D-printning i hjemmet kan blive udsat for filamenterne ved temperaturer, som er markant højere og afhængig af printerhastigheder også over en længere periode. I forhold til andre industrielle fremstillingsprocesser kan der være forskelle i såvel processtemperaturer som den nødvendige koncentration af additiver. Der vil også være forskelligt behov for additiver på baggrund af de primære polymerers egenskaber, og materialerne til 3D-printning er designet til at fungere optimalt i processen (fx have den rigtige viskositet under processen og give de ønskede egenskaber i den færdige artikel). Fx tilsættes ABS ofte en UV-stabilisator (eller carbon black) pga. dens lave stabilitet over for sollys, mens PLA fx kan tilsættes forskellige fyldstoffer med henblik på at øge styrken af materialet. Egenskaberne af polymeren vil også være afgørende. Her vil polymerens glasovergangstemperatur (T_g , den temperatur, hvor platen bliver stiv og glasagtig) bl.a. spille en rolle. Hvis plastens glasovergangstemperatur overskrides, øges mobiliteten af de enkelte polymerkæder og migration af stoffer i materialet sker generelt hurtigere. T_g for PLA og ABS er hhv. 55-60 °C og 10-120 °C, men kan påvirkes markant af tilsatte additiver.

Hvilken type og hvilken koncentration af additiver, der kan forventes anvendt til materialer til 3D-print, samt de tilsatte additivs evne til migrere er med andre ord meget komplekst at vurdere.

4.3.5 Sammenholdning af PLA og ABS med produkter anvendt til SLA-printning

Der er taget udgangspunkt i de anvendte monomerer og i enkelte dekomponeringsprodukter identificeret i datablade eller videnskabelige kilder gennemgået i forbindelse med farevurderingen. I de foregående afsnit er kendte effekter af monomererne for hhv. PLA og ABS gennemgået i detaljer. Sammenholdes farerne ved de enkelte monomerer anvendt i PLA og ABS anses PLA som det mindst farlige alternativ, da de anvendte monomerer i ABS har langt mere problematiske effekter end monomererne til PLA (se Tabel 4).

For PLA er monomeren mælkesyre hudirriterende og øjenskadende, mens de tre monomerer af ABS tilsammen dækker en lang række uønskede toksikologiske effekter, som akut giftig, brandfarlig, specifik målorgantoksisk, reproduktionstoksisk, mutagen, kræftfremkaldende, hudsensibiliserende, mistænkt for hormonforstyrrende effekt samt giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger. Der er dog som nævnt ikke fundet meget konkret information om den reelle tilstedeværelse af de enkelte stoffer under 3D-printning (frigivelse af stofferne fx ved emission eller migration), men en risiko for, at polymeren nedbryder ved høje temperaturer, kan ikke afvises - særligt hvis retningslinjer fra leverandørerne omkring procestemperaturerne overskrides. Temperaturen er en af de parametre, som forbrugeren selv kan justere under 3D-printning for at optimere processen. Forhøjede temperaturer i forhold til anbefalingerne kan medføre øget nedbrydning under processen, hvilket muligvis kan give utilsigtet frigivelse af kemiske stoffer. Tilsatte additiver, som har en stabiliserende funktion (fx antioxidant) kan dog modvirke denne nedbrydning og derved mindske risikoen for eksponering.

Til sammenligning forventes en potentiel stigning i anvendelsen af SLA-teknikken på det private marked at medføre en introduktion af flydende væsker til 3D-printning hos forbrugeren. Væskerne vil indeholde fotoreaktive monomerer, fx baseret på akrylater eller epoxider. Disse produkter indeholder i modsætning til PLA og ABS, som langt hen af vejen anses for inerte polymerer under hele processen, reaktive stoffer, som er designet til at reagere under 3D-printning og danne en polymer. De produkter, der er identificeret, bærer ofte en klassificering og stiller krav til håndtering og til bortskaffelse pga. deres farlighed. Krav, som man som en lille virksomhed eller almindelig forbruger kan have svært ved at leve op til.

Toksikologiske effekter for materialer til SLA-print inkluderer typisk farer som hudirritation, irritation ved indånding, sensibiliserende effekter og deraf følgende risiko for allergiske reaktioner (ved hudkontakt og/eller indånding), øjenirritation og giftig for vandlevende organismer (VisiJet, 2013 og FormLab, 2015). Uhærdet epoxy er endvidere mistænkt for at være kræftfremkaldende (Godske, 2015). Databladene angiver typisk ikke CAS-numre på specifikke stoffer, og informationerne givet på de enkelte datablade kan derfor ikke sammenholdes med anden tilgængelig information om stofferne. På grund af farerne ved anvendelse af uhærdet epoxy er det i erhvervs-mæssige sammenhæng lovpligtigt med en særlig uddannelse (BEK nr. 292, 2001), hvorimod privatpersoner ikke behøver dette.

FDM- og SLA-teknikken adskiller sig også i behovet for efterbehandling af de fremstillede artikler, hvor overfladen af artiklerne fremstillet med SLA bør afrensnes for at fjerne overskydende reaktive stoffer, og artiklen bør efterhærdes for at sikre den mest fuldstændige polymerisering og lavest mulig restmonomerkoncentration. Manglende efterbehandling af SLA printede artikler vil med andre ord øge faren ved håndtering af artiklerne ved brug, mens efterbehandling af FDM-printede artikler vil øge forbrugernes eksponering for skadelige solventer.

Kortlægningen viste, at den typiske placering af 3D-printere i hjemmet er hjemmekontoret eller mandeværelset, hvilket forventes at være rum af mindre størrelse og måske med en lav udluftningsfrekvens. Det kan fx skyldes, at sådanne rum ofte ikke er centrale rum i boligen forstærket af en lav opmærksomhed på at få luftet ud under og efter brug af rummet. En eventuel afdampning af stoffer under 3D-printning kan således lede til høje koncentrationer i indeluften,

hvis ikke forbrugeren er særlig opmærksom, hvilket vil have konsekvens for risikoen ved eksponering for eventuelle toksiske, afdampede stoffer under printning.

TABEL 4
OPSUMMERING AF EFFEKTER AF MONOMERER OG GRUNDMATERIALETS MULIGE DEKOMPONERINGSPRODUKTER.

Grundmateriale	Monomerer	Effekter	Dekomponeringsprodukter*
PLA (FDM)	Mælkesyre	Lav akut oral og inhalatorisk toksicitet (rotte) og lav dermal toksicitet (kanin)	Aldehyder Carbonmonoxid Carbondioxid
ABS (FDM)	Styren	Moderat akut inhalatorisk toksicitet (rotter og marsvin) og lav akut oral og dermal toksicitet. Muligvis er kræftfremkaldende over for mennesker (kategori 2B)	Styren Butadien Akrylnitril Carbonmonoxid
	Butadien	Mutagenicitet og carcinogenicitet. Irriterende for øjne, næse og mund ved høje koncentrationer.	Carbondioxid Hydrogencyanid Ethylbenzen
	Akrylnitril	Akut toksicitet, irritation, hudsensibilisering, toksicitet ved gentagen dosering (herunder neurotoksicitet), carcinogenicitet og mutagenicitet.	Acrolein Formaldehyd Aldehyder Syre
Epoxy og akrylat	Ikke opgivet	Hudirritation, irritation ved indånding, øjenirritation og giftig for vandlevende organismer. Uhærdet epoxy er endvidere mistænkt for at være kræftfremkaldende	

* I tabellen er dekomponeringsprodukterne fra studierne anført i afsnit 1.3.2 ikke medtaget.

4.4 Efterbehandling med opløsningsmidler

Konklusionen på kortlægningen er, at de adspurgte forhandlere er meget tilbageholdende med hensyn til at anbefale og vejlede i forhold til efterbehandling af printede artikler. Det vurderes, at efterbehandling med solventer ikke er udbredt hos private, men en række facebooksider samt youtubevideer giver eksempler på mulige efterbehandlingsmetoder (fx med acetone på Youtube, 2013 og Youtube, 2014). Enkelte eksempler omfatter opvarmning af solventerne for at opnå solventdampe med henblik på at opnå den bedste effekt (oftest acetone). Fire solventer er identificeret under kortlægningen til efterbehandling af hhv. FDM- og SLA-printede artikler, og disse egenskaber samt klassificering gennemgås i det følgende.

Acetone (FDM)

Acetone (CAS-nr. 67-64-1) har følgende fysisk-kemiske egenskaber:

Smeltepunkt: - 94,6 °C
Kogepunkt: 56,1 °C
Damptryk: 182 mm Hg (ved 20 °C)

Log Pow:	-0,24
Vandopløselighed:	100 % (ved 20 °C)
Flammepunkt:	-9°C

Acetone har en harmoniseret klassificering som brændbar væske (kategori 2), øjenirriterende (kategori 2) og specifik målorgantoksisk (kategori 3 – kan forårsage sløvhed eller svimmelhed). Den danske grænseværdi for erhvervmæssig eksponering er 250 ppm (600 mg/m³) (BEK nr. 507, 2011). Vejledende grænseværdier i EU-kommissionens direktiv 2000/39 for erhvervmæssig eksponering er 500 ppm (1210 mg/m³) over en 8 timers periode (EU-kommissionen, 2000).

THF (FDM)

THF (CAS-nr. 109-99-9) har følgende fysisk-kemiske egenskaber (ECHA, 2015b):

Smeltepunkt:	-108.44 °C
Kogepunkt:	65 °C
Damptryk:	17 kPa (ved 20 °C)
Log Pow:	0,45 (ved 25 °C)
Vandopløselighed:	100 %
Flammepunkt:	-21,2 °C

THF har en harmoniseret klassificering som en brændbar væske (kategori 2), øjenirriterende (kategori 2 i koncentration $\geq 25\%$), specifik målorgantoksisk (kategori 3 – irritation af luftvejene ved koncentration $\geq 25\%$) og kræftfremkaldende (kategori 2). Den danske grænseværdi for erhvervmæssig eksponering er 50 ppm (150 mg/m³), og det angives i bekendtgørelsen, at stoffet kan optages gennem huden (BEK nr. 507, 2011). Vejledende grænseværdier i EU-kommissionens direktiv 2000/39/EF for erhvervmæssig eksponering er 50 ppm (150 mg/m³) over en 8 timers periode samt 100 ppm (300 mg/m³) for kortvarig eksponering (EU-kommissionen, 2000).

Isopropanol (SLA)

Isopropanol (CAS-nr. 67-63-0) har følgende fysisk-kemiske egenskaber (ECHA, 2015b):

Smeltepunkt:	-89,5 °C
Kogepunkt:	82,3 °C (ved 1013 hPa)
Damptryk:	60,2 hPa (ved 25 °C)
Log Pow:	0,05 (ved 25 °C)
Vandopløselighed:	100 %
Flammepunkt:	12 °C

Isopropanol har en harmoniseret klassificering som en brændbar væske (kategori 2), øjenirriterende (kategori 2) og specifik målorgantoksisk (kategori 3 – kan forårsage sløvhed eller svimmelhed). Den danske grænseværdi for erhvervmæssig eksponering er 200 ppm (490 mg/m³) (BEK nr. 507, 2011).

Tripropylen glycol methyl ether (SLA)

Tripropylen glycol methyl ether (eller [2-(2-methoxymethylethoxy)methylethoxy]propanol, CAS-nr. 25498-49-1) har følgende fysisk-kemiske egenskaber (ECHA, 2015b):

Smeltepunkt:	-77,8 °C (ved 101,3 kPa)
Kogepunkt:	242,8 °C (ved 760 mm Hg)
Damptryk:	1 mm Hg (ved 76 °C)
Log Pow:	0,309 (ved 20 °C)
Vandopløselighed:	100 %
Flammepunkt:	123,1 °C (ved 977,7 mBar)

Tripropylen glycol methyl ether har en selvklassificering i henhold til CLP, hvor langt hoveddelen af anmelderne (notifiers) ikke angiver nogen klassificering af stoffet, mens få (18 ud af 1583) angiver stoffet som øjenirriterende (kategori 2).

4.4.1 Sammenligning af opløsningsmidler brugt til FDM og SLA

Med undtagelse af tripropylen glycol methyl ether har de identificerede solventer til efterbehandling en harmoniseret klassificering i henhold til CLP, og der findes en grænseværdi for erhvervsmæssig anvendelse i Danmark. Information om begrundelse for valg af solventer til efterbehandling er ikke identificeret i forbindelse med kortlægningen, men solventerne vælges sandsynligvis efter behov og funktion til de enkelte printede artikler.

Klassifikationen af solventerne betyder, at en eksponering af den private forbruger kan resultere i øjenirritation, sløvhed eller svimmelhed, irritation af luftvejene og risiko for kræft (mistanke) afhængigt af valg af solvent, og der bør tages særlige forholdsregler omkring personlige værnemidler og udluftning. Det høje damptryk for acetone og tetrahydrofuran indikerer, at disse kan forventes at fordampe i højere grad end isopropanol og tripropylen glycol methyl ether. Flammepunkterne for tre ud af fire solventer ligger under stuetemperatur, hvorfor brandfare ved antænding også må overvejes hos forbrugeren. Dette er særligt kritisk, hvis man, som nogle vejledninger på de sociale medier tyder på, som forbruger anvender solventerne ved forhøjet temperatur, da dette vil medføre højere fordampning af solventerne og derved større eksponering og risiko (Youtube, 2013 og Youtube, 2014).

Bortskaffelse af solventerne efter brug skal endvidere ske i henhold til den danske bekendtgørelse om affald (BEK nr. 1309, 2012), hvor acetone, THF og isopropanol på baggrund af deres klassificering anses som farligt affald.

4.5 Frigivelse af partikler ved 3D-printning

Det er velkendt, at produktion, anvendelse og bearbejdning af materialer i de fleste tilfælde medfører risici for partikeleksponering. Sygdomme som astma, kronisk obstruktiv lungesygdom og lungekræft er lungesygdomme, som mennesker har øget risiko for at udvikle, når de indånder partikelholdig luft (Kristensen et al., 2010).

I FDM-printere opvarmes termoplastiske polymerer, hvorefter de ekstruderes og deponeres på en overflade. Denne proces har vist sig at resultere i signifikant frigivelse af ultrafine partikler (Stephens et al., 2013). I et studie fra 2013, hvor der er målt på udvikling af partikler i nærheden af printere under normal 3D-printning i et 45 m³ kontormiljø, estimeres frigivelsen af ultrafine partikler (partikler < 100 nm) fra en 3D-printer, som anvender PLA, til 2,0 x 10¹⁰ partikler/min, mens frigivelse fra samme type printer, som anvender ABS, estimeres til 1,9 x 10¹¹ partikler/min (Stephens et al., 2013). Studiet viser altså generelt høj frigivelse for begge typer filamenter, og målingerne viser endvidere, at der for begge typer af filamenter ikke udvikles partikler > 116 nm. Udstyret anvendt i studiet udført af Stephens et al. (2013) skelner ud fra informationerne angivet under metodeafsnittet ikke mellem faste partikler og aerosoler, dvs. de målte antal og rater kan også omfatte eventuelle semiflygtige forbindelser frigivet under printningen.

Stephens et al. peger på, at sammenligning af partikelmålinger besværliggøres af forskelle i de anvendte metoder, men at partikeludvikling i samme størrelsesorden er målt i et tidligere studie af stegning/grill af fødevarer under kontrollerede betingelser (Buonanno et al., 2009). Partikelfrigivelse fra tre laserprintere (to monokrom og en farveprinter) blev til sammenligning målt i et emissionskammer (1 m³) under kontrollerede forhold. Test af printerne viste frigivelse af signifikante mængder af ultrafine partikler under udskrivning. De maksimale partikelkoncentrationer var fra 53-202 x 10⁴ cm⁻³ med en gennemsnitlig diameter af partiklerne inden for det ultrafine partikelområde (32-79 nm). Emissionsrater blev bestemt til 7,0-41,1 x 10⁸

partikler/sekund (svarende til $0,4-2,5 \times 10^{11}$ partikler/min) (Koivisto et al., 2010), hvilket kan anses for sammenligneligt med frigivelsesraten for 3D-printere.

De målte partikelstørrelser på partiklerne frigivet fra 3D-printere falder sandsynligvis helt eller delvist inden for definitionen nanopartikler. Forskningsresultater har de senere år givet anledning til mistanke og debat om mulige sundhedsrisici relateret til eksponering for nanopartikler, hvor luftvejene anses for at være den største eksponeringsvej. Mistanken går på, at nanopartiklernes størrelse og specielle fysisk-kemiske egenskaber, som netop gør dem unikke til en række formål, også kan forårsage sundhedsskadelige effekter. Det er endnu uklart, hvilke nanopartikler der er sundhedsskadelige for mennesker, men visse arbejdsmiljø- og sundhedsvidenskabelige studier indikerer, at eksponering for visse nanopartikler (bl.a. carbon nanorør) kan have alvorlige sundhedseffekter. Disse kan dels være effekter i lungerne og dels i resten af kroppen ved spredning fra lungerne. Nanopartiklers størrelse gør, at de kan trænge helt ned i de fineste dele af lungerne (alveolerne) i langt større omfang end de større partikler. Dyreforsøg har endvidere vist, at nanopartikler kan optages i blodbanen og herfra føres videre til celler, organer og nervesystemet (Kristensen et al., 2010).

Nanopartiklernes størrelse betyder også, at de er usynlige for det blotte øje, hvilket medfører, at selv en eksponering for millioner af partikler ikke er synlig for den eksponerede. Luftbårne frie nanopartikler er mere mobile og spredes hurtigere end andre større, luftbårne molekyler. Endvidere kan nanopartikler i luften binde sig til hinanden og til andre støvpartikler, hvilket betyder, at en del af de luftbårne nanopartikler kan vedhæftes til almindeligt synligt støv og spredes sammen med det (Kristensen et al., 2010). I relation til anvendelse af 3D-printning hos den private forbruger vil forbrugeren altså potentielt kunne eksponeres via flere veje; indledningsvist for nanopartiklerne under printning af 3D-artiklerne og senere for større partikler indeholdende nanopartikler.

Grundet den typiske placering af 3D-printere i et hjemmekontor eller mandeværelse, som forventes at være rum af mindre størrelse (og måske med en lav udluftningsfrekvens), vil genererede partikler blive spredt i et mindre volumen end ved anvendelse i et større kontormiljø, som beskrevet i Stephens et al., og sandsynligvis lede til højere koncentrationer i indeluften og deraf følgende højere eksponering af forbrugeren. Den kemiske komposition af partiklerne forventes også at have betydning for de toksikologiske effekter ved eksponering, hvilket ikke er undersøgt nærmere i studier af partikelfrigivelse (fx Stephens et al., 2013 og Buonanno et al., 2009).

4.5.1 Supplerende data vedr. kemisk komposition af partikler

Som anført i afsnit 1.3.2, er der umiddelbart efter afslutningen af projektet, offentliggjort to studier hvori den kemiske komposition af partikler fra FDM 3D-printere karakteriseres. Således viser det ene studie, at styren udgør 50 % af de frigivne partikler (TVOC) ved printning med ABS, mens methyl methacrylat udgør 37 % af frigivne partikler ved printning med PLA (Steinle, 2015). Studierne viser også forhøjede koncentrationer af flere PAH'er (fluoranthene og pyren), metaller (jern (Fe) og zink (Zn)), aldehyder (formaldehyd, acetaldehyd og isovaleraldehyd), ftalater (DEP, DBP og DEHP) og VOC'er som toluen og ethylbenzene (Steinle et al., 2015 og Kim et al., 2015).

4.6 Migration af stoffer i forbindelse med 3D-printning

Migration og deraf følgende eksponering af forbrugeren i forbindelse med udbredelsen af 3D-printning i private hjem kan overordnet betragtes ud fra to indgangsvinkler: den migration, der er relateret til introduktionen af en ny teknologi i hjemmet, og den migration, der er relateret til de 3D-printede artikler. I nedenstående afsnit er de to indgangsvinkler nærmere belyst.

4.6.1 Migration relateret til printerprocessen

Anvendelse af PLA og ABS til 3D-printning med FDM-teknikken ude hos forbrugeren medfører en anden eksponering end anvendelse af færdigproducerede forbrugerartikler af de samme materialer. Det skyldes de betingelser, som materialerne udsættes for under 3D-printprocessen, som opvarmning, der kan medføre frigivelse af stoffer.

Migration under printning af kemiske stoffer, som allerede er til stede i materialerne ved fremstilling af filamentet til FDM-printning, vil afhænge af mange procesparametre, bl.a. printhastigheden, overfladearealet, tykkelsen af materialet, temperaturen på den flydende polymer, temperaturen på platformen og afkølingshastigheden af materialet i printerens. I forhold til forbrugerartikler, som oftest håndteres ved stuetemperatur, forventes migrationen at være højere under 3D-printning bl.a. pga. en højere temperatur af materialet over en længere periode. Herved er der risiko for, at man som forbruger udsættes for højere niveauer af migrerede stoffer end ved håndtering af færdige artikler.

Dannelse af kemiske stoffer (nedbrydningsprodukter) under FDM-printning er en kompleks proces, som også vil afhænge af de variable procesparametre i 3D-printning, bl.a. printhastigheden, overfladearealet, tykkelsen af materialet, temperaturen på den flydende polymer, temperaturen på platformen og afkølingshastigheden af materialet i printerens. Fx kan behandling af materialerne ved høj temperatur over længere tid potentielt føre til en nedbrydning af materialerne, særligt hvis leverandørens anbefalinger overskrides. Dette kan potentielt medføre dannelsen af nye kemiske stoffer, som enten under 3D-printning eller under anvendelsen af den færdige artikel kan migrere i materialet. Herved er der risiko for, at man som forbruger udsættes for enten højere niveauer af migrerede stoffer og/eller udsættes for andre typer af kemiske stoffer, som dannes under 3D-processen, når man bruger den færdige artikel. Sammenlignet med andre industrielle fremstillingsteknikker som fx sprøjtestøbning eller termoformning anses de anbefalede procesparametre, bl.a. temperaturerne til 3D-printning, dog ikke som høje⁹. Alligevel er det ikke muligt at vurdere, hvorvidt 3D-printprocessen kan forventes at medføre en øget nedbrydning (eller dannelse af andre stoffer) sammenlignet med andre industrielle teknikker, da nedbrydning i høj grad vil afhænge af, præcis hvilken teknik der anvendes, hvilken komposition materialet har, hvilket design artiklen har osv.

4.6.2 Migration af stoffer fra 3D-printede forbrugerartikler

Migration af kemiske stoffer i polymere materialer, som fx 3D-printede artikler, er en diffusionsproces og er afhængig af parametre som tid, temperatur, materialetykkelse og koncentration af stoffet i materialet (Watson, 2001). Mange andre faktorer er også medbestemmende for migrationspotentialer og migrationshastighed; for eksempel fordelingen af stoffet i materialet, fysisk-kemiske egenskaber af stoffet (såsom molekylvægt, kogepunkt, damptryk og opløselighed i polymeren), polymerens egenskaber (såsom krystallinitet) samt egenskaber af det medie, som materialet er i kontakt med (såsom pH, temperatur, hydrofobicitet, vandindhold). Det er generelt en meget kompleks proces, som er svær at vurdere teoretisk pga. de mange parametres indvirkning. Specifikke migrationsdata fundet i litteraturen for PLA og ABS gennemgås i det efterfølgende og viser, at migration af monomererne finder sted i en vis udstrækning. Da viden om additiver er begrænset i forhold til 3D-materialer, er migration af specifikke additiver ikke gennemgået her, men generel information samt information om udvalgte stoffer kan findes i to nyere rapporter om emnet (Hansen et al., 2013; Hansen et al., 2014).

Koncentrationen af et stof i materialet, som vil være afgørende for migrationen og eksponering af forbrugeren, vil som tidligere nævnt være påvirket af bl.a. procesparametre under 3D-printningen (forhøjet temperatur, tid etc.), håndtering af materialerne (fx for højt vandindhold af PLA ved forkert opbevaring), højt indhold af restmonomerer pga. for kort proces tid og/eller forkert

⁹ Nils H. Nilsson, Teknologisk Institut.

efterbehandling af en SLA-baseret artikel. Som udgangspunkt vil additivernes migration være sammenlignelig med migrationen i plastartikler fremstillet ved andre fremstillingsmetoder og afhænge af de samme parametre. Men sammensætningen af plastmaterialet, såsom den nødvendige koncentration af et bestemt additiv, kan være markant anderledes for en PLA, der anvendes til 3D-print, end for en PLA anvendt til sprøjttestøbning. Generelt vil migrationen ved stuetemperatur dog være markant lavere end ved de høje procestemperaturer anvendt under selve printerprocessen.

4.6.3 FDM – migration fra PLA

PLA-baserede materialer anvendes til en række formål, heriblandt til fødevarekontakt. Ifølge et studie af PLA fra 1995 omfatter migrationsstoffer fra PLA mælkesyre, lineære dimere af mælkesyre, andre små oligomerer af PLA (trimer etc.) og lactid (den cykliske dimer af mælkesyre, som anvendes til at fremstille polymeren) (Conn et al., 1995). Conn et al. anser migrationen af mælkesyren for særlig interessant i forhold til vurdering af sikkerheden af PLA i kontakt med fødevarer, da de øvrige stoffer i sidste ende forventes at hydrolysere til mælkesyre. Studiet peger på begrænset migration af mælkesyre selv ved længerevarende kontakt ved forhøjet temperatur (15 dage ved 43°C) (Conn et al., 1995). PLA er dog ikke termostabilt og vil nedbryde ved opvarmning (Jamshidian et al., 2010). Dvs. at den valgte procestemperatur vil være afgørende for den nedbrydning, der sker under selve 3D-printerprocessen og det deraf følgende indhold af frie monomerer i den printede artikel. PLA er endvidere vandsugende og kan nedbrydes via hydrolyse (Jamshidian et al., 2010), hvorfor vandindholdet i det anvendte filament også kan have betydning for indholdet af frie monomerer i den printede artikel. Anvendelsen af PLA er begrænset af fx lav glastransitionstemperatur, lav termisk stabilitet og lav styrke (Harada et al., 2007). PLA tilsættes derfor, ligesom andre plasttyper, ofte additiver for at opnå forbedrede egenskaber, hvorfor eksponeringen i høj grad vil afhænge af valget af additiver i kombination med PLA. Her er flere studier nødvendige for at vurdere migrationen fra forskellige blandinger med PLA.

4.6.4 FDM – migration fra ABS

Der findes en rækkes studier, som undersøger indhold og migration af de tre monomerer i ABS til forskellige medier, særligt i fødevarerelevante medier pga. polymerens anvendelse som fødevarekontaktmateriale.

For akrylnitril angiver EU's risikovurderingsrapport, at restkoncentrationen af akrylnitril i ABS målt i beholdere til margarine er stærkt reduceret fra et maksimalt indhold på 138 mg/kg i 1975 til et maksimalt indhold på 10 mg/kg i 1980 (baseret på et engelsk studie) (RAR, 2004). Migrationen til fødevarerelevante medier er undersøgt af bl.a. Page og Charbonneau et al. (1983), som har påvist indhold af akrylnitril i koncentrationsintervallet 8,4 - 31,1 mg/kg i forskellige fødevarer (ost, honning, smør og jordnøddesmør) pakket i ABS. Indholdet af akrylnitril i selve beholderen (restkoncentrationen) blev bestemt til hhv. 33-99,2 mg/kg (for beholderen) og 26-141 mg/kg (for låget). Gilbert og Shepherd (1981) viste tilsvarende, at ABS-emballage med en akrylnitrilrestkoncentration på 1,5 til 10 ppm resulterede i en koncentration i margarine opbevaret i beholderne på < 0,01 til 0,04 ppm (Gilbert og Shepherd, 1981). Baseret på mængden af resterende akrylnitril til stede i produkterne og den faktiske koncentration af monomer, der kan frigives fra materialet og derved eksponere forbrugeren, vurderes det i EU's risikovurderingsrapport, at risikoen for eksponering via den orale eller dermale eksponeringsvej er meget lav (RAR, 2004).

En maksimal restkoncentration af 1,3-butadien angives i EU's risikovurderingsrapport på stoffet til 6.600 µg/kg (RAR, 2002). Undersøgelser gennemgået i rapporten viser, at på trods af tilstedeværelsen af frit 1,3-butadien i polymeren er der generelt lav eller ingen migration til fødevarer. For eksempel har Startin og Gilbert (1984) undersøgt ABS anvendt til beholdere til margarine. Beholderne er testet for restkoncentration af 1,3-butadien, hvor niveauet varierede fra < 5 til 310 µg/kg i beholderen, mens analyse af margarinen ikke viste detekterbare niveauer af 1,3-butadiene (ved en detektionsgrænse på 0,2 µg/kg) (Startin og Gilbert, 1984).

For styren angiver EU's risikovurderingsrapport en restkoncentration i ABS anvendt til fødevareremballage i intervallet 200-1000 mg/kg. Foreningen af plastikproducenter i Europa (APME) mener dog, at de fleste polymerer nu er fremstillet med en restkoncentration i intervallet 300-600 mg/kg, hvor det mest typiske niveau er ca. 400 mg/kg. Målinger af stoffet i fødevarer viser, at migration af monomeren fra plast til fødevarer kan forekomme. Rapporten bemærker dog, at det ikke altid er let at bestemme kilden til styren i fødevarer, da styren kan forekomme naturligt i fødevarer, som ikke er forurenede ved kontakt til en plastbeholder. Analyse af plastbeholdere viste niveauer af monomer på 16 til 1300 mg/kg med størstedelen af beholdere (73 %) i intervallet 100-500 mg/kg. Analyse af fødevarer viste niveauer af monomer i intervallet < 1 µg/kg til 200 µg/kg med størstedelen af fødevarer (77 %) med et indhold under 10 µg/kg (Gilbert og Startin, 1983). MAFF, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, UK, (1983) har overvåget indholdet af styren i fødevarer i Storbritannien i 1981 og set koncentrationer i intervallet 10 til 26 µg/kg i mejeriprodukter (i yoghurt, dessertprodukter, blød ost, fløde og margariner). Lavere niveauer blev set i coleslaw, fersk kød, kandiseret frugt, fisk, jordbær og take-out. Niveauer i fødevarer varierede i intervallet 197-718 µg/kg. Risikovurderingsrapporten konkluderer på baggrund af migrationsdata, at restkoncentrationer af styren kan migrere fra ABS, og at højere koncentrationer findes i fødevarer, der indeholder højere niveauer af fedt (RAR, 2008).

I modsætning til data omkring migration til fødevarerelevante medier er der mangel på data for emissionsrater af restmonomer fra forskellige polymermaterialer og derfor meget lidt information om sammenhængen imellem bestemte plastprodukter og specifikke stoffers emission (RAR, 2008).

4.6.5 SLA – migration fra akrylatbaserede produkter

For akrylatbaserede polymerprodukter (SLA), hvor der kan være en risiko for eksponering pga. migration af restmonomerer, vurderer Pemberton og Lohmann (2014) risikoen for forbrugeren lav. Vurderingen tager udgangspunkt i migrationsstudier foretaget på akrylbaserede artikler fremstillet ved mere konventionelle teknikker (ikke 3D-printede artikler), hvor et forbrugereksponeringsniveau på 0,15 µg/cm² er fastsat som worst case (Pemberton og Lohmann, 2014). Kilden angiver dog, at forskellige fremstillingsteknikker resulterer i varierende restmonomerkoncentrationer, og det forventes derfor at være af afgørende betydning for eksponering fra 3D-printede SLA-artikler, at processen er foregået under optimale betingelser med hensyn til at opnå så fuldstændig en polymerisation som muligt (se afsnit 4.3.3). Risikoen for et højere restmonomerindhold er, ligesom for de øvrige polymertyper, således højere, hvis printningen ikke foretages efter producenternes anbefalinger.

4.6.6 Eksponering i relation til de identificerede 3D-printede artikler

Eksponering af forbrugeren for stoffer under brug af 3D-printede artikler vil afhænge af, om eksponeringsvejen og migrationen. Eksponeringen vil herudover afhænge af parametre som kontaktarealet til huden, varigheden af eksponeringen, hyppighed af eksponeringen, mængden af produkt, der kommer i kontakt eller indtages, individ og aldersspecifikke variable (fx alder, vægt, køn) samt optag af stoffet.

Prototyper, hobbyartikler og husholdningsartikler er blandt de hyppige kategorier af 3D-printede artikler ifølge kortlægningen (se afsnit 2.2). Disse overordnede kategorier må forventes at dække meget bredt i forhold til anvendelse af artiklerne hos den endelige slutbruger. Husholdningsartikler kan ud fra eksempler fundet hos Thingiverse under kortlægningen dække over artikler såsom juicepressere, kopper og madopbevaring. Sådanne artikler kan således forventes anvendt til fødevarerkontakt, hvilket stiller særlige krav til migration fra materialerne (Forordning nr. 10/2011). Ligeledes vil artikler som legetøj og spil (også en kategori identificeret af Thingiverse) kunne anvendes af børn, som udgør en særlig sensitiv gruppe i forhold til eksponering. Der kan (afhængig af alder) forventes en mere direkte kontakt med materialerne, hvis børnene sutter eller tygger på produkterne under leg. Også her er der særlig lovgivning at tage hensyn til med hensyn til indholdet og afgivelse af kemiske stoffer fra legetøj (BEK nr. 13, 2011). For andre artikler, såsom øringer,

halskæder, holdere til forskellige elektroniske enheder (fx telefoner og tablets), kan en længere og hyppigere kontakt til huden ikke afvises, hvilket forventes at øge den dermale eksponering.

Baseret på de identificerede materialer og additiver, de fundne migrationsdata og de forventede typer og anvendelser af 3D-printede artikler kan det på nuværende tidspunkt ikke vurderes, om der vil være en sundhedsmæssig risiko for forbrugeren.

4.7 Sammenfatning af farevurdering

Kortlægningen viste, at materialet PLA var det hyppigst anvendte hos private, mens ABS anvendes i mindre udstrækning. I farevurderingen for råmaterialerne PLA og ABS i forbindelse med 3D-printning er der taget udgangspunkt i de monomerer, der bruges til fremstilling af polymererne. Litteraturen har vist, at disse kan forekomme dels i restkoncentrationer efter endt fremstilling, og dels som nedbrydningsprodukter under forarbejdning ved høje temperaturer. Gennemgang af monomererne til PLA og ABS viste, at de sundhedsmæssige effekter af akrylnitril, butadien og styren (anvendt til ABS) er langt mere problematiske end effekterne af mælkesyre (PLA). For PLA er monomeren mælkesyre hudirriterende og øjenskadende, mens de tre monomerer af ABS tilsammen dækker en lang række uønskede toksikologiske effekter, som akut giftig, brandfarlig, specifik målorgantoksisk, reproduktionstoksisk, mutagen, kræftfremkaldende, hudsensibiliserende, mistænkt for hormonforstyrrende effekt samt giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger.. ABS og PLA anvendes i FDM som faste filamenter, som blot smeltes, dvs. polymeriseringsreaktionen er forløbet og monomererne kun til stede som restprodukter, typisk i meget lav koncentration. Følges producenternes anbefalinger, forarbejdes materialerne endvidere under produktens dekomponeringstemperatur, hvilket reducerer risiko for signifikant nedbrydning af polymererne under 3D-printning. Væsker til SLA-printning (epoxy- og akrylat-baseret), som pga. fald i prisen på SLA-printere potentielt kan vinde indpas hos private forbrugere, indeholder derimod reaktive stoffer, som under printprocessen skal reagere og danne den færdige polymer. Væskerne indeholder derfor reaktive kemiske stoffer, hvoraf flere er associeret med skadelige, sundhedsmæssige effekter, hvilket stiller højere krav til forbrugeren i forbindelse med brug.

Der er fundet meget lidt information om specifikke additiver i PLA og ABS markedsført til 3D-printning. I begge typer materialer er det opgivet i datablade, at additiver er tilsat, og det anses for almindeligt at tilsætte additiver for at forbedre egenskaberne. Typerne af additiver anses for sammenlignelige med additiver tilsat PLA og ABS til andre formål, men kun enkelte konkrete stoffer er identificeret med kemisk navn og CAS-nummer.

Efterbehandling er ifølge kortlægningen ikke udbredt blandt forbrugere, men kan omfatte rensning med forskellige solventer og slibning. Klassifikationen af solventerne inkluderer effekter som øjenirritation, sløvhed eller svimmelhed, irritation af luftvejene og mistanke om kræftfremkaldende effekt. Nogle solventer har endvidere et højt damptryk, hvorfor disse i højere grad kan forventes at forekomme i dampform med risiko for indånding. Flammepunkt for tre ud af fire solventer ligger desuden under stuetemperatur, hvorfor brandfare ved antænding også er en reel fare, særligt da rensning af artikler kan forekomme ved forhøjede temperaturer. Der er ikke identificeret data på partikelfrigivelse ved slibning af 3D-printede artikler, men det er vist, at partikler dannes under slibning af andre plastholdige produkter.

3D-printning resulterer i frigivelse af ultrafine partikler. Emissionsraten af partikler under printning af ABS er ifølge studierne højere end under printning med PLA, men kan variere en del under printning og afhængigt af printmateriale og type af printer. Raten, hvormed partikler frigives under printning, er sammenlignelig med andre kendte processer, såsom madlavning og konventionel printning. Partikelstørrelsen falder primært inden for nanopartikelområdet (< 100 nm), hvilket indikerer en mulig sundhedsmæssig risiko ved eksponering, som dog ikke er forstået til bunds på nuværende tidspunkt. Den kemiske komposition af de frigivne partikler vil sandsynligvis

være afgørende for de sundhedsmæssige effekter. Den kemiske komposition af de frigivne partikler er undersøgt i to studier. Det ene viser, at styren udgør 50 % af de frigivne partikler (TVOC) ved printning med ABS, mens methyl methacrylate udgør 37 % af frigivne partikler ved printning med PLA. Studierne viser også forhøjede koncentrationer af flere PAH'er (fluoranthen og pyren), metaller (jern (Fe) og zink (Zn)), aldehyder (formaldehyd, acetaldehyd og isovaleraldehyd), ftalater (DEP, DBP og DEHP) og VOC'er som toluen og ethylbenzene.

3D-printede artikler omfatter en lang række forskellige kategorier, som vil være af vidt forskellig karakter med hensyn til eksponering hos forbrugeren. Den hyppigste kategori er prototyper, hvor eksponeringen sandsynligvis er begrænset. Andre kategorier omfatter dog produkter, hvor eksponeringen kan være højere – fx produkter, som kommer i kontakt med fødevarer, produkter, der kan anses for legetøj, og som børn derfor kommer i tæt kontakt med, samt produkter, hvor længerevarende hudkontakt kan forventes hos voksne.

Baseret på de identificerede materialer og additiver, de fundne migrationsdata og de forventede typer og anvendelser af 3D-printede artikler kan det på nuværende tidspunkt ikke vurderes, om der vil være en sundhedsmæssig risiko for forbrugeren.

5. Ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler

På nuværende tidspunkt er 3D-printning på industrielt niveau begrænset til mindre produktionsvolumener, specialdesign og/eller artikler med en meget høj værdi overvejende pga. en række ulemper som begrænset produktionshastighed, høje materialeomkostninger og for nogle typer af 3D-printteknikker begrænset styrke/holdbarhed. Igennem mange år er der blevet arbejdet intenst (både industrielt og i forskningsregi) på at overvinde disse ulemper. Ikke desto mindre er det usandsynligt, at 3D-printning vil kunne udkonkurrere mere traditionelle produktionsformer, ikke mindst for artikler som produceres i et meget stort antal. Imidlertid er det forventeligt, at 3D-printning i stigende omfang vil kunne vinde indpas som en supplerende fremstillingsproces i industrien (Huang, 2013) samt til fremstilling af enkelt-artikler blandt private.

3D-printning forventes således i stigende grad at kunne medføre ændringer i ressource- og affaldsmønstret blandt private forbrugere. Det overordnede formål med ressourcevurderingen er derfor at vurdere miljøeffekterne og ressourceeffektiviteten samt de økonomiske og samfundsmæssige effekter af 3D-printning.

5.1 Miljøvurdering

Igennem de seneste år er der gennemført en del livscyklusvurderinger. Her er 3D-printning blevet sammenlignet med mere traditionelle fremstillingsformer. Der er dog mange usikkerheder og variationer i disse vurderinger, og resultaterne heraf vil bl.a. afhænge af 3D-printteknikken og typen af traditionel fremstillingsproces. Endvidere fokuseres der i hovedparten af disse overvejende på klimaeffekterne af 3D-printning, hvorfor miljøeffekterne er beskrevet i mindre detaljegråd i forhold til klimaeffekterne.

5.1.1 Miljøeffekter

Som allerede nævnt fokuserer langt hovedparten af livscyklusvurderingerne overvejende på klimaeffekterne (energiforbrug og CO₂ udledning) af 3D-printning. I en nylig livscyklusvurdering er materialerne og fremstilling af selve 3D-printerne, affaldshåndtering af 3D-printeren, partikelemission samt ressourceeffektivitet ligeledes inkluderet i vurderingen (Faludi, 2013). I livscyklusvurderingen sammenlignes to 3D-printere (FDM og inkjet 3D-printer, se afsnit 3.2) med en CNC (computer-controlled) fræser ved 22 forskellige brugsscenarier. For at kunne udarbejde en samlet vurdering er de forskellige miljøeffekter normaliseret og vægtet ved brug af *ReCiPe Endpoint H*. Den overordnede konklusion af studiet er, at inkjet 3D-printeren ved alle brugsscenarier havde en meget større og FDM 3D-printeren en mindre miljøbelastning pr. fremstillet artikel end CNC-fræseren. Endvidere konkluderes det, at miljøeffekterne, i højere grad end typen af fremstillingsmetode, er bestemt af, hvor mange artikler der fremstilles. Således indikerer studiet, at miljøbelastningen pr. fremstillet artikel er 10 gange højere, når 3D-printeren/fræseren kun anvendes en gang ugentligt, sammenlignet med at den anvendes hele tiden, idet standby-strømforbruget, materialerne og fremstillingen af selve 3D-printerne derved influerer kraftigt i den samlede vurdering. Forfatterne af studiet understreger ligeledes, at resultaterne er forbundet med store usikkerheder, hvilket bl.a. betyder, at vurderingen af miljøeffekterne vanskeliggøres af, at sammensætningen af de anvendte printmaterialer er komplekse, og at indholdet af additiver ofte ikke kendes.

5.1.2 Klimaeffekter

Flere livscyklusvurderinger indikerer, at 3D-printning kan reducere energiforbruget og CO₂-udslippet ved fremstilling af færdigvarer, idet fremstillingsprocessen simplificeres og forkortes, hvilket reducerer behovet for yderligere behandling og håndtering. Endvidere reduceres det fremstillingsrelaterede ressourceforbrug, idet langt hovedparten af materialet ender i det færdige produkt. Således indikerer casestudier, at op mod 40 % af det materialerelaterede spild kan reduceres ved 3D-printning (Gebler, 2014). Ressourceeffektiviteten vil dog være meget afhængig af den anvendte 3D-printteknik, hvorfor en direkte sammenligning ikke er mulig. Herudover er 3D-printning langt mindre transportintensiv. De enkelte artikler kan produceres lokalt, hvilket kan reducere klimapåvirkningen, der er forbundet med transport af artiklerne. Udregningerne er dog ikke så simple. Således transporteres materialerne til massefremstilling i "bulk" som i forhold til transport af mindre mængder til mange produktionssteder er langt mere effektivt og dermed udleder mindre CO₂ (Olson, 2013).

Til trods for at flere af livscyklusvurderingerne indikerer, at 3D-printning kan reducere energiforbrug og CO₂-udledning, forventes 3D-printning kun i meget lille grad at influere på den samlede klimapåvirkning fra fremstillingen af diverse forbrugerprodukter, da 3D-printede artikler kun forventes at udgøre en meget lille del af det samlede marked. Eksempelvis er der i et nyligt studie gennemført en livscyklusvurdering af fremstillingsprocessen for tre forskellige plastelementer ved brug af 3D-printning (FDM-teknik med PLA og ABS) samt traditionel fremstilling (støbning) (Kreiger, 2013). Energiforbrug og emission fra storskalaproduktion i udviklingslande med lave lønomkostninger og efterfølgende transport blev i studiet sammenlignet med eksperimentelle målinger på en RepRap med og uden solceller. Samlet set indikerer resultaterne, at det kumulative energiforbrug kan reduceres med 46-67 % (55-74 med solcelle). I lignende studier er det vist, at energiforbrug og CO₂-udslip kan reduceres med op mod 75 % for fremstilling af fly- og bilkomponenter. Dog er det meget vanskeligt at opstille realistiske sammenligningsbetingelser (Kreiger, 2013).

Sammenlignes udelukkende fremstillingsprocessen, uden at inkludere andre dele af produktionskæden, fx transport af de fremstillede artikler og materialer samt affaldsfasen, er billedet dog anderledes. Flere studier viser, at energiforbruget pr. enhed er højere ved 3D-printning; eksempelvis viser et studie, at energiforbruget ved high-energy-beam (SLM 3D-printer) er mere end 100 gange højere pr. fremstillet metalartikel end ved eksempelvis støbning. Dog vil energiforbruget være meget afhængigt af 3D-printteknikken. Således viser et studie fra 2011, at energiforbruget pr. kilo 3D-printet materiale kan variere med op til en faktor 80 imellem forskellige 3D-printteknikker (Olson, 2013). Det er således meget svært at foretage en generel sammenligning, da denne vil være stærkt influeret af artikel og artikelmateriale og af den konventionelle fremstillingsproces og valget af 3D-printteknik.

Inden for 3D-printere, som printer i plast, vil energiforbruget og CO₂-udledningen også være influeret af polymertypen, idet energiforbruget og CO₂-udledningen, som er forbundet med fremstillingen af forskellige polymertyper, varierer betydelig. Således er det vist, at energiforbruget ved fremstilling af førstegenerations-PLA er mindre end halvdelen af eksempelvis nylon 6 (Vink, 2003). Endvidere vil energiforbruget pr. fremstillet artikel også være meget afhængigt af det samlede antal artikler, som skal produceres. Et studie viser således, at energiforbruget pr. artikel ved SLS og sprøjtstøbning er sammenligneligt ved produktion af 150-300 artikler. Ved højere produktionsvolumener vil sprøjtstøbning være den mest energieffektive fremstillingsmetode (Olson, 2013). På grund af mulighederne for at fremstille letvægtskonstruktioner med høj styrke anvendes 3D-printede elementer allerede i flysektoren (Stratasys, 2015), hvor den samlede vægt er meget afgørende for det samlede brændstofforbrug og derved for rentabiliteten og ikke mindst for den miljøpåvirkning, som er forbundet med transporten.

5.2 Samfundsmæssige effekter

Forsyningskæden for 3D-printning vil være kortere ift. de forsyningskæder, som p.t. anvendes i forbindelse med fremstilling af en given artikel, fordi der ikke i samme omfang er behov for centraliserede produktionsfaciliteter og specialværktøjer. Dette gør forsyningskæden langt mere dynamisk, idet der er kortere fra idé til produkt og dermed til marked, hvilket bl.a. kan være en fordel for nyetablerede virksomheder. Dette gør produktionen meget fleksibel, hvad angår etableringen, men også hvad angår typen af artikler, som kan produceres.

Der argumenteres for, at 3D-printere kan bruges bevidst til fremme af bæredygtighed, idet artikler kan fremstilles efter behov, hvorved både en eventuel overskydende produktion og den energi og de økonomiske omkostninger, der er forbundet med opbevaring af de overskydende produkter, kan undgås. Dog er der andre, som argumenterer for, at 3D-printning kan resultere i merforbrug blandt private forbrugere, dels fordi nye artikler, som ikke før har været tilgængelige for forbrugeren, kan fremstilles, og dels fordi brugere ofte vil printe den selvsamme artikel flere gange for herigennem at optimere på artiklen. (Olson, 2013).

Endvidere kan 3D-printning anvendes til fremstilling af artikler i områder, hvor forsyningskæderne ikke er etableret eller af forskellige grunde er brudt. Således er 3D-printning allerede nu blevet anvendt til fremstilling af medicinsk udstyr i forbindelse med humanitære katastrofer (Haltermann, 2015) samt til produktion af diverse reservedele i rummet (Loff, 2014). På tilsvarende vis kan 3D-printning være meget velegnet til fremstilling af diverse reservedele i øde egne. I de senere år er der derfor blevet udviklet 3D-printere, som kan opereres alene ved hjælp af solceller (Wong, 2015).

Da 3D-printning er forholdsvis automatiseret og kun kræver lidt arbejde i forbindelse med præ- og postbehandling er lønomkostningerne forbundet med fremstillingen af artiklerne begrænset. Det forventes derfor, at produktion af 3D-printede artikler i større omfang vil kunne finde sted i industrialiserede lande (Gebler, 2014).

5.3 Genanvendelighed og affald

Genanvendelse inden for 3D-printning vil i meget høj udstrækning afhænge af brugerne. Således vil det være muligt at genanvende 3D-printede artikler af ABS til produktion af nye artikler/filamenter, hvorimod artikler fremstillet ud fra fotoreaktive polymerer ikke umiddelbart kan genanvendes, ligesom det kan være meget vanskeligt med artikler af PLA. Der vil således for nogle 3D-printteknikker kunne opnås en høj grad af genanvendelse, og producenter som Cubify og 3D Systems har allerede oprettet diverse private tilbagetagningsordninger (Olson, 2013).

Herudover fokuserer mindre opstartsprojekter som Filabot og RecycleBot på at gøre det muligt for forbrugere selv at genanvende deres 3D-fremstillede artikler til produktion af nyt filament. Eksempelvis viser et studie, at det er muligt at konstruere en simpel ekstruder, som kan producere filament af en anvendelig kvalitet ud fra genbrugsplast (Baechler, 2013). På industrielt niveau har virksomheder som fx Stratasys igangsat initiativer til genanvendelse af brugt printmateriale, patroner, dunke og spoler. Mange af de industrielt anvendte 3D-printere anvender materialer, som potentielt tillader genanvendelse, dog kan diverse tilsætningsstoffer, stabilisatorer og bindemidler irreversibelt ændre sammensætningen, hvorved genanvendelse vanskeliggøres (Olson, 2013).

For nogle 3D-printteknikker vil det være uundgåeligt, at der i forbindelse med fremstillingen af den 3D-printede artikel opstår affaldsprodukter. Eksempelvis vil afrensingsvæskerne (f.eks. isopropanol), som anvendes til efterbehandling af SLA-artikler, samt evt. klude, hvorpå væsken påføres, være farligt affald, dels fordi væskerne i sig selv er farligt affald, dels fordi væsken vil indeholde uhardet epoxy, som ligeledes er farligt affald.

De anvendte SLA-materialer har også ofte kun en begrænset lagerholdbarhed (2 måneder for Formlabs), hvorfor disse kan blive affaldsprodukter, hvis 3D-printere kun anvendes i mindre

omfang. Herudover er forskere bekymret for, at indholdet af antimon i artikler fremstillet ved SLA 3D-printning kan blive en miljøbelastning i forbindelse med affaldshåndtering, især i tilfælde af, at denne 3D-printteknik bliver mere udbredt (Taylor, 2014).

5.4 Økonomiske perspektiver

3D-printning er i flere studier blevet sammenlignet med mere traditionelle fremstillingsprocesser for herigennem at opstille forskellige økonomiske scenarier for, hvornår 3D-printning på et industrielt plan er rentabel. Ikke overraskende viser studierne, at omsætningsnulpunktet er meget case-specifik og bl.a. afhænger af artikelkompleksiteten, det anvendte materiale og produktionsvolumenet. Således er det ofte kun ved produktion af et mindre antal artikler, at 3D-printning er økonomisk rentabelt (Gebler, 2014).

Fra et privatforbrugermæssigt synspunkt kan situationen dog vise sig at være noget anderledes. Således er produktionsomkostninger ved 3D-printning af 20 almindelige forbrugerartikler i et nyligt studie blevet sammenlignet med butikspriser på tilsvarende forbrugerartikler. Resultaterne viser, at artiklerne i gennemsnit kostede mindre end 6,5 DKK at producere, hvorimod butikspriserne i gennemsnit var 101 DKK. I studiet er køb og afskrivning af 3D-printeren ikke inkluderet, hvorfor sammenligningen ikke er helt retvisende. Endvidere er studiet amerikansk, hvorfor butikspriserne for artiklerne kan variere i forhold til danske priser. Dog konkluderes det, at 3D-printeren for en gennemsnitlig amerikansk familie hurtigt vil kunne være tilbagebetalt (Wittbrodt, 2013).

På nuværende tidspunkt er priserne for langt hovedparten af de materialer, som anvendes til 3D-printning, højere end for det tilsvarende materiale, som anvendes i mere konventionelle processer. Således koster ABS- og PLA-filamenter ofte 300-400 DKK/kg (Innofil3D 2015), hvilket er op mod 100 gange dyrere end den rene polymer, som anvendes til fx sprøjttestøbning (Plasticker 2015). Dog modvirkes dette af, at der generelt anvendes mindre materiale og af muligheden for at fremstille letvægtskonstruktioner af højere kompleksitet (Gebler, 2014). Således kan man med 3D-printning fremstille konstruktioner, som ellers er vanskelige eller ligefrem umulige at fremstille med konventionelle fremstillingsprocesser.

Referencer

3D Printing Industry (2014), History of 3D Printing: The Free Beginner's Guide, <http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/history/>

[3DPrinting \(2105\). http://3dprinting.com/what-is-3d-printing/](http://3dprinting.com/what-is-3d-printing/), set 2015.01.11

3D Systems (2012) *Material Safety Data Sheet Page: Cube Tough™ filament*, versionsdato: 2012.11.30

3DHUBS, (2015), 3D Printing Trends September 2015, <https://www.3dhubs.com/trends>
Baechler, Christian, Matthew DeVuono, and Joshua M. Pearce. (2013) "Distributed recycling of waste polymer into RepRap feedstock." *Rapid Prototyping Journal* 19.2 (2013): 118-125.

BEK nr 1309 (2012) *Bekendtgørelse om affald*, Bekendtgørelse af 18/12/2012 med senere ændringer.

BEK nr. 13 (2011) *Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter*, bekendtgørelse nr. 13 af 10/01/2011 med senere ændringer.

BEK nr. 292 (2001) *Bekendtgørelse om arbejde med stoffer og materialer (kemiske agenser)*, Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 292 af 26. april 2001, Bilag III - Arbejde med epoxyharpikser og isocyanater.

BEK nr. 507 (2011) *Bekendtgørelse om grænseværdier for stoffer og materialer*, Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 507 af 17. maj 2011 med senere ændringer, Bilag II – grænseværdier for luftforurening mv.

Bucktown Polymers (2011a) *MATERIAL SAFETY DATA SHEET - P.N. PS102-UV*, versionsdato: 06/23/2011.

Bucktown Polymers (2011b) *MATERIAL SAFETY DATA SHEET - P.N. PS100-UV*, versionsdato: 06/23/2011.

Bucktown Polymers (2015) *MATERIAL SAFETY DATA SHEET P.N. PS102-V420*, versionsdato: 04/03/2015.

Buonanno, G.; Morawska, L.; Stabile, L. (2009) *Particle emission factors during cooking activities*, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 3235–3242.

CONN, R. E.; KOLSTAD, J. J.; BORZELLECA, J. F.; DIXLER, D. S.; FILER, L. J.; LaDu, B. N.; PARIZA, M. W. (1995) *Safety Assessment of Polylactide (PLA) for Use as a Food-contact Polymer*, *Fd Chem. Toxic.* Vol. 33, No. 4, pp. 273-283, 1995

Dybing, E.; Sanner, T.; Roelfzema, H.; Kroese, D. og Tennant, R. W. (1997) *T25: a simplified carcinogenic potency index: description of the system and study of correlations between*

carcinogenic potency and species/site specificity and mutagenicity, Pharmacol Toxicol, 1997 Jun; 80(6):272-9.

ECHA (2015a) *C&L Inventory*, <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database> version af 2015.07.17, opslag af diverse CAS numre gennemført i oktober 2015

ECHA (2015b) *Registered substances*, <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances> version af 2015.09.15, opslag af diverse CAS numre gennemført i oktober 2015

EU-kommissionen (2000) *KOMMISSIONENS DIREKTIV 2000/39/EF af 8. juni 2000 om etablering af den første liste over vejledende grænseværdier for erhvervsmæssig eksponering til gennemførelse af Rådets direktiv 98/24/EF om beskyttelse af arbejdstagernes sundhed og sikkerhed mod farerne ved at være udsat for kemiske agenser under arbejdet*

Faludi, J. (2013), *Environmental Impacts of 3D-printing*, <http://sustainabilityworkshop.autodesk.com/blog/environmental-impacts-3d-printing>, set 11. Nov 2015

Fødevarestyrelsen (2015) *Tilsætningsstoffer til fødevarer - Konserveringsstoffer E 200-299*, <http://www.foedevarestyrelsen.dk/Leksikon/Sider/Konserveringsstoffer---E-200---299.aspx> version af 2015.09.15, set 2015.10.09

Foghsgaard, L. (2014), *3D-printeren er blevet for alle*, Politiken, 11. Sep., <http://politiken.dk/forbrugogliv/digitalt/forbrugerelektronik/ECE2393551/3d-printeren-er-blevet-for-alle/>

FormLab (2015) *Black Photoreactive Resin for Form 1, Form 1+ SAFETY DATA SHEET*, Prepared: 04/20/2015, GHS format

Forordning nr. 1272 (2008) *EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EF) Nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger og om ændring og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006*

Gebler, Malte, Anton JM Schoot Uiterkamp, and Cindy Visser. (2014)"A global sustainability perspective on 3D printing technologies." *Energy Policy* 74 (2014): 158-167.

Gilbert, J.; Shepard, M.J. (1981). *Headspace gas chromatography for the analysis of vinyl chloride and other monomers in plastic packaging and in foods*. J. Assoc. Publ. Analysts 19, 39-49.

Gilbert, J.; Startin, J.R. (1983) *A survey of styrene monomer levels in foods and plastic packaging by coupled mass spectrometry-automatic headspace gas chromatography*. J. Sci. Food Agric., 34, 647-652. Hoff et al., 1982

Godske, B (2015) *Giftige stoffer i 3D-printere gør dem farlige til privat brug*, Ingeniøren 19. mar 2015 kl. 05:37. <http://ing.dk/artikel/giftige-stoffer-i-3d-printere-goer-dem-farlige-til-privat-brug-174847> set 2015.10.04

Goodship, V. (2010) *The Instant Expert: Plastics, Processing and properties*, first edition, Plastics Information Direct, United Kingdom 2010, ISBN: 978-1-906479-05-3

- Godske, B. (2015), 3D-print-hypen er ved at dø, Ingeniøren 10. september 2015, <http://ing.dk/artikel/3d-print-hypen-er-ved-doe-178612>
- Halterman, Te (2015), Power to the People – 3D Printing Being Used in Disaster Relief, April 2015, <http://3dprint.com/56149/3d-printing-disaster-relief/>
- Hansen, E.; Lithner, D.; Lassen, C.; Nilsson, N.H. (2013). *Hazardous substances in plastic materials*. Klima- og Forurensningsdirektoratet, Norge. <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3017/ta3017.pdf>
- Hansen, E.; Nilsson, N.H.; Vium, K. S. R. (2014) *Problematiske kemiske stoffer i plast*, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 132, 2014, Miljøstyrelsen
- Harada, M; Ohya, T; Iida, K.; Hayashi, H.; Hirano, K; Fukuda, H (2007) *Increased impact strength of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent*. J Appl Polym Sci 106:1813–20.
- Hoff, A., Jacobsson, S., Pfäffli, P., Zitting, A., & Frostling, H. (1982). Degradation products of plastics: Polyethylene and styrene-containing thermoplastics—Analytical, occupational and toxicologic aspects. Scandinavian journal of work, environment & health, 1-60.
- Huang, Samuel H., et al. (2013) "Additive manufacturing and its societal impact: a literature review." The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 67.5-8 (2013): 1191-1203.
- Innofil3D (2015), <http://innofil3d.com/en/webshop/product/10.htm>, set 2015.01.11
- Innofil3D ABS (ikke dateret) *MATERIAL SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006 Innofil3D ABS*
- Innofil3D PLA (ikke dateret) *MATERIAL SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EU) No. 1907/2006 PLA*
- Jamshidian, M.; Tehrani, E.A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. (2010) *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies*, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Vol. 9, 2010
- Jensen, B; Johansen, J.; Karbæk, K. Kjærsgård, P.; Rasmussen, A. B.; Rasmussen, T. B. (2000) *Plastteknologi*, Erhvervsskolernes Forlag ISBN 87-7881-228-3
- Jones, R., Haufe, P., Sells, E., Iravani, P., Olliver, V., Palmer, C., & Bowyer, A. (2011). RepRap—the replicating rapid prototyper. Robotica, 29(01), 177-191.
- Jørgensen, S. (2015), Du kan købe verdens første 3D-printede bil allerede i år, TV2-nyhederne 13. januar, <http://nyhederne.tv2.dk/forside/2015-01-13-du-kan-koebe-verdens-foerste-3d-printede-bil-allerede-i-aar>
- KFuR (2014) *Safety Data Sheet according to EU Directive 1907/2006 - Bio-Flex® V 135001*, versionsdato: 14 February 2014.
- Kim, Y., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Kim, S., Kwon, O., & Tsai, P. J. (2015). *Emissions of Nanoparticles and Gaseous Material from 3D Printer Operation*. Environmental Science & Technology, 49(20), 12044-12053.

Kjølholt, J.; Warming, M.; Maag, J.; Mikkelsen, S. H.; Nielsen, E.; Nilsson, N. H. (2014) *Survey of styrene, Part of the LOUS review*, Environmental project No. 1612, 2014, Miljøstyrelsen.

Koivisto, A. J.; Hussein, T.; Niemelä, R.; Tuomi, T.; Hämeri, K (2010) *Impact of particle emissions of new laser printers on modeled office room*, Atmospheric Environment 44 (2010) 2140-2146

Kreiger, Megan, and Joshua M. Pearce. (2013) "Environmental life cycle analysis of distributed three-dimensional printing and conventional manufacturing of polymer products." ACS Sustainable Chemistry & Engineering 1.12 (2013): 1511-1519.

Kristensen, H. V.; Hansen, S. B.; Rasmussen, G. H.; Alstrup Jensen, K.; Koponen, I. K.; Thoustrup Saber, A.; Hjortkjær Nielsen, S., Wallin, H. (2010) *Nanopartikler i arbejdsmiljøet - Viden og inspiration om håndtering af nanomaterialer*, Oktober 2010, ISBN: 978-87-92141-28-6

Loff, Sarah (2014), International Space Station's 3-D Printer, November 2014, <https://www.nasa.gov/content/international-space-station-s-3-d-printer>

MST (ikke dateret) *Bromerede flammehæmmere*, Miljøstyrelsen, <http://mst.dk/virksomhed-myndighed/kemikalier/fokus-paa-saerlige-stoffer/bromerede-flammehaemmere/> set 2015.10.07 of 28 June 2000, SCCNFP/0370/00

Oxford Polymers (ikke dateret) *ABS 100 FR-Natural Material Safety Data Sheet*

Page, B.D.; Charbonneau, C.F. (1983) *Determination of acrylonitrile in foods by headspace gas-liquid chromatography with nitrogen-phosphorus detection*. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 66, 1096-1105.

Pedersen, L. B. (1999) *Plast og Miljø*, Teknisk Forlag ISBN 87 571 2197 4

Pemberton, M. A.; Lohmann, B. S. (2014) *Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing Allergic Contact Dermatitis during normal handling and use*. Regulatory Toxicology and Pharmacology 69 (2014) 467-475

Plasticker (2015), Real Time Price List, http://plasticker.de/preise/pms_en.php?show=ok&make=ok&aog=A&kat=Mahlgut, set 2015.01.11

Quigley, E. (2014), A FEW WAYS TO STRENGTHEN 3D PRINTED PARTS, STEP 3D, 1. august 2014, <http://step3d.co.uk/blogs/3d-printing/14992261-a-few-ways-to-strengthen-3d-printed-parts>

RAR (2002) *European Union Risk Assessment Report 1,3-BUTADIENE CAS No: 106-99-0 EINECS No: 203-450-8*, Final Report, 2002, United Kingdom

RAR (2004) *European Union Risk Assessment Report ACRYLONITRILE CAS No: 107-13-1 EINECS No: 203-466-5*, Final report 2004, Ireland

RAR (2008) *EUROPEAN UNION RISK ASSESSMENT REPORT Styrene, CAS No: 100-42-5, EINECS No 202-851-5*, Draft for publication, June 2008, United Kingdom

Robert, Olson (2013), 3D Printing: A Boon or a Bane?, November/December 2013 issue of the Environmental Forum, <https://www.wilsoncenter.org/event/the-environmental-impact-3d-printing#sthash.CVGUVeNH.dpuf>

Robo 3D, (2014), Big 3D Printer Consumer survey, <http://robo3d.com/pages/consumers-rock-3d-printing-survey>

SCCNFP (2000) *THE SCIENTIFIC COMMITTEE ON COSMETIC PRODUCTS AND NON-FOOD PRODUCTS INTENDED FOR CONSUMERS. POSITION PAPER CONCERNING THE SAFETY OF ALPHA-HYDROXY ACIDS*, Adopted by the SCCNFP during the 13th plenary meeting of 28 June 2000, SCCNFP/0370/00

Sher, D. (2015), Motherboard Shows Consumer 3D Printing Hype is Dead. Now, Real Growth Can Continue, 3D Printing Industry, 8. sep., <http://3dprintingindustry.com/2015/09/08/motherboard-shows-consumer-3d-printing-hype-dead-real-growth-can-begin/>

Sherman, Lilli Manolis (2008), Enhancing Biopolymers: Additives Are Needed for Toughness, Heat resistance & Processability, www.ptonline.com/articles/enhancing-biopolymers-additives-are-needed-for-toughness-heat-resistance-processability

Simon (2015), HP expects to launch Multi Jet Fusion technology 3D printer line in 2016, 20. April 2015, <http://www.3ders.org/articles/20150420-hp-expects-to-launch-multi-jet-fusion-technology-3d-printer-line-in-2016.html>

Short, Daniel B., et al. (2015) "Environmental, health, and safety issues in rapid prototyping." *Rapid Prototyping Journal* 21.1 (2015): 105-110.

Starr, M. (2015), World's first 3D-printed apartment building constructed in China, CNET 19. Januar 2015, <http://www.cnet.com/news/worlds-first-3d-printed-apartment-building-constructed-in-china/>

Startin, J.R.; Gilbert, J. (1984). *Single ion monitoring of butadiene in plastics and foods by coupled mass spectrometry automatic headspace gas chromatography*. *J Chromatogr.* 294; 427-430.

Steinle, P. (2015). *Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings*. *Journal of occupational and environmental hygiene*, 1-36.

Stephens, B.; Azimi, P.; El Orch, Z.; Ramos, T. (2013) *Technical note Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers*, *Atmospheric Environment* 79 (2013) 334-339

Stratasys (2013), Stratasys Additive Manufacturing Chosen by Airbus to Produce 3D Printed Flight Parts for its A350 XWB Aircraft, Maj 2015, <http://blog.stratasys.com/2015/05/06/airbus-3d-printing/>

Taylor, Phil (2014), How Green Is My 3D printer? Scientists Warn of Heavy Metal pollution, <http://3dprint.com/6388/green-3d-printing/>

US EPA (2008) *Supporting Documents for Initial Risk-Based Prioritization of High Production Volume Chemicals, Sponsored Chemical Lactic Acid (CASRN 50-21-5) (9th CI and CA Index Name: Propanoic acid, 2-hydroxy-)* *Supporting Chemical L(+)-Lactic acid (CASRN 79-33-4) (9th CI and CA Index Name: Propanoic acid, 2-hydroxy-, (2S)-)*, U.S. Environmental Protection Agency.

Vink, Erwin TH, et al. (2003) "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production." *Polymer degradation and stability* 80.3 (2003): 403-419.

VisiJet (2013) *Safety Data Sheet VisiJet® C4 Spectrum according to Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH), GHS Rev 04 (2011): US, OSHA, CMA, ANSI, WHS Regulations Australia (Cyan, Magenta, Yellow)*, Revision Date: October 31, 2013

Watson, D.H. 2001. Food chemical safety. Volume 1: Contaminants. Woodhead Publishing in Food Science and Technology. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton.
WHO (1983) *Acrylonitrile Environ Health Criteria, No. 28*, World Health Organization - International Programme on Chemical Safety (IPCS).

WHO (2002) *IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS VOLUME 82 SOME TRADITIONAL HERBAL MEDICINES, SOME MYCOTOXINS, APHTHALENE AND STYRENE*, WORLD HEALTH ORGANIZATION, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC).

WHO (2011) *Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition*, World Health Organization 2011, ISBN 978 92 4 154815 1

Wittbrodt, B. T., et al. (2013) "Life-cycle economic analysis of distributed manufacturing with open-source 3-D printers." *Mechatronics* 23.6 (2013): 713-726.

Wohlers Report (2015), 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report, ISBN 978-0-9913332-1-9

Wong, Solar Powered Suitcase 3D Printer Could Be Doctor's Bag of Future, September 2015, <http://www.3deveryday.com/news4870.html>

Youtube (2013) *Improve the Finish on 3D Prints (Makerbot)*, <https://www.youtube.com/watch?v=AoMH2z2O4Ys>, Offentliggjort 2013.12.16, set 2015.10.14

Youtube (2014) *Acetone Vapor Smoothing Treatment for ABS Parts*, <https://www.youtube.com/watch?v=Jv-CbnB8Uz4>, Offentliggjort 2014.04.04, set 2015.10.14

Zitting, A; Salvolainen, H (1980) *Effects of Single and Repeated Exposures to Thermo-Oxidative Degradation Products of Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) (ABS) on Rat Lung, Liver, Kidney, and Brain*, *Arch. Toxicol.* 46, 295-304 (1980)



3D-printere

På vegne af Miljøstyrelsen er Teknologisk Institut i gang med at kortlægge markedet for 3D-printere og 3D-printede artikler i Danmark.

Miljøstyrelsen ønsker at kortlægge brugen af 3D-printere og 3D-printede artikler på det danske marked, som allerede i dag anvendes af private, for herigennem at være på forkant med samfundets behov for viden om de miljø-, sundheds- og ressourcemæssige perspektiver ved denne teknologi.

I den forbindelse vil vi gerne høre, om jeres virksomhed sælger 3D-printere til private, og – i givet fald – hvilke 3D-printere. Derudover håber vi, at i vil forsøge at besvare nogle spørgsmål om udbredelse og filamenttyper.

Vi vil bede jer besvare alle de spørgsmål, I kan, så godt som muligt.

Dato:

Virksomhed:

Spørgsmål 1
Hvilke 3D-printere forhandler I?
Nævn de tre mest solgte 3D-printere: (fx Replicator fra MakerBot, Ultimaker fra Ultimaker, Formiga P110 fra EOS, ...)
1:
2:
3:
<i>Kommentarer:</i>
Spørgsmål 2
Hvor mange 3D-printere sælger I om året?



Spørgsmål 3
Kommentar om hvad 3D-printeren bruges til i det private:
Spørgsmål 4
Hvilke filamenter typer forhandler I?
Nævn de tre typer af filamenter i prioriteret rækkefølge, som I sælger flest af (angiv andel i procent eller antal af total):
1:
2:
3:
<i>Kommentarer:</i>
Spørgsmål 5
Er prisen afgørende for, hvilke 3D-printere I har i jeres portefølje?
Hvis ja, hvad er jeres maksimumspris?
Hvis ja, hvad er kundernes maksimumspris?
Spørgsmål 6



<p>Vælger/fravælger I 3D-printere på baggrund af produktionsland?</p> <p>Hvis ja, hvilke produktionslande fravælger I?</p> <p>Er der nogle produktionslande/-områder, som I foretrækker? (fx EU, USA, Danmark, Kina, ...)</p>			
Spørgsmål 7			
<p>Har I kendskab til additiverne i de filamenter, som I forhandler? (fx farvestoffer, blødgørere, flammehæmmere, ...)</p> <p>Hvis ja, hvilke forskellige additiver er der i de materialer, som I forhandler?</p> <p>Hvis ja, bruger I viden om additiver til at vælge/fravælge materialer i jeres portefølje?</p>			
Spørgsmål 8			
<p>Har I kendskab til hvilke efterbehandlingsteknikker, der benyttes til fremstilling af de forskellige 3D-printede artikler?</p> <p>Hvis ja, hvilke forskellige teknikker foreslår i. Og hvilke materialer til efterbehandling, forhandler I?</p> <p>Hvis ja, bruger I viden om råvaretyper til at vælge/fravælge efterbehandlingsmaterialer/metoder i jeres portefølje?</p>			
Spørgsmål 9	Faldende	Stigende	Uændret
Har salget af 3D-printere hos jeres virksomhed inden for de seneste 3 år været:			
Evt. bemærkninger:			
Spørgsmål 10	Faldende	Stigende	Uændret
Hvad er jeres virksomheds forventninger til salget fremover af 3D-printere:			
Evt. bemærkninger:			



3D-printede artikler

På vegne af Miljøstyrelsen er Teknologisk Institut i gang med at kortlægge markedet for 3D-printere og 3D-printede artikler i Danmark.

Miljøstyrelsen ønsker at kortlægge brugen af 3D-printere og 3D-printede artikler på det danske marked, som allerede i dag anvendes af private, for herigennem at være på forkant med samfundets behov for viden om de miljø-, sundheds- og ressourcemæssige perspektiver ved denne teknologi.

I den forbindelse vil vi gerne høre, om jeres virksomhed fremstiller 3D-printede artikler for private, og – i givet fald – hvilke typer af artikler. Derudover håber vi, at i vil forsøge at besvare nogle spørgsmål om udbredelse og filamenttyper.

Vi vil bede jer besvare alle de spørgsmål, I kan, så godt som muligt.

Dato:

Virksomhed:

Spørgsmål 1
Hvilke 3D-printere anvender i til fremstilling af 3D-printede artikler? Nævn de typer af 3D-printere i prioriteret rækkefølge, som I anvender mest (angiv andel i procent eller antal af total)
1:
2:
3:
<i>Kommentarer:</i>
Spørgsmål 2
Hvor mange 3D-printede artikler sælger/fremstiller I om året?



Nævn de tre mest fremstillet artikkelkategorier: (Fx legetøj, reservedele, mobilcover, ...)

1:

2:

3:

Kommentarer:

Spørgsmål 3

Hvilke filamenttyper bruger I?

Nævn de tre typer af filamenter i prioriteret rækkefølge, som I anvender mest (angiv andel i procent eller antal af total):

1:

2:

3:

Kommentarer:

Spørgsmål 4

Har I kendskab til additiverne i de filamenter, som I bruger? (fx farvestoffer, blødgørere, flammehæmmere, ...)

Hvis ja, hvilke forskellige additiver er der i de filamenter, som I anvender?

Hvis ja, bruger I viden om additiver til at vælge/fravælge materialer i jeres portefølje?



Spørgsmål 5			
Hvilke efterbehandlingsteknikker benytter I til fremstilling af de forskellige 3D-printede artikler?			
Hvilke materialer og teknikker bruger I til efterbehandling?			
Bruger I viden om råvaretyper til at vælge/fravælge efterbehandlingsmaterialer/metoder i jeres portefølje?			
Spørgsmål 6	Faldende	Stigende	Uændret
Har salget af 3D-printede artikler hos jeres virksomhed inden for de seneste 3 år været:			
Evt. bemærkninger:			
Spørgsmål 7	Faldende	Stigende	Uændret
Hvad er jeres virksomheds forventninger til salget fremover af 3D-printede artikler:			
Evt. bemærkninger:			

Bilag 3

Ordliste

ABS	Akrylnitril-butadien-styren
APME	Forening af plastproducenter i EU, nu PlasticsEurope
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BEK	Bekendtgørelse
CLP	Classification, Labelling and Packaging, Forordning nr. 1272/2008
DLP	Digital Light Processing
DMEL	Derived Minimum Effect Level
DNEL	Derived No Effect Levels
EBM	Electron beam melting
EBM	Electron Beam Melting
ECHA	Det Europæiske Kemikalie Agentur
FDM	Fused Deposition Modelling
HIPS	High Impact Polystyrene
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPCS	International Program on Chemical Safety under WHO
LC	Laser cladding
LC50	Koncentration af et stof, som resulterer i at 50% af testpopulationen dør over en specificeret periode.
LOM	Laminated object manufacturing
LOUS	Listen Over Uønskede Stoffer – Miljøstyrelsen
MAFF	Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, UK
MST	Miljøstyrelsen
NOAEC	No Observed Adverse Effect Concentration
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEL	No Observed Effect Level
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PET	Polyetylentereftalat
PEGT	
PETT	
PLA	Polylactic acid
PMMA	Polymethyl methacrylate
PubMed	Database med reference og abstracts på litteratur fra MEDLINE, life science tidsskrifter og online bøger, US National Library of Medicine under National Institutes of Health
PVA	Polyvinyl alcohol
RAR	EU's risikovurderingsrapport eller 'Risk Assessment Report'
SCCNFP:	EU's videnskabelige komitee for kosmetik og non-food produkter til forbrugere eller 'Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers'
SHS	Selective heat sintering
SLA	Stereolithography
SLM	Selective laser melting
SLS	Selective laser sintering
STOT	Specifik målorgantoksicitet
T25	Den kroniske dosis, som vil inducere tumorer i 25 % af en population efter korrektion for spontan forekomst af tumorer inden for standardlevetiden for den pågældende art.

TDI	Tolerabel Daglig Indtagelse
THF	Tetrahydrofuran
US EPA	U.S. Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet lys
WHO	World Health Organization

Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler

Indenfor de seneste år er 3D-printere blevet billige og nemme at anvende, hvilket har medført, at 3D-printere og 3D-printede produkter i stigende omfang anvendes af private forbrugere. Private forbrugere benytter 3D-printteknologien på to måder: de printer på egen 3D-printer i hjemmet eller de printer/bestiller prints hos udbydere af 3D-printservicer bl.a. biblioteker, Fablabs, og private indehavere af 3d-printere. Forbrugerne benytter på nuværende tidspunkt primært 3D-printere baseret på teknikken fused deposit modelling (FDM), som bruger printmateriale (filamenter) i polylactic acid (PLA) eller akrylnitril-butadien-styren (ABS), samt i mindre grad diverse special-filamenter af andet grundmateriale. 3D-printere baseret på teknikken stereolithography (SLA) formodes også i fremtiden at være stigende blandt private forbrugere på grund af prisfald og øget brugervenlighed.

Det generelle kendskab til filamenternes kemiske sammensætning og mulige tilsætningsstoffer er meget begrænset, oftest beskrives det blot, at grundmaterialet udgør 95-98 % af filamentet. Undersøgelser viser at FDM 3D-printere frigiver ultrafine partikler under printning. En farevurdering af monomererne i de to grundmaterialer PLA og ABS viste, at de sundhedsmæssige effekter af akrylnitril, butadien og styren (anvendt til ABS) er langt mere problematiske end effekterne af mælkesyre (PLA).

Denne kortlægning er den første af Miljøstyrelsens rapporter om 3D-print, og på baggrund af denne igangsættes en risikovurdering af forbrugerens eksponering til kemikalier under brug af 3D-printere og ved anvendelse af 3D-printede produkter.

