



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

LIPKOVICS KATA

NANOSZÁLAKKAL TÁRSÍTOTT, 3D NYOMTATOTT, PORÓZUS,
POLITEJSAV SZERKEZETEK ÉS VIZSGÁLATUK

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

Témavezető:

Dr. Molnár Kolos

egyetemi docens

BUDAPEST, 2023

NYILATKOZAT AZ ÖNÁLLÓ MUNKÁRÓL

Alulírott, *Lipkovics Kata* (VWLB59), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a dolgozatot meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2023.11.05.

Lipkovics Kata

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a konzulensemnek, Dr. Molnár Kolosnak, aki a Polimertechnika tárgy során előadóként még inkább megszerettette velem ezt a tudományterületet, akihez a TDK dolgozatom írása előtt is bátran fordulhattam kérdéseimmel. Köszönöm neki, hogy vezetésével betekintést nyerhettem a tudományos munka világába, és hogy a külföldön folyó kutatásai során is segítette a munkám.

Szeretném kifejezni a köszönetemet a Polimertechnika Tanszék azon oktatóinak és munkatársainak, – különösképp Dr. Kovács Norbert Krisztiánnak és Pinke Balázsnak – valamint TDK-zó és diplomázó hallgatótársaimnak, – köztük Gönczi Mártonnak és Lukács Norbertnek – akikhez fordulhattam a labormunka során felmerülő kérdéseimmel.

Nem utolsó sorban pedig hálával tartozom a családtagjaimnak és barátaimnak. Szeretném nekik megköszönni, hogy mellettem álltak, végigkövették az apró sikereimet, osztoztak az örökömben.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás.....	iii
Jelölések jegyzéke.....	vi
1. Bevezetés.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Az elektro-szálképzés alapjai	4
2.1.1. <i>Áttekintés</i>	4
2.1.2. <i>Az elektro-szálképzés elve</i>	5
2.1.3. <i>A szálképződést befolyásoló paraméterek</i>	6
2.1.4. <i>Termelékenység fokozása</i>	10
2.1.5. <i>Koaxiális elektro-szálképzés</i>	12
2.2. Az FFF technológia	13
2.2.1. <i>Áttekintés</i>	13
2.2.2. <i>Az FFF nyomtatás működési elve</i>	13
2.3. Önerősített nanoszálás PLA szerkezetek és alkalmazásuk.....	15
2.3.1. <i>Nanokompozitok előállítási paraméterei</i>	15
2.3.2. <i>Szűrés technikai alkalmazás</i>	17
2.4. Orvostechikai felhasználásra tervezett vázanyagok.....	18
2.4.1. <i>Nanoszálak alkalmazása az orvoslásban</i>	18
2.4.2. <i>Az elektro-szálképzés és az FFF technológia kombinálása</i>	19
2.5. Az irodalom összefoglalása, célkitűzések	21
3. Előkísérletek és eredményeik.....	22
3.1. Az első kísérletek: nyomtatás PP szövetekre	22
3.2. Szálképzési paraméterek optimalizálása morfológiai vizsgálattal	24
4. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések és módszerek.....	30
4.1. Oldat bekeverése, elektro-szálképzés optimalizált paraméterekkel	30
4.2. STL-fájl szeletelése, G-kód módosítása	31
4.3. FFF nyomtatás.....	32
4.4. Dinamikus termomechanikai analízis (DMA)	33
4.5. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	34
4.6. Szakítóvizsgálat.....	34
5. A kísérletek eredményei és kiértékelésük.....	36
5.1. A DMA vizsgálatok eredményei	36
5.2. DSC eredményei.....	39

5.3. A szakítóvizsgálat eredményei.....	40
5.4. A szerkezet és a töretfelületek vizsgálata elektronmikroszkóppal	43
5.5. A szakítóvizsgálat eredményeinek normálása.....	45
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	48
6.1. Összefoglaló.....	48
6.2. További megoldásra váró feladatok	48
7. Felhasznált források.....	50
8. Mellékletek.....	53

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
a	gyorsulás (acceleration)	m/s ²
A ₀	kezdeti keresztmetszet (initial cross-section)	m ²
c	koncentráció (concentration)	%
m	tömeg (mass)	kg
E	rugalmassági modulus (tensile modulus)	Pa
E'	tárolási modulus (storage modulus)	Pa
F	erő (force)	N
M	molekulatömeg (molecular weight)	g/mol
M _c	kritikus molekulatömeg (critical molecular weight)	g/mol
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _{cc}	hideg kristályosodás hőmérséklete (cold crystallization temperature)	°C
T _g	üvegesedési átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
T _{kr}	kristályosodási hőmérséklet (crystallization temperature)	°C
T _m	olvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
tanδ	vesztési tényező/disszipáció (loss factor)	–
ε	relatív nyúlás (tensile strain)	%
η	viszkozitás (viscosity)	Ns/m ²
ρ	sűrűség (density)	kg/m ³
σ	mérnöki feszültség (tensile stress)	Pa
χ	kristályos részarány (degree of crystallinity)	%

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
AM	additív gyártástechnológia (additive manufacturing)
CAD	számítógéppel támogatott tervezés (computer-aided design)
CT	számítógépes tomográfia (computed tomography)
DMA	dinamikus (termo)mechanikai analízis (dynamic mechanical (thermal) analysis)
DMF	N,N-dimetil-formamid (N,N-dimethylformamide)

DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
FDM	ömlédékrétegzés (fused deposition modeling) – jogvédett elnevezés
FFF	ömlédékrétegzés (fused filament fabrication)
FFP1, FFP2	szűrővel ellátott védőeszköz az arcon (filtering face piece) (légzésvédelmi osztály)
KN95, N95	95%-os szűrési hatékonyságú kínai/amerikai szabványnak megfelelő olaj alapú részecskéktől mentes (non-oil) munkakörnyezetben használható maszkok légzésvédelmi besorolása
MRI	mágneses rezonanciás képalkotás (magnetic resonance imaging)
PET	polietilén-tereftalát (polyethylene terephthalate)
PP	polipropilén (polypropylene)
RPT	gyors prototípusgyártás (rapid prototyping)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)

1. BEVEZETÉS

A polimerek napjaink népszerű szerkezeti anyagai, az élet minden területén, így az orvostudományban is jelen vannak, és jelentős szerepet töltenek be. Az egészségügyben alkalmazott műanyagokról először a fecskendők, csövek, gumikesztyűk és varrófonalak jutnak leggyakrabban eszünkbe, pedig polimereket már előszeretettel alkalmaznak sejtenyésztéshez és sejtes vizsgálatokhoz is [1].

Mivel napjainkban kihívást jelent a sérülés vagy betegség során funkciójukat veszített szervek pótlása, ezért egyre többen foglalkoznak szövetépítéssel, implantátumokkal, ún. sejt kultúrák tenyésztésével. A probléma egy lehetséges megoldása a vázanyag (scaffold) alapú stratégia, azaz a mesterséges szövettenyésztés [1].

Ennek célja egy olyan struktúra létrehozása, amely az extracelluláris mátrixhoz (sejtközi állományhoz) hasonló sajátságainak köszönhetően fokozott adhéziót biztosít a sejtek számára, valamint elősegíti a tápanyagfelvételt és a sejtosztódást. Az *in vitro* (szervezeten kívüli) eljárás során laboratóriumi környezetben, egy steril szerkezeten történik a szövettenyésztés. Az *in vivo* (szervezetben belüli) módszer esetén az élő szervezettel összeférhető vázanyag is beültetésre kerül a sérülés vagy betegség kezelésére szolgáló műtét alkalmával. Utóbbi szerkezetekkel szemben a biokompatibilitás mellett további elvárásként megfogalmazódott a biodegradabilitás is, hogy a vázanyag a beágyazódást, majd funkciójának betöltését követően szívódjon fel a szervezetben. Az eljárás orvosi gyakorlatba történő beemelésével lehetőség nyílna szervezet számára megterhelő szervátültetés elkerülésére [1-3].

Nehézséget jelent azonban, hogy hogyan lehetne ezeket a vázanyagokat egyedi alakban létrehozni. A 3D nyomtatás nagyon praktikus, hiszen pont ilyen egyéni igényeket kiszolgáló termékek előállítására alkalmas. A vázanyagoknak emellett porózus szerkezettel kell rendelkezniük, amelyen a sejtek megtapadhatnak és növekedhetnek. Erre kiváló megoldást jelentenek az elektro-szálképzett nanoszál szövedékek nagy felület-térfogat arányuknak és a szálak közti pórusoknak köszönhetően. A két technológia ötvözésével bimodális, mikro- és nanoszálakból felépülő szerkezetek hozhatók létre. A nyomtatott struktúrák a vázanyag mechanikai tulajdonságaival (szilárdság) szemben támasztott elvárásokat elégítik ki, a nanoszálak pedig a rendelkezésre álló felületet hatékonyan növelve natív környezetet biztosítanak a célsejtek számára. Az említett sajátosságok következtében a két technológia kombinálásával létrehozott vázanyag összefüggő, átjárható, porózus szerkezetén rendezett sejtes szerveződések alakulnak ki és növekednek, ami igazolja ezeknek a hierarchikus szerkezeteknek a potenciális alkalmazási lehetőségét szövetek mesterséges úton történő tenyésztésére [1,4].

Jelen kutatásban nanoszálakkal társított, 3D nyomtatott szerkezeteket hoztam létre és a mechanikai és morfológiai vizsgálatukat tűztem ki célul. A kísérleti munkám

során vékony, nanoszálaspaplan rétegeket helyeztem a 3D nyomtatott rétegek közé. Különböző paraméterbeállításokat alkalmaztam a nyomtatás során, így eltérő kitöltési sűrűségű (20, 40, 60, 80, 100%), valamint eltérő kitöltési szögű (0°, 15°, 30°, 45°) próbatesteket hoztam létre. Ezeket szakítóvizsgálatot és dinamikus mechanikai analízist (DMA) végeztem, a töretfelületek morfológiáját pedig pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) tanulmányoztam.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A következő fejezetben általánosságban bemutatom az elektro-szálképzést és az FFF 3D nyomtatási technológiát, kiemelt hangsúlyt fektetve a szálképzés paramétereinek a szálmorfológiára gyakorolt hatására. Bemutatom az önerősített, összetett PLA szerkezet különböző alkalmazási lehetőségét, továbbá részletesen kitérek a két, korábban bemutatott technológia, az elektro-szálképzés és FFF ötvözésével létrehozható vázanyagok jelentőségére az orvostechikában.

2.1. Az elektro-szálképzés alapjai

Az elektro-szálképzés (elektrosztatikus szálképzés) egy gyors, egyszerű és folytonos eljárás, amelynek során rengeteg különböző szerkezeti anyag (polimer, kerámia, kompozit) feldolgozásával nanométeres mérettartományba eső, elsősorban 2D-s szálpaplan szerkezetek hozhatók létre. A fent említett okok következtében ez a sokoldalú eljárás az egyik legelterjedtebb módja a nanoszálgyártásnak [5].

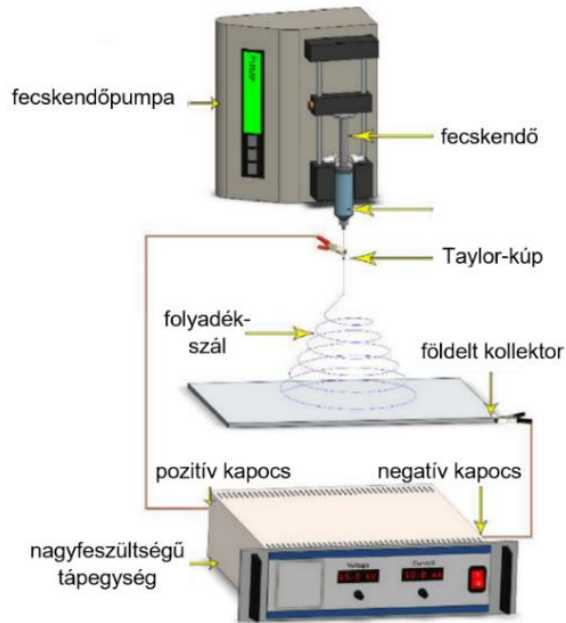
2.1.1. Áttekintés

Bár az elektromos mező vékony folyadéksugárra gyakorolt hatását Rayleigh már a 19. században tanulmányozta és a technológiát Cooley és Morton, majd Formhals továbbfejlesztette, az elektro-szálképzés csak a 1990-es évekre tett szert jelentős figyelemre változatos anyaghasználatával, szabályozható tulajdonságaival és széles körű alkalmazási lehetőségek megjelenésével. Ugyanakkor az eljárás paramétereit további finomításra szorulnak a jobb termelékenység, nagyobb porusméret és a megfelelő sejtinfiltráció (sejtek egységbe foglalása) elérése érdekében [5,6,7].

A szálképző berendezés három fő részből áll, amelyek a következők:

- szálképző egység és adagoló,
- nagyfeszültségű tápegység,
- szálgyűjtő.

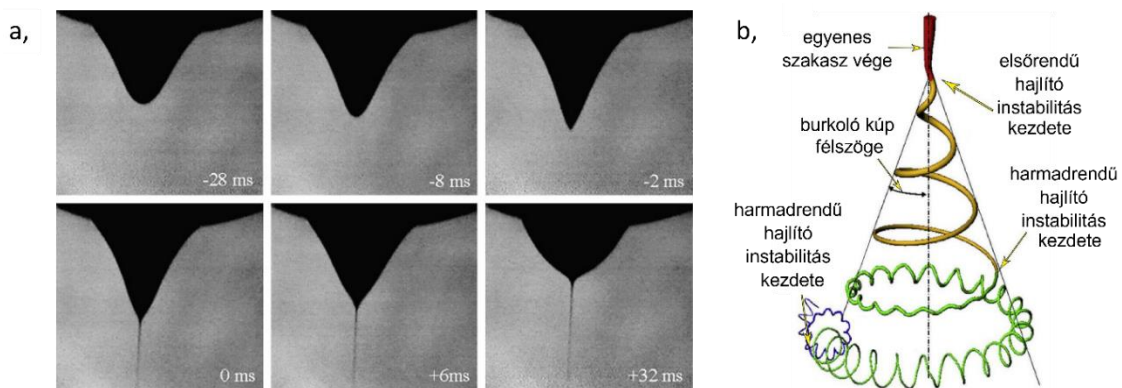
A berendezés felépítése alapján megkülönböztetünk vízszintes, és az 1. ábrán szemléltetett, függőleges elrendezéseket [5]. Az utóbbi kerürendő, ha a kollektor a tű alatt helyezkedik el, hiszen pontatlanul beállított paraméterek esetén a tűből oldatcseppek eshetnek a szálgyűjtőre, ami kedvezőtlen a nanoszálak finom szerkezetére nézve.



1. ábra: Az eljárás összeállítása [8].

2.1.2. Az elektro-szálképzés elve

Az elektro-szálképzés alapvetően egy oldatos eljárás, amelynek során a kapillaris tűre (szálképzőre) magas feszültséget kapcsolva a tű hegyén található oldatcsepp feltöltődik. Kritikus feszültségi érték felett a csepp felületén található azonos töltések taszítása miatt nyíró és nyújtó erők ébrednek a polimer oldatban, kúp alakot, ún. Taylor-kúpot eredményezve, melynek csúcsából az elektrosztatikus erőter hatására vékony folyadéksugár indul ki (2. a) ábra).



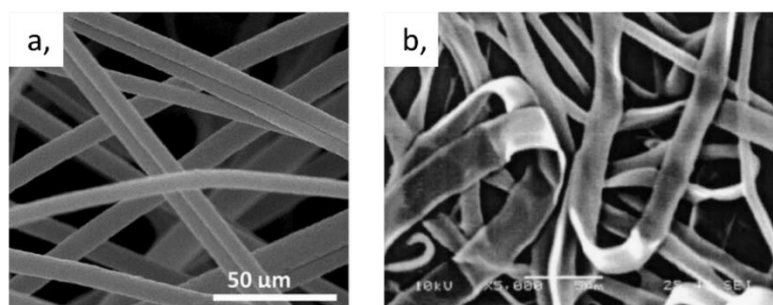
2. ábra: A szálak kialakulása a) Taylor-kúp kialakulása [9], b) és az abból kiinduló folyadéksugár pályája [8].

A kúpos forma, és így a szálképzés mindaddig fenntartható, amíg a fecskendőpumpa folytonos oldatpótlást biztosít. A tű hegyét elhagyó vékony polimer oldatsugár eleinte egyenes pályán halad, majd a hordozott töltések hatására csavarvonalban kezd mozogni. A feltekeredett sugár szegmensei saját tengelyük körül

tekerednek tovább a hajlító instabilitás hatására másodlagos, majd harmadlagos stb. spirálokat létrehozva, amelyek továbbnyújtják a vékony folyadékszálat (2. b) ábra). Így az oldószer elpárolgásával a szálgyűjtőn véletlen elrendeződésű, megnyúlt nanoszálak szilárdulnak meg, pillekönnyű hálót alkotva [5].

2.1.3. A szálképződést befolyásoló paraméterek

Nanoszálak előállításakor a cél egy folytonos, egységes átmérőjű szálakból álló fátyolszerű paplan létrehozása (3. a) ábra). Az irodalomban ennek a szerkezetnek a kialakításához szükséges paramétereket három osztályba sorolják. A kívánt szerkezet eléréséhez elengedhetetlen egy optimális polimer oldat összeállítása (oldat koncentrációja/viszkozitása, vezetőképessége, molekulatömege), a szálképzés paramétereinek (tű és szálgyűjtő közti távolság, alkalmazott feszültség, áramlási sebesség) gondos megválasztása, valamint megfelelő előállítási körülmények (hőmérséklet, páratartalom) biztosítása [5,2].

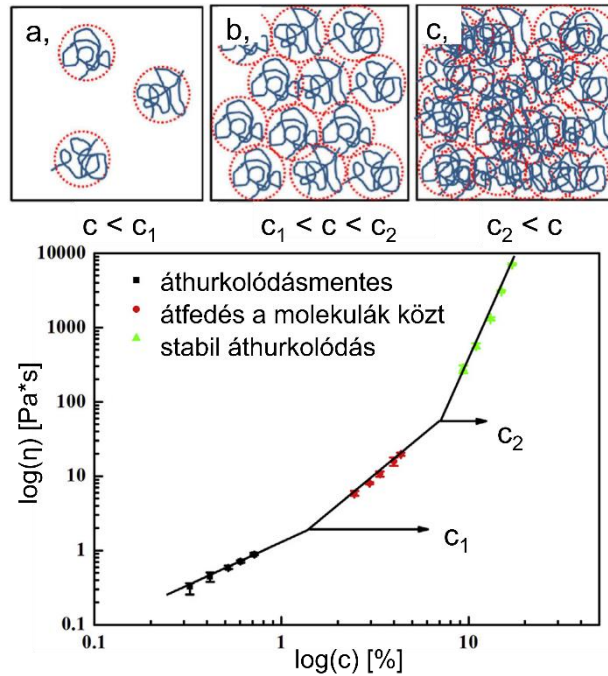


3. ábra: Elektro-szálképzett nanoszálak SEM képei, a): egységes átmérőjű szálak [10], b): szalagszerű morfológia [11].

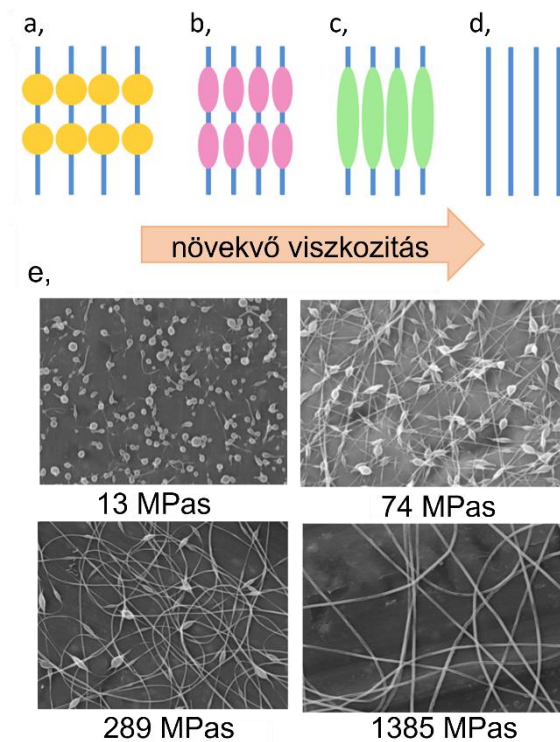
A felhasznált polimerhez tartozó optimális koncentrációjú, jól megválasztott oldószerrel hígított oldatból – mely nem túl híg, de nem túl koncentrált, – sima, egyenes szálak állíthatók elő. A nagyon illékony oldószerek alkalmazása kerülendő, mivel azok már a tű hegyén elpárologhatnak és a kapillárisban dugulást eredményezhetnek, ugyanakkor a magas forráspontú oldószerek a 3. b) ábrán szemléltetett szalagszerű morfológiához vezetnek, ha a szálgyűjtőt elérve nem párolognak el teljesen [6].

Az elektro-szálképzés során kialakuló áthurkolódások meghatározóak a szálak folytonosságára nézve. Az oldatban a polimer láncok különféle konformációkat vesznek fel. Ezek egy gömbbe foglalhatók, amely gömbök kis koncentráció ($c < c_1$) esetén nem érintkeznek egymással (4. a) ábra). Egy kritikus koncentráció ($c > c_1$) felett a gömbök átfedésbe kerülnek (4. b) ábra), a koncentráció további növelésével ($c > c_2$) a láncok közt stabil áthurkolódások alakulnak ki (4. c) ábra) [12]. Ez a molekulák közti kapcsolat a viszkozitás hirtelen növekedését eredményezi, mely lehetővé teszi, hogy a kialakuló vékony nanoszálak az elektromos tér által kifejtett nyújtás során ne

szakadozzanak el. Így a kis viszkozitású oldatokra jellemző gyöngyös szerkezet helyett sima felületű, egyenletes, vékony szálakból álló háló szilárdul meg a szálgyűjtőn (5. ábra) [2].

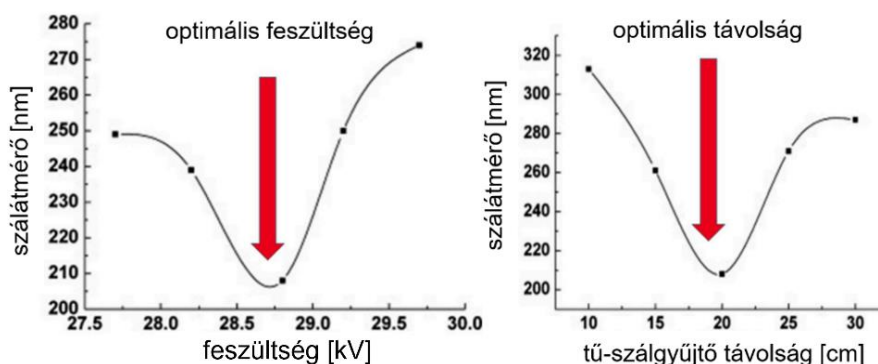


4. ábra: Az oldat viszkozitása a polimer koncentráció függvényében [12,13].



5. ábra: Viskozitás hatása a szálak morfológiájára, A viszkozitás növelésével változó a): gyöngyös, b): ellipszoidos, c): nyújtott és d): szálak szerkezet [2], e): eltérő viszkozitású gyöngyös szálak SEM képeken [14].

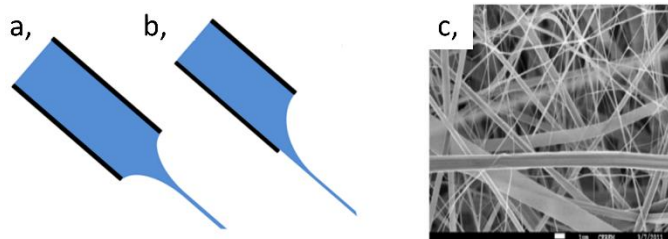
A folyadéksugár töltéssűrűségét az oldat vezetőképessége, valamint a kapillárisra kapcsolt feszültség határozza meg. Mivel az elektro-szálképzés az oldat felületén található töltések közti Coulomb-erőn alapszik, így a vezetőképességnek meghatározó szerepe van a folyamatban [2]. Egy szigetelő esetén nem tud a Taylor-kúp kialakulásához szükséges mennyiségű töltés az oldat felületére vándorolni, tehát kizárólag az elegendő szabad töltéssel rendelkező vezető oldatok tesznek eleget a szálképződés feltételének. A feszültség növelése kezdetben a nanoszálak kisebb átmérőjében mutatkozik meg a sugarat terhelő nagyobb húzóerő miatt. Azonban egy bizonyos határfeszültség felett az átmérőcsökkenést gátolja, hogy a Taylor-kúp összemegy, az oldat sebessége nő, így hamarabb éri el a szálgyűjtőt [2]. Hasonlóképp, a tű és a szálgyűjtő közti távolságnak csupán egy bizonyos mértékű növelésével csökkenthető a nanoszálak mérete (6. ábra) [5].



6. ábra: A szálátmérő nagysága a feszültség és a tű-szálgyűjtő távolság függvényében [15].

Az oldat molekulatömege szoros kapcsolatban áll a viszkozitással, amelynek a szálszerkezetre gyakorolt jelentős hatását már fentebb tárgyaltuk. Kis molekulatömeg esetén a viszkozitás egyenesen arányos az M értékkel, viszont abban az esetben, ha a molekulatömeg meghaladja az M_c kritikus értéket, a keletkező stabil áthurkolódások következtében a viszkozitás nagymértékben megnövekszik ($\eta \sim M^{3,4}$).

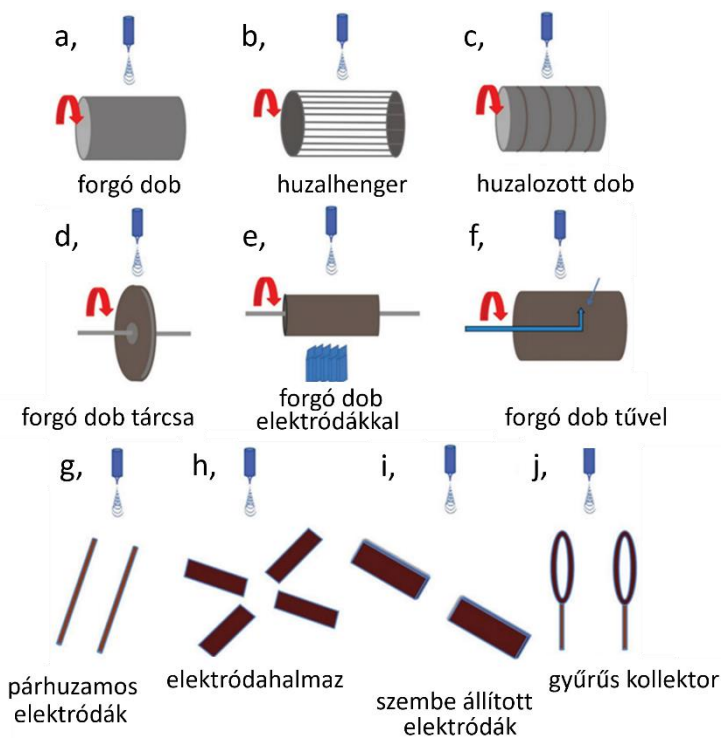
Az áramlási sebességgel a tűt elhagyó oldatmennyiség szabályozható, tehát ugyancsak jelentős hatása van a kialakuló morfológiára. Ha értéke nagy, a folyadéksugár akadozva folyik, ami gyöngyös szerkezetű, vastag átmérőjű szálakat eredményez a megnövekedett térfogat és a rendelkezésre álló rövid száradási idő miatt. Ebből kifolyólag az eljárásnak a kicsi áramlási sebesség kedvez, mivel ekkor egyensúly áll fenn eltávozott és a kapillárisból érkező pótló folyadékmennyiség között [5]. Ebben az esetben stabil kúpos és instabil, visszahúzódó (közvetlenül a tű belsejéből kiinduló, cseppmentes) sugárprofilok felváltva hagyják el tűt, ami a szálak jelentős méretingszóródását eredményezi (7. ábra) [2].



7. **ábra:** Az áramlási sebesség hatása, a): stabil, kúpos sugár, b): instabil, visszahúzódó sugár, c): eltérő átmérőjű nanoszálakról készült SEM kép [2].

Az oldat- és a szálképzési paraméterek mellett a környezeti tényezők is befolyásolják a folyamatot. A páradús levegőben a sugár felületén víz csapódik ki, ami megakadályozza a szálak további nyúlását, míg a relatív alacsonyabb páratartalom gyorsabb oldószerpárolgást idéz elő és hozzájárul a vékony szálak kialakulásához. A hőmérséklet az oldószer elpárolgási sebességét, ezáltal az oldat szálképzés közbeni viszkozitását befolyásolja. Szélsőségesen kicsi viszkozitás esetén nem alakulnak ki folytonos szálak, nagyon nagy viszkozitás esetén pedig az oldatból történő szálibocsátás okoz nehézséget [5,6].

Különböző kialakítású szálgyűjtők a szálak igen eltérő morfológiáját és eloszlását eredményezik, mivel a kollektor geometriája az elektromos erőterre, kinematikája a szálak lerakódására van hatással. Egy relatív gyorsan forgó dob szakadozott szálakat eredményezhet, egy lassan forgó dobon pedig a keletkezett háló elrendezése sztochasztikus. Ha a forgó henger sebessége összhangban van a szálak lerakódásának sebességével, akkor a paláston orientált szerkezet alakul ki [5,6].

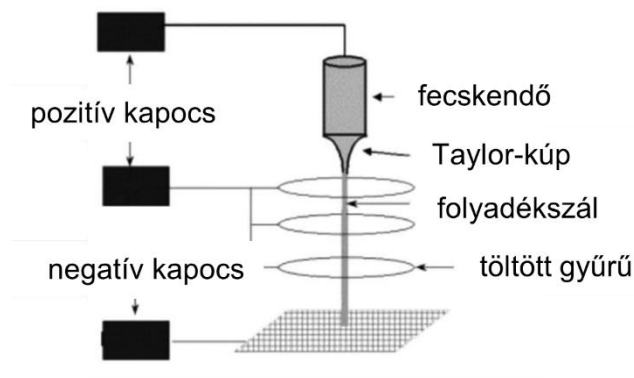


8. **ábra:** Szálgyűjtő dobok és elektródák [5].

A 8. b) ábrán látható huzalhengeres szálgyűjtőt alkalmazva, bár a nanoszálak első rétege nagy fokú rendezettséget mutat, az ott felhalmozódó töltések felelősek a későbbi, egyenetlen rétegek kialakulásáért. A huzalozott dob (8. c) ábra) és a forgó tárcsa (8. d) ábra) a geometriájuknak köszönhetően a szálak célzott lerakódását eredményezik, míg a forgó dob belsejébe tűt helyezve kiterjedt háló alakul ki a dob palástján (8. f) ábra). Elektro-szálképzéssel nanoszálás paplan mellett 3D-s szerkezet is előállítható, például a folyadékszállal ellentétes töltésű elektródák alkalmazása esetén a keletkezett, rendezett, rézsútós szálak összessége keskeny átmérőjű csövet alkot (8. e) ábra) [5].

Forgó szálgyűjtők mellett statikus kollektorokat is alkalmaznak az orientált nanoszálás szerkezet eléréséhez. Az elektromos mezőre elektródákkal hatva a folyadéksugár az elektródák közti legrésben oda-vissza ugráló pályára kényszeríthető és a kialakítástól függően rendezett (8. g) ábra) vagy véletlen elrendezésű (8. h) ábra) struktúra hozható létre. Az elektro-szálképzett szerkezetek változatosságát igazolja, hogy a hálós, csöves struktúrák mellett a látható gyűrűs kollektorok egyikének forgatásával sodort szálköteg is előállítható [5].

A szálak lerakódásának helyét precíziós elektro-szálképzési eljárással lehet pontosítani (9. ábra). A szálképző tű és a kollektor közt elhelyezett, az oldattal azonos töltésű gyűrűk falként zárják közre a folyadékszálat, ezzel megakadályozva annak a hengerfalon kívülre jutását. Emellett a töltött gyűrűk az eljárás során mindvégig biztosítják a stabil sugár fennállását [5].



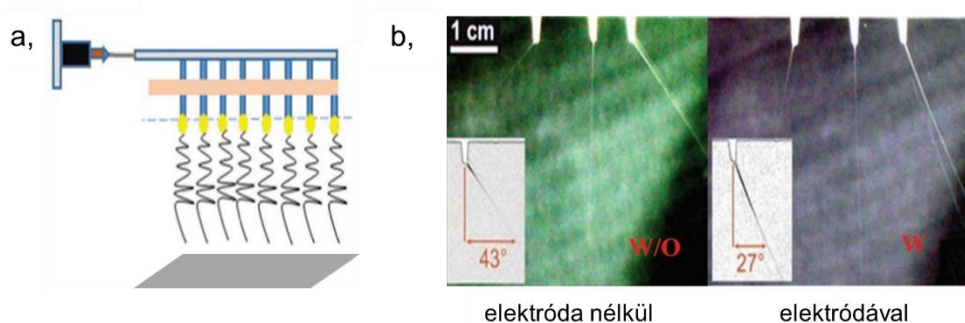
9. ábra: Precíziós elektro-szálképzés elrendezése [5].

2.1.4. Termelékenység fokozása

Mivel a nanoszálak széleskörben felhasználhatók, ezért előállításukra jelentős igény van, amit a hagyományos elektro-szálképzés kis gyártási sebességével nem lehet kielégíteni. A problémára az eljárás különféle továbbfejlesztése – több kapillárisos és kapilláris nélküli szálképzés – jelent megoldást [5].

Az előbbi módszer a hagyományos elektro-szálképzés elvén alapszik és a tűkből felépíthető, összetett elrendezésből kifolyólag több változata is kialakult. Ezek közül a

legegyszerűbb összeállítás a kapillárisok egy sorba rendezése (10. a) ábra), amely alkalmas több oldat egymástól független szálképzésére. Emellett tűk négyzetes, elliptikus és koncentrikus körös elrendezésével is létrehozható egyenletes nanoszálás szerkezet, jelentősen nagyobb hatékonysággal. A tűk hegyénél azonban a helyi elektromos térerősségre a környező tűk is hatással vannak. Segédelektrodák beépítésével ez a zavar kiküszöbölhető, a szálképzési folyamat stabilabb és a szomszédos tűkből kiinduló folyadékszálak közti szög is lecsökken (10. b) ábra). Így, a hagyományos eljáráshoz hasonló körülményeket biztosítva, a tűk számával lineárisan növekvő mennyiségű nanoszál hozható létre. Ez a nagyobb oldatmennyiség miatt a több kapillárisos elektro-szálképzés nagyobb feszültségigényét eredményezi [5].



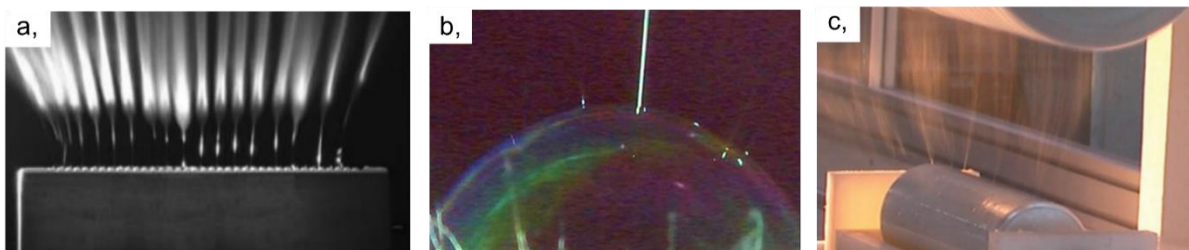
10. ábra: Több kapillárisos szálképzés a): sorba rendezett kapillárisok [16], b): elektróda hatása a folyadékszálak közti szögre [5].

A hagyományos eljárással szemben, kapilláris nélküli szálképzéssel is fokozott termelékenységgel állítható elő ultravékony nanoszálás szerkezet. Ebben az esetben a folyadékszálak nem a tűhegyekről, hanem az oldat szabad felületéről vagy az azon keletkező apró folyadék-kitüremkedésekről egyidejűleg indulnak ki (11. a) ábra). Így a kapilláris nélküli szálképzés során elengedhetetlen, hogy az elektromos erők a folyadékfelületen összpontosuljanak, amire több fejlesztés született.

Az elektromos és mágneses mezők alkalmazása mellett a buborékos elektro-szálképzés is pozitív eredményeket mutatott, a polimer oldatba gázt (levegő, CO₂, N₂) vezetve, a keletkező buborékok felszínét nagyszámú elektrosztatikusan töltött sugár hagyta el (11. b) ábra).

A termelékenység még tovább fokozható egy forgó szálképző fej alkalmazásával, amivel a hagyományos elektro-szálképzéshez képest több ezerszeresére nő a nanoszálgyártás hatékonysága (11. c) ábra). Ekkor az egyszerű, általában hengeres, tárcsás vagy gömb kialakítású szálképző fejet az oldatba merítik és úgy csatlakoztatják a nagyfeszültségre. A töltött sugarakat az elektrosztatikus erők mellett a fej forgásából adódó mechanikus erők is nyújtják. A függőleges elrendezésben a motorral hajtott forgó fej a kollektor alatt helyezkedik el, így a fejet elhagyó, nagyszámú folyadékszál

mellett az esetlegesen leeső oldatcseppek nem okoznak kárt keletkezett nanoszálás szerkezetben [5].

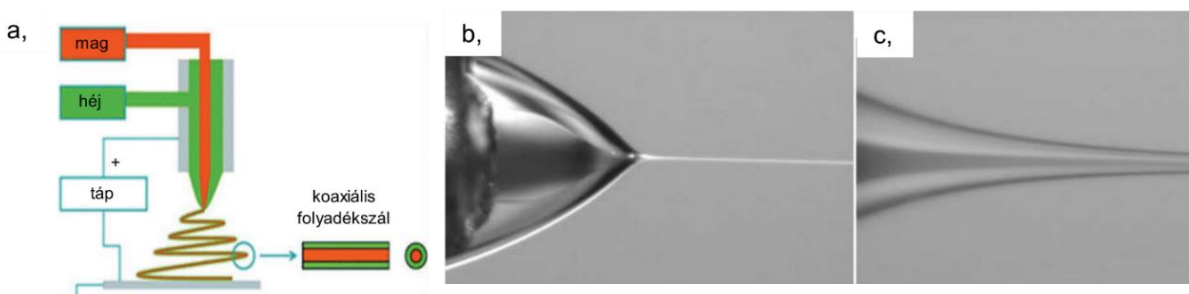


11. ábra: Kapillaris nélküli szálképzés a) az oldat szabad felületéről [17], b) oldatbuborék felszínéről [18], c) forgó, hengeres szálképző fejjel [5].

2.1.5. Koaxiális elektro-szálképzés

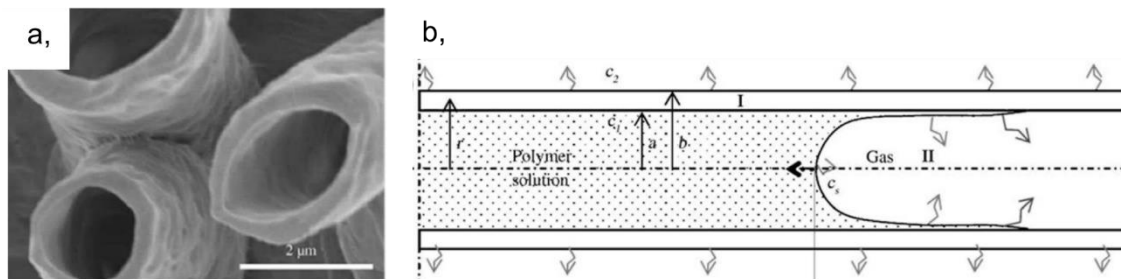
Az elektro-szálképzés során alkalmazott tűt koaxiális kapillárisra cserélve lehetőség nyílik összetett szerkezetek előállítására. Így egy lépésben, nagy hatásokkal és a mag-héj arány beállításával állíthatók elő kombinált szerkezetek anyagátársítások széles választékából [5,12].

A kapillaris két, koaxiális csatornájába vezetett, két különböző polimer oldatból nagyfeszültség hatására szintén Taylor-kúp alakul ki, amelyben a külső csatornából érkező héj anyag magába foglalja a belső, mag oldatot (12. ábra). A kúpot elhagyó folyadéksugárban és a megszilárdult nanoszálás szerkezetben is stabilan fennmarad és elkülönül egymástól a két réteg. Az egyszerűsége mellett további előnye a koaxiális szálképzésnek, hogy más eljárásokkal szemben nem igényel utólagos kezelést. A kívánt minőség eléréséhez azonban fontos a különböző paraméterekkel rendelkező oldatok (viszkozitásának, vezetőképességének, áramlási sebességének) megfelelő összehangolása. A polimer oldatokhoz választott oldószerek is kritikusak a koaxiális elektro-szálképzés eredményességére nézve: egymással keveredő oldószerek, de a másik oldat oldószereivel nem keveredő oldott anyagok a tű hegyénél kicsapódva akadályozzák a szálképzési folyamatot.



12. ábra: Koaxiális szálképzés a) sematikus ábra az elrendezésről [5], b) Taylor-kúp [19], c) folyadékszál [19].

Az eljárással illékony köpenyoldat és lassan párolgó magoldat esetén mikrocső is előállítható (13. a) ábra). Ebben az esetben a magoldat a már a megszilárdult, külső burokrétegen keresztül párolog el fokozatosan, majd annak belső falára rakódik le (13. b) ábra) [5,12].



13. ábra: Koaxiális eljárással előállított mikrocső a): mikrocső SEM képe [20], b): csőképződés folyamata [20].

2.2. Az FFF technológia

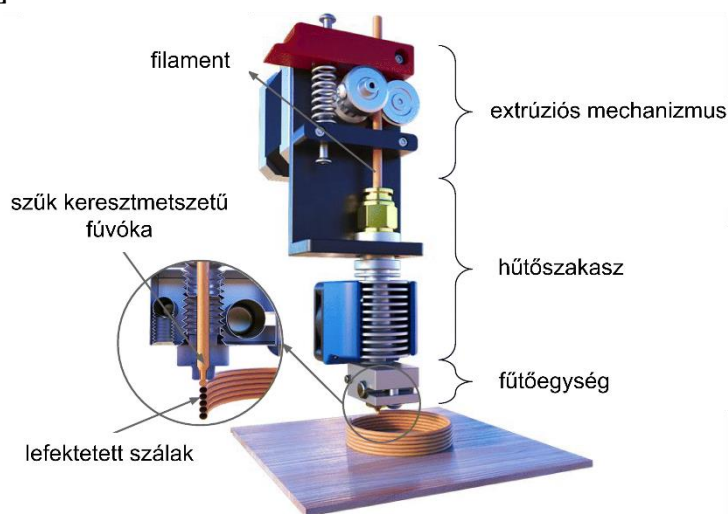
2.2.1. Áttekintés

Az FFF (fused filament fabrication) technológia, azaz ömledékrétegzés egy AM (additive manufacturing) gyártási eljárás, amelynek során a lebontó gyártástechnológiákkal szemben a kívánt geometriát rétegről rétegre építik fel, rendszerint megömlesztett termoplasztikus polimer filament felhasználásával. Az FFF és FDM (fused deposition modeling) ugyanazt a gyártástechnológiát jelölik, azonban az utóbbi jogvédett elnevezés. Az FFF az additív gyártástechnológiák közül költséghatékonyságával tűnik ki, ami alacsony beruházási, karbantartási és anyagköltségének köszönhető. Ennek következtében az ipari alkalmazás (RPT, kiegészítő termékgyártás) mellett a magánfelhasználók körében is népszerű. Széleskörű felhasználása továbbá a felhasználóbarát sajátosságával és változatos alapanyagválasztékával (polimer, fém, kerámia) magyarázható. Az FDM nyomtatás megjelenését 1989-re datálják, kifejlesztése a Stratasys cég alapítójának, Crumpnak a nevéhez köthető. Bár az elmúlt évtizedekben az AM technológiák jelentős fejlesztéseken mentek át, az FFF továbbra is szerény pontosságú, ámde nagyon könnyen hozzáférhető gyártástechnológiának számít [21,22].

2.2.2. Az FFF nyomtatás működési elve

Az FFF technológia során a berendezés nyomtatófeje által lefektetett 2D-s ömledékrétegek függőleges/z-tengely menti egymásra helyezéssel épül fel a kívánt 3D-s alak, jellemzően termoplasztikus polimerek felhasználásával. A nyomtatás első lépéseként egy léptetőmotor a hőre lágyuló polimer filamentet a behúzó görgőkkel a

fűtött extrudáló szakaszba vezeti. Itt az előtolás okozta nyomás segítségével a szilárd filament előre tolja a maga előtt már megolvadt anyagot. A megfelelő nyomás megválasztása elengedhetetlen a sikeres nyomtatáshoz, mivel a kis nyomás egyenetlen anyagáramlást, a túl nagy nyomás pedig a törékeny filament tönkremenetelét eredményezi. A polimert ömledékállapotba hozó fűtőblokk előtt a filament egy hűtőbordákkal és ventilátorokkal ellátott szakaszon halad át, amely megakadályozza, hogy a filament idő előtt megolvadjon, ezzel meggátolva az előtolást. A fűtött szakaszon felmelegített polimer ömledék a szűk keresztmetszetű fűvókából a modellterbe jut, ahol az asztalhoz vagy az előző réteghez kapcsolódva megszilárdul [22].



14. ábra: A berendezés felépítése [22].

A nyomtatáshoz előszeretettel alkalmazott termoplasztikus polimereknek a viszkozitása az eljárás folyamán jelentős változásokon megy át. A filament megömlesztése a fűtő szakaszon, valamint az átsajtolása a szűk keresztmetszetű fűvókán az ömledék viszkozitáscsökkenését eredményezi. A polimer a folyamat során nagy nyírási igénybevételnek van kitéve, így a pszeudoplasztikus (nyírásra vékonyodó) jellegéből adódóan tovább csökken a viszkozitása. A nyomtatófejet elhagyva azonban az ömledéknek hirtelen kell nagy viszkozitásnövekedést mutatnia, hogy a nyomtatott geometria a kívánt formában szilárduljon meg. A részben kristályos polimer (PLA, PET) nyomtatása során a megömlesztett anyag viszkózus folyós fizikai állapotba kerül, szerkezetében tehát kizárólag amorf fázis van jelen. Ahogy az asztalra lefektetett szálak az alacsonyabb hőmérsékletű környezet hatására hűlnek, elérik a T_{kr} kristályosodási hőmérsékletet. Ekkor az amorf fázis mellett megjelennek kristályos részek is, ami nyomtatott termék térfogatcsökkenését eredményezi [22].

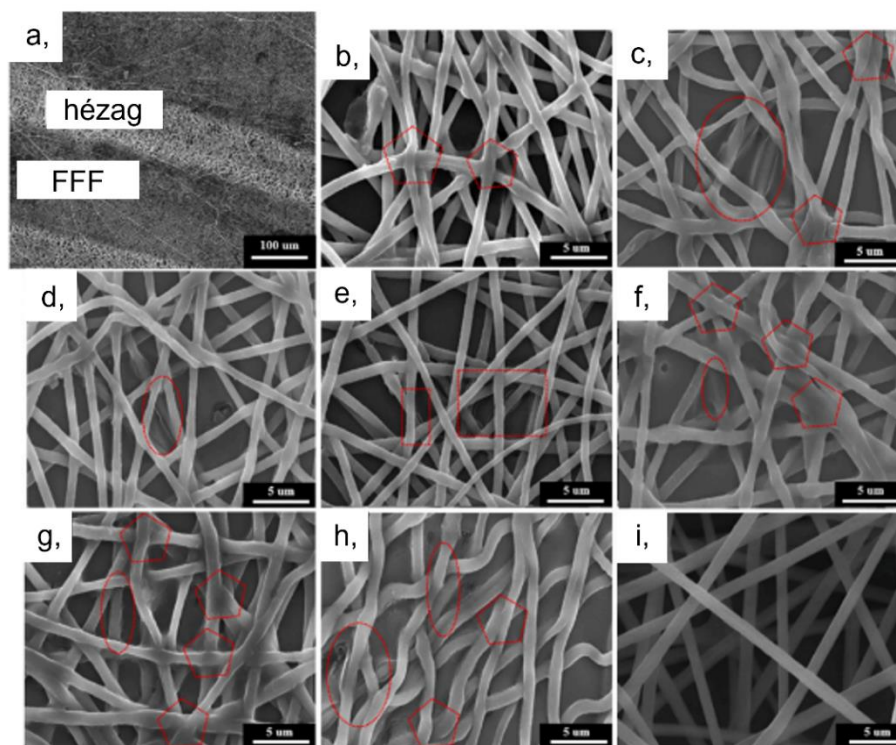
2.3. Önerősített nanoszálás PLA szerkezetek és alkalmazásuk

Napjainkban előszeretettel fejlesztenek összetett szerkezeteket, amelyekkel lehetőség nyílik az alkotóelemek előnyeit egyesítve a gyártmány adott célra történő előállítására, mi több, magasabb műszaki tartalommal való felruházására. A PLA az FFF nyomtatás népszerű alapanyaga, emellett jól megválasztott oldószerekben feloldva szálképzésre is alkalmas. A belőle előállított komplex struktúrák széles körben felhasználhatók.

2.3.1. Nanokompozitok előállítási paramétere

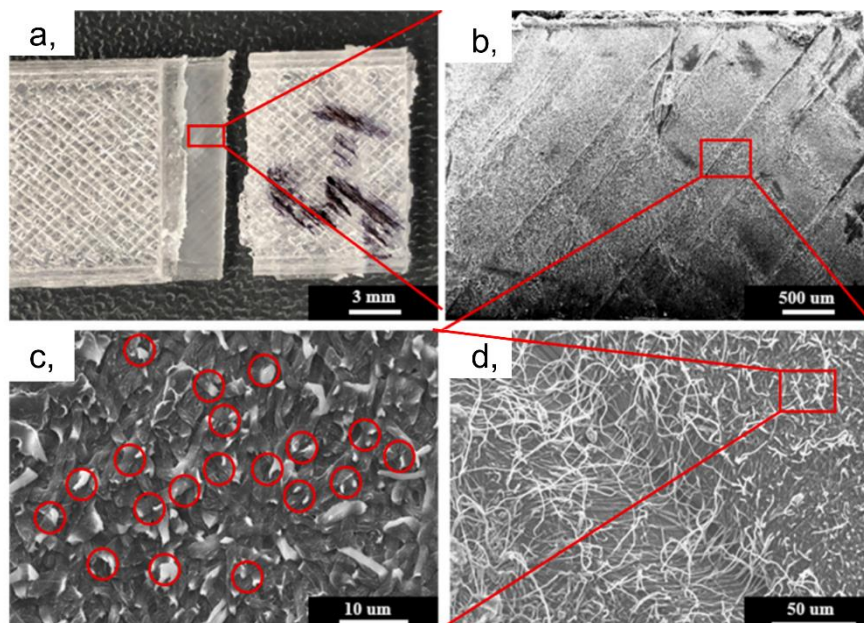
He és Molnár [23] nanoszálakkal erősített 3D nyomtatott nanokompozitok gyártási paramétereinek optimalizálását tűzte ki célul a szerkezet mechanikai tulajdonságainak fokozása érdekében. Az önerősített PLA kompozitok nanoszálás paplanját elektro-szálképzési eljárással, a paplan két oldalára nyomtatott mátrix rétegeit pedig FDM technológiával állították elő.

A nyomtatási paraméterek közül (fúvóka hőmérséklete, munkatér hőmérséklete, kitöltési sűrűség) a fúvóka hőmérséklete volt jelentős hatással a nanokompozit szerkezeti tulajdonságaira. A fúvóka hőmérsékletét növelve a nanoszálás paplanban található összeolvadt csomópontok mellett a nanoszálak és nyomtatott réteg között határfelületi adhézió alakult ki, ahogy azt a 15. ábra is mutatja.



15. ábra: Szálmorfológia, a): A nanokompozit mikrostruktúrája, b)-i): A különböző hőmérsékleten nyomtatott kompozitok nanoszáljainak morfológiája. Az ötszögek összeolvadt csomópontokat, az ellipszisek határfelületi kötéseket, a téglalapok pedig kitöltetlen területeket jelölnek [23].

Az rétegek közötti nyírási teszt és a morfológiai vizsgálat is alátámasztja, hogy a legalacsonyabb nyomtatási hőmérséklettel előállított mintában jelentősen kisebb mértékű a tapadás, mivel a kompozit az átlapolásnál szétvált. A töretfelületet vizsgálva kiderült, hogy a paplan és nyomtatott rétegek között megfelelő mértékű adhézió alakult ki, hiszen a 16. ábra SEM képein tört nanoszálak láthatók, kihúzott szálaknak nincs nyoma. Ezzel szemben a nyomtatott rétegek nem tudtak megfelelően összekapcsolódni, mivel az ömledék nem hatolt át a nanoszálakon az alacsony fűvókahőmérséklet következtében [23].



16. ábra: Nanoszálakkal társított 3D nyomtatott minták. a) A nyírási teszt során kettévált minta képe, b)-d): Az átlapolási felület SEM képei különböző nagyításban [23].

A Newton-féle hűtési törvény szerint extrapolált eredmények nem mutattak jelentős különbséget a különböző hőmérsékleten nyomtatott minták esetén (5 ms). Így az egyébként is lassú kristályosodási sebességgel rendelkező PLA kristályosodására nincs hatással a fűvóka hőmérséklete [23].

He és Molnár [23] különböző hőmérsékleten előállított kompozitok mellett, eltérő mennyiségű nanoszál tartalmú mintákat is vizsgált. A nanoszálak göcképzőképzőként heterogén nukleációt idéznek elő, ami a nyomtatott mátrix kristályos részarányát növeli. A kompozit nanoszáltartalmát csak egy bizonyos mértékig növelve (6,5%) érhető el magasabb kristályos részarány (χ). 10,1% PLA szártartalmú kompozit esetén már a magas nanoszáltartalom gátolta a polimer láncok mozgását, ezáltal a kristályosodást is. Magasabb χ esetén a szerkezet szilárdsága nőtt, mivel alacsony hőmérsékleten a nanoszálak bizonyos mértékű terhelést tudtak felvenni a mátrixról. A szakítóvizsgálat alapján a 10,1% nanoszáltartalmú minta volt a legmagasabb modulusú és szakítószilárdságú, ami a 15. ábra SEM képein látható egyenletesen elhelyezkedő, meg nem olvadt nanoszálakkal magyarázható. A

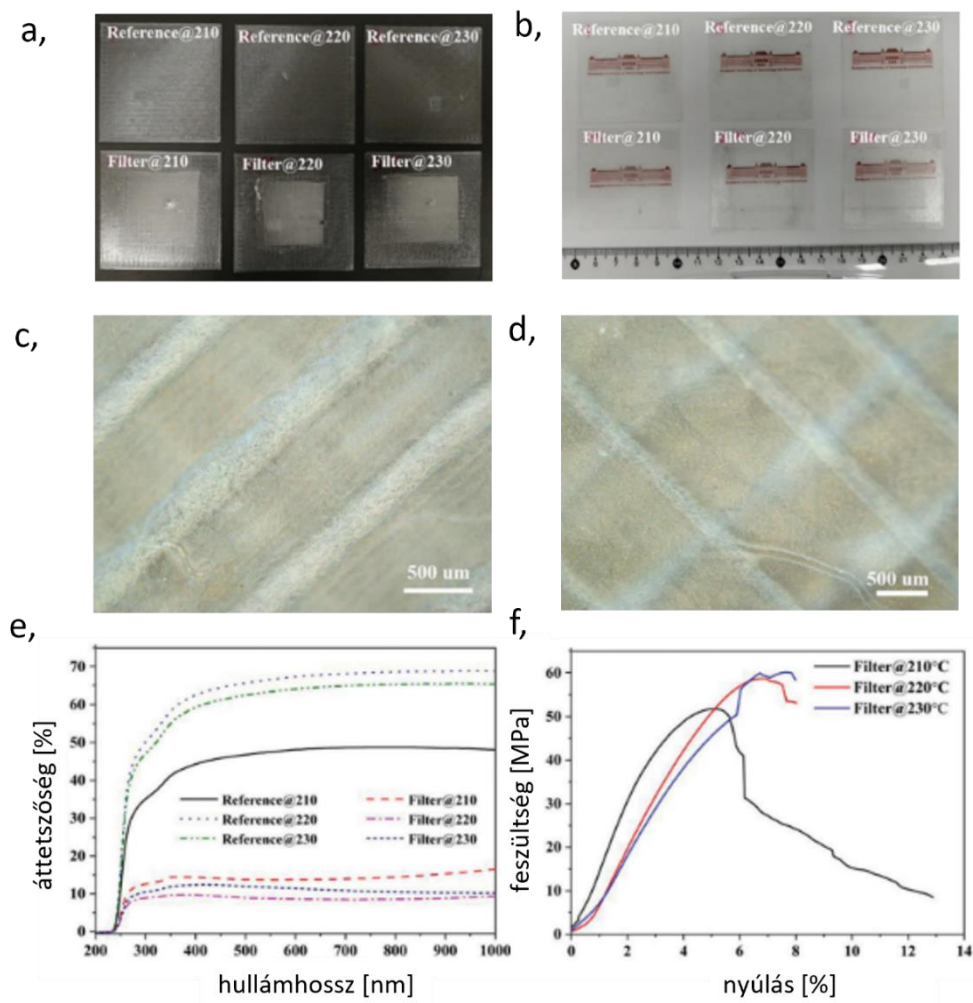
nanoszálak a szomszédos nyomtatott támasztékokat hídként kötötték össze, így több PLA szál alkalmazásával a kitöltetlen területek száma csökkent, a kompozit szívósabbá vált és képes volt nagyobb nyúlást elviselni.

2.3.2. Szűrőtechnikai alkalmazás

He és társai [24] egy hierarchikus szerkezetű nanoporozus maszkszűrőt fejlesztettek ki, amely a hagyományos maszkokkal szemben biológia úton lebomló, könnyű légzést biztosít, továbbá áttetszősége miatt megkönnyíti a maszkviselők közti kommunikációt. Az önerősített struktúrának a PLA nanoszálaira FDM technológiával támasztékként szolgáló PLA rácsréteget nyomtattak, ezzel megerősítve a sérülékeny nanoszálás paplant. A különböző fúvókahőmérsékleten előállított mintákat optikai, mechanikai, morfológiai és a szűrőhatékonyságot vizsgáló méréseknek vetették alá.

Az áttetszőség vizsgálata során nem csak az eltérő nyomtatási hőmérsékleten előállított szűrőket, hanem a nanoszálakat nem tartalmazó, kizárólag a nyomtatott rétegből felépülő mintákat is elemezték. A nanoszál-mentes referenciákon összességében jobban át lehetett látni, a szűrők közül pedig az alacsony hőmérsékleten előállított minták bizonyultak áttetszőbbnek (17. e) ábra). A fúvóka hőmérsékletét növelve nagyobb kontaktfelület alakult ki a nyomtatott részek és a nanoszálak között a polimer ömledék alacsonyabb modulusa következtében, így ezeken a mintákon kevesebb fény hatolt át. Azonban a 17. c) és d) ábrákon látható mikroszkópfelvételek alátámasztják, hogy a nanoszálak megtartották eredeti morfológiájukat, nem olvadtak meg, tehát a kevésbé átlátszó minták is alkalmasak voltak szűrésre. A szakítóvizsgálat alapján elmondható, hogy valamennyi minta megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett, tehát a nyomtatási hőmérséklet csak a morfológiára volt jelentős hatással, ahogy azt a 17. c) és d) ábrák is mutatják [24].

A szűrés hatékonyságát sem befolyásolta közvetlenül a fúvóka hőmérséklete, mivel a kisebb pórusméretet, ezáltal a hatékonyabb szűrést az elektro-szálképzés határozta meg. A vizsgálatok rámutattak, hogy már egyetlen réteg az önerősített PLA struktúrából meghaladja a sebészeti maszkok szűrési hatékonyságát. További rétegek elhelyezésével a szűrés mértéke jelentősen fokozható: két réteg esetén FFP1-es, több mint négy réteg esetén FFP2, egyes mintáknál KN95/N95 szűrési hatékonyság érhető el [24].



17. ábra a)-b): A minták képe különböző háttér előtt, c): 210°C -on előállított minta mikroszkopikus képe, d): 230°C -on előállított minta mikroszkopikus képe, e): A minták UV-látható spektruma, f): A minták szakítógörbéi [24].

2.4. Orvostechnikai felhasználásra tervezett vázanyagok

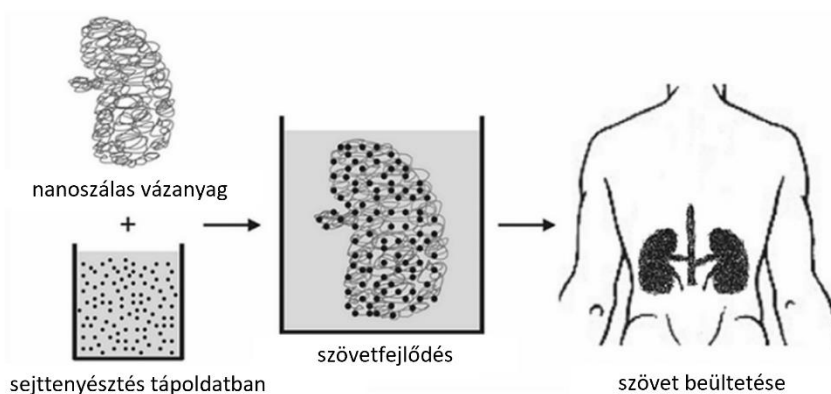
A szövettechnológia/szövetsebészet (tissue engineering) az orvosbiológiai mérnöki tudományok (biomedical engineering) egy diszciplínája, amelynek célja károsodott szövetek és szervek gyógyítása. Az egyik lehetséges eljárás a sérülések kezelésére a vázanyag (scaffold) alapú stratégia, amely során biokompatibilis anyagok biztosítják a megfelelő sejttapadást, és segítik elő a sejtfejlődést a sérült területeken [2,3].

2.4.1. Nanoszálak alkalmazása az orvoslásban

A hagyományos vázszerkezetekkel szemben a nanoszálak vázanyagok képesek fokozott sejttapadást, serkentett sejtnövekedést és fehérje adszorpciót előidézni nagy felület-térfogat arányuknak és a szálak közti pórusoknak köszönhetően. A nanoszálaknak az utóbbi, egyedi tulajdonságai teszik lehetővé, hogy a vázanyagok extracelluláris mátrixként (az emberi és állati sejteket körülvevő, makromolekulákból

felépülő hálóként) viselkednek, így natív környezetet biztosítanak a célsejteknek/célszöveteknek. Kezdetben kizárólag biopolimerekből (élő organizmusok sejtjei által termelt természetes polimerek, pl: keményítő, hialuronsav, fibrinogén, kollagén) álló vázanyagokat állítottak elő a kiváló biokompatibilitásuk és lebomló tulajdonságuk miatt, azonban ma már szintetikus polimerek alkalmazásával is kísérleteznek [2,3].

A nanoszálás szerkezetek mellett, hogy hasonlóságot mutatnak a sejtközi állománnyal, fokozott mennyiségű hatóanyagátadásra is képesek, így felmerült az igény ezek sebkötszerek formájában történő alkalmazására. A sebgyógyulás összetett folyamat, ezért a kötéseknek több funkciót is el kell látniuk: kulcsfontosságú a sebhely védelme, a váladék elvezetése, valamint a betegségeket előidéző mikroorganizmusok/mikrobák elleni védelem. Több kísérlet is született már ilyen antibakteriális tulajdonságokkal rendelkező sebkötszerek előállítására [2,21].



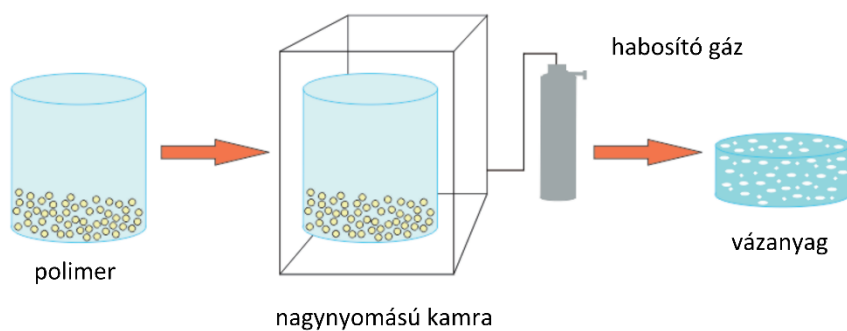
18. ábra: Szövettechnológia/szövetsebészet [3].

2.4.2. Az elektro-szálképzés és az FFF technológia kombinálása

Kezdetben vázanyagok előállítására összetett rendszereket hoztak létre, amelyek egyik komponensének – rendszerint valamilyen szerves oldószernek – a szelektív kioldását alkalmazták (pl: termikusan indukált fázisszeparáció, fagyasztva szárítás). Ezek az oldószeres eljárások azonban körülményesek és alkalmatlanok a vázanyagok szempontjából kulcsfontosságú szerepet betöltő tulajdonságok, mint például a geometria és a pórusméret szabályozására [1,4].

Pórusos vázanyagok kialakítását teszi lehetővé a gázhabosítás is (19. ábra), amellyel oldószer alkalmazása nélkül érhető el a kívánt szerkezet. A magas hőmérsékletű sajtólással kialakított szilárd polimer mintát több napra egy nagynyomású gázkamrába helyezik. Itt a gáz (pl: CO₂, N₂ vagy a legtöbb polimerben kiválóan oldódó szuperkritikus szén-dioxid - scCO₂) a mintába beszívároghatva formálja azt, létrehozva így a sejtek beágyazására alkalmas lyukacsos, porózus struktúrát. A technológia előnye, hogy nem használ az élő organizmusokra veszélyt jelentő szerves oldószert. Emellett a minta nem igényel utólagos kezelést, a hőmérséklet és a nyomás

változtatásával a pórusszerkezet könnyedén alakítható, ugyanakkor hátrányt jelent az eljárás korlátozott sebessége [1,4,25].



19. ábra: A gázhabosítás sematikus ábrája [26].

Vázanyagok előállítására külön-külön az elektro-szálképzés és az FFF technológia is alkalmas, ugyanakkor az utóbbi években ezek kombinálására – az egyes eljárások hátrányainak kiküszöbölése végett – is megjelentek az első tudományos eredmények. Az AM technológiára jellemző, rétegről rétegre felépülő komplex struktúra a 3D-s CAD modellek mellett, CT vagy MRI-képek közvetlen felhasználásával is előállítható, ezáltal lehetőség nyílik a páciens számára személyre szabott, egyedi vázanyag kialakítására. Az FFF-fel felépíthető, gondosan megtervezett geometriával szemben az elektro-szálképzéssel előállított paplan szerkezete előre nem tervezhető a nanoszálak véletlenszerű lerakódása miatt [1,4].

A két technológiával létrehozott vázanyagok közötti legszembevetőbb különbségek a volumenben és a szálátmérőben mutatkoznak meg. FFF esetén a kívánt alakzat x , y és z irányú kiterjedésének kizárólag a berendezés méretei szabnak határt. Az elektro-szálképzéssel előállított paplan kiterjedése azonban síkszerű: vastagsága nagyon korlátozott a kollektoron kialakult nanoszálakon felhalmozódó töltések miatt, amelyek gátolják a további szálak lerakódását. Ami a szálátmérőt illeti, az FFF limitált felbontása miatt rendszerint tized milliméteres, míg elektro-szálképzéssel akár nanométeres mérettartományba eső szálak is előállíthatók. A két technológia ötvözésével tehát bimodális, mikro- és nanoszálakból felépülő hálós szerkezet hozható létre. A nyomtatott szálak a vázanyag mechanikai tulajdonságaival (szilárdság) szemben támasztott elvárásokat elégitik ki, az elektro-szálképzett nanoszálak pedig a rendelkezésre álló felületet hatékonyan növelve megfelelő adhéziót biztosítanak a sejtek számára. Az említett sajátosságok következtében a két technológia kombinálásával létrehozott vázanyag összefüggő, átjárható, porózus szerkezetű rendezett sejt szerkezetű alakul ki és növekednek, ami igazolja ezeknek a hierarchikus szerkezeteknek a potenciális alkalmazási lehetőségét szövetek mesterséges úton történő tenyésztésére [1,4].

2.5. Az irodalom összefoglalása, célkitűzések

Az elektro-szálképzés a nanoszálgyártás egyik legelterjedtebb módja. A sztochasztikus folyamatra a szálképzés paraméterei jelentős hatást gyakorolnak, ami a szálak morfológiájában is megmutatkozik. Ezt a sokoldalú eljárást széles körben alkalmazzák, hiszen lehetőséget kínál a legkülönbözőbb gyártási paraméterek alkalmazására.

Előszeretettel társítják összetett szerkezetek létrehozásához más gyártástechnológiával is, például a 3D nyomtatással, a két eljárás kombinálása pedig változatos felhasználási módokat kínál. He és társai sikeresen állított elő elektro-szálképzett – 3D nyomtatott nanokompozitokat, amikben megfelelő adhézió alakult ki a nyomtatott és nanoszál rétegek között. A nanoszál tartalom megfelelő megválasztásával növelni tudták a minták kristályos részarányát, létrehozva ezáltal egy szívós szerkezetet.

Napjainkban egyre több figyelmet kapnak a beteg, sérült szervek kezelésére alkalmas vázanyagok. A szövetépítéshez kapcsolódó vizsgálatok, így az elektro-szálképzett – 3D nyomtatott struktúrák is a tudományos érdeklődés középpontjában állnak. Ennek ellenére, ezeknél a szerkezeteknél a kitöltési sűrűség és a kitöltési szög mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását eddig kevésbé vizsgálták, így ezt fogalmaztam meg jelen tanulmány céljaként. Továbbá arra is választ kerestem, hogy a tisztán nyomtatott, nanoszál szöveteket nem tartalmazó referenciákhoz képest milyen eredményt mutatnak a szálpaplannal társított minták.

3. ELŐKÍSÉRLETEK ÉS EREDMÉNYEIK

Kísérleti munkám két fő részre osztható, aminek első felében elsajátítottam a szövedékre történő nyomtatást, valamint optimalizáltam az elektro-szálképzési paramétereket. A felhasznált eredményeket és módszereket a kutatási munka központi egységét képező, az összetett szerkezetek előállítását és vizsgálatát feldolgozó 4. fejezetben használom fel.

3.1. Az első kísérletek: nyomtatás PP szövedékre

Kísérleteimhez kezdetben egy ipari PP szövedékből és különböző kitöltési sűrűségű PLA nyomtatott rétegekből hoztam létre összetett szerkezeteket. Célom olyan, négy nyomtatott rétegből álló minták létrehozása volt, amelyben a második és harmadik rétegek között PP szövedék található.

Ehhez egy 40x40x0,8 mm nagyságú téglatest CAD-modelljéből indultam ki, amelynek a 0,8 mm-es magasságát a nyomtatás során alkalmazott 0,2 mm-es rétegvastagság miatt választottam. A rétegvastagságot a CAD-modellből exportált STL-fájl szeletelésekor állítottam be a PrusaSlicer szoftverrel. Hogy a második és harmadik réteg közé PP szövedéket tudjak helyezni, módosításokat kellett végezni a G-kódban. Egyrészt a nyomtatófejet a kiinduló helyzetbe küldve és a nyomtatást szüneteltetve hozzáférést biztosítottam a mintához. Másrészt a 0,2 mm-es rétegvastagság helyett 0,1 mm-rel magasabbra, 0,3 mm-rel az előző nyomtatott réteg fölé pozicionáltam a nyomtatófejet a PP szövedék vastagságából és a kifesztés pontatlanságából eredően. A 3. réteg 0,1 mm-rel történő megemelése miatt következett, hogy a 4. rétegnél is 0,1 mm-rel magasabbra állítottam a fejet, így biztosítva a két réteg közti 0,2 mm-es távolságot, ami az utolsó 0,2 mm-es réteg nyomtatásához szükséges. A szeletelést követő G-kód, valamint a módosított kód két-két részletét az 1. táblázat tartalmazza. A pontosvesszőt követő szövegek megjegyzések, amiket a nyomtató programfordítója figyelmen kívül hagy, ezek csak a kiragadott kódrészlet megértését szolgálják. Az ékezetek a programnyelvben érvénytelen karakterek, így a megjegyzéseimet ékezetek nélkül írtam. A megjegyzések és utasítások részletes magyarázatát a 2. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: Kódrészletek.

Réteg	Eredeti	Módosított
3.	;LAYER_CHANGE ;Z:0.6 ;HEIGHT:0.2 G1 Z.6 F7800	;LAYER_CHANGE ;Z:0.6 ;HEIGHT:0.2 ;HARMADIK RETEG - PAPLAN G0 X0 Y0 ; utazas extrudalas nelkul az origoba G4 P90000 ; varakozas 90 sec M106 S150 ; ventilator inditasa G1 Z.7 F7800 ; fej 0,6 helyett 0,7 mm-re a talcatol
4.	;LAYER_CHANGE ;Z:0.8 ;HEIGHT:0.2 G1 Z.8 F7800	;LAYER_CHANGE ;Z:0.8 ;HEIGHT:0.2 G1 Z.8 F7800 ; fej 0,8 helyett 0,9 mm-re a talcatol

2. táblázat: A 3. réteghez tartozó megjegyzés- és utasításmagyarázat.

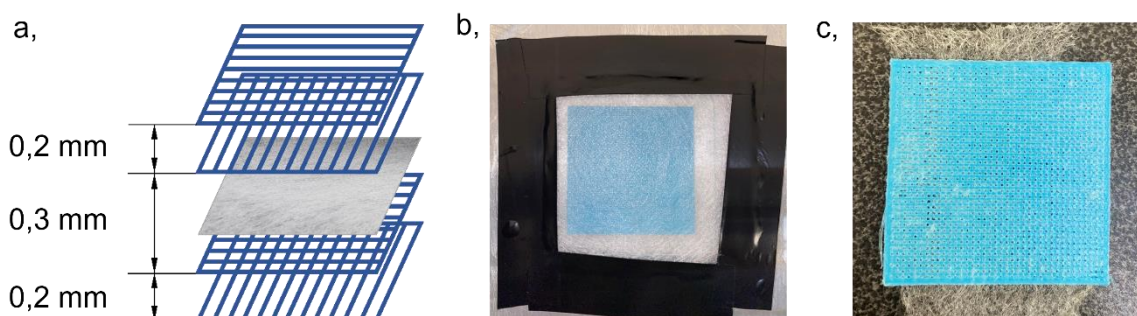
Megjegyzés/Utasítás	Jelentés
;LAYER_CHANGE	A szeletelő program által automatikusan beszúrt megjegyzés arról, hogy egy újabb réteg nyomtatása következik.
;Z:0.6	A szeletelő program által automatikusan beszúrt megjegyzés a nyomtatófej Z irányú pozíciójáról. A megjegyzéseket követő első utasítással ez a 0,6 mm-es asztal-nyomtatófej távolság kerül majd beállításra.
;HEIGHT:0.2	A szeletelő program által automatikusan beszúrt megjegyzés a rétegmagasságról. Ennyivel növekedik majd az előző (0,4 mm-es) Z pozícióhoz képest a nyomtatófej-asztal távolság.
G1 Z.6 F7800	A szeletelő program által automatikusan beszúrt utasítás, amelyben beállítja az előző megjegyzéseknek megfelelően a nyomtatófej Z irányú pozícióját az asztalhoz képest. A fej ezt a helyzetet egészen addig tartja, amíg a kódban nem következik egy újabb Z pozícióra vonatkozó utasítás a következő rétegnél. (G1 – egyenes vonalú mozgás, F7800 – 7,8 m/perc extrudálási sebesség)
;HARMADIK RETEG - PAPLAN	Általam beszúrt megjegyzés a kód megértésének megkönnyítésére. A 3. réteg következik, ahova paplan is kerül.

A nyomtatott rétegeket egy CraftBot Plus (Magyarország) berendezéssel 215 °C-os fűvóka hőmérséklet és 60 °C-os tárgyasztal hőmérséklet mellett állítottam elő 0,4 mm átmérőjű fűvókát alkalmazva. Az FFF technológia során gyakran alkalmazott poliimid (kapton) fóliával bevont alumínium tálca helyett üveg tálcára nyomtattam, amely megfelelő tapadást biztosított, amellet, hogy sima, sík felületén egyenletesebb

szerkezetű, vékony ömledékréteg szilárdult meg. A megfelelő minőség elérése érdekében a nyomtatási sebességet 25 mm/s-nak választottam. A minták előállításához 1,75 mm átmérőjű PLA filamentet (Filamania Kft., Magyarország) használtam.

A háromlépéses folyamatot a 20. a) ábra szemlélteti. (1.) Az FFF nyomtató először két 0,2 mm magasságú réteget fektetett az asztalra, ezt követően a fej kiállt a kiindulási pozícióba, ahol 90 másodpercig várakozott. (2.) Ezalatt a két nyomtatott réteg által alkotott hálós szerkezetre helyeztem a kifeszített PP paplant, amelyet szigetelőszalaggal rögzítettem az asztalhoz a 20. b) ábrának megfelelően. (3.) 90 másodperc elteltével a fej a módosított G-kódnak megfelelően 0,3 mm-rel az előző FFF réteg felett folytatta a nyomtatást, újabb két réteget helyezett a szövedékre.

A kész szerkezet alkotóelemei egyben maradtak, a minta nem vált szét. A nyomtató a megemelt fejnek és helyes szintezésnek köszönhetően lapos, szétterülő rétegek helyett, szép egyenletes rétegeket fektetett a szövedékre (20. c) ábra). A sikeres mintaelőállítás arra ösztökélt, hogy az elsajátított ismereteket, kipróbált módszereket felhasználva kísérletet tegyek nanoszálal szövedékre történő nyomtatásra is. Így az elkövetkező kísérleteimet a fejezetben leírtak alapján terveztem meg.



20. ábra: Minták előállítása a): sematikus ábra, b): a kifeszített paplan nyomtatott rétegekre helyezése.

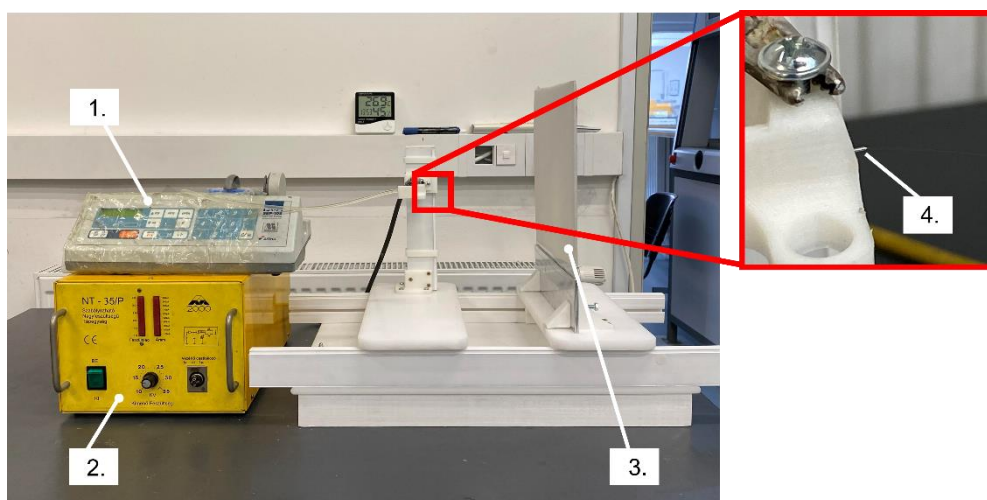
3.2. Szálképzési paraméterek optimalizálása morfológiai vizsgálattal

He és Molnár [23] kutatásában leírtak szerint, különböző koncentrációjú oldatokat állítottam elő 4060D típusú PLA granulátum (NatureWorks LLC, USA)($M_w=190$ kg/mol [27]) kloroform (Millipore Corporation, Emplura, Németország) és N,N-dimetil-formamid (DMF), (Molar Chemicals Kft., Magyarország) oldószerek 9:1 arányú keverékében feloldva. A bekevert 4, 6, 8, 10, 12 m%-os oldatokat négy órán keresztül, 50 °C-on kevertem mágneses keverővel. Mivel a kutatásukban He és Molnár más típusú (PLA 3100 HP) PLA-t használtak, ezért az előkísérletek során a szálképzési paraméterek optimalizálását tűztem ki célul. Az oldatkoncentrációnak, a feszültségnek és az adagolási sebességnek tanulmányoztam a szálak morfológiájára gyakorolt hatását. A paramétereket a 3. táblázat tartalmazza. Céлом minél kisebb átmérőjű, minél egyenletesebb nanoszálakból álló paplan előállítása volt.

3. táblázat: Az előállított nanoszálás szövedékek paraméterei (K-koncentráció, F-feszültség, A-adagolási sebesség).

Minta neve	Koncentráció [m%]	Feszültség [kV]	Adagolási sebesség [ml/h]
K1	4	20	2
K2	5	20	2
K3	6	20	2
K4	8	20	2
K5	10	20	2
K6	12	20	2
F1	6	15	2
F2	6	20	2
F3	6	25	2
A1	6	20	1
A2	6	20	2
A3	6	20	3

Az eltérő koncentrációjú (4, 6, 8, 10, 12 m%) oldatokból először a feszültséget változtatva (15, 20, 25 kV) állandó, 2 ml/h-s adagolással, majd pedig rögzített 20 kV feszültség mellett, változó adagolási sebességet (1, 2, 3 ml/h) alkalmazva állítottam elő nanoszálás szövedékeket. A szálképzést vízszintes elrendezésben végeztem, a 21. ábrának megfelelően. Minden esetben a 20 ml-es fecskendőbe töltött oldatot egy fecskendő pumpa (Aitecs SEP-10S plus, Litvánia) adagolta egy szilikon csövön keresztül a 0,51 mm belső átmérőjű tű hegyéig. A rendszerre kapcsolt nagyfeszültséget egy MA2000 NT 35/P (Magyarország) típusú tápegység biztosította. A tű-kollektor távolságot rendre 180 mm-nek választottam, a kollektorra pedig alufóliát helyeztem. A mintákat mintegy 2 percig gyűjtöttem, majd azokon mikroszkópi vizsgálatokat végeztem.



21. ábra: A szálképző berendezés összeállítása az előkísérlethez: 1.: fecskendőpumpa, 2.: tápegység, 3.: kollektor, 4.: szálképző tű.

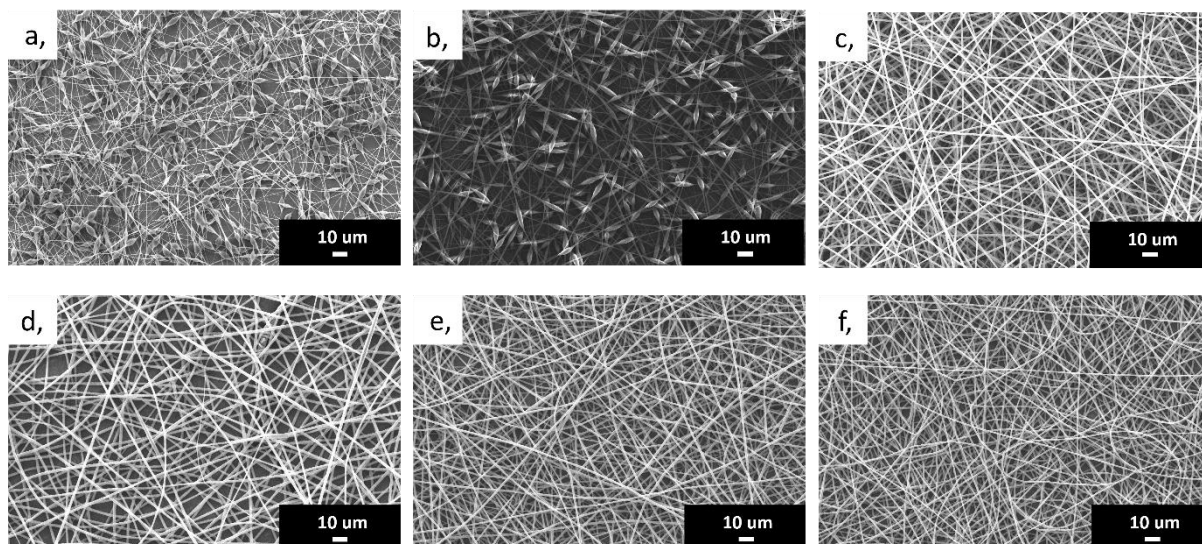
A kész mintákat egy nagyon vékony réteg arany-palládium ötvözzel vontam be, majd pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) (JEOL 6380 LA, Japán) vizsgáltam. A szálak átmérőjét az ImageJ szoftver segítségével határoztam meg. A 2000-szeres nagyítással készített képeken található összes – kb. 35-80 – szál átmérőjét megmértem.

A nanoszálakról készült SEM képek a 22., 23., 25., és 26. ábrákon láthatók, az eltérő paraméterekkel előállított szálak átmérőit és szórásait pedig az 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat: A nanoszálás minták előállítási paramétereit, a szálak átlagos átmérője és annak szórása (K-koncentráció, F-feszültség, A-adagolás).

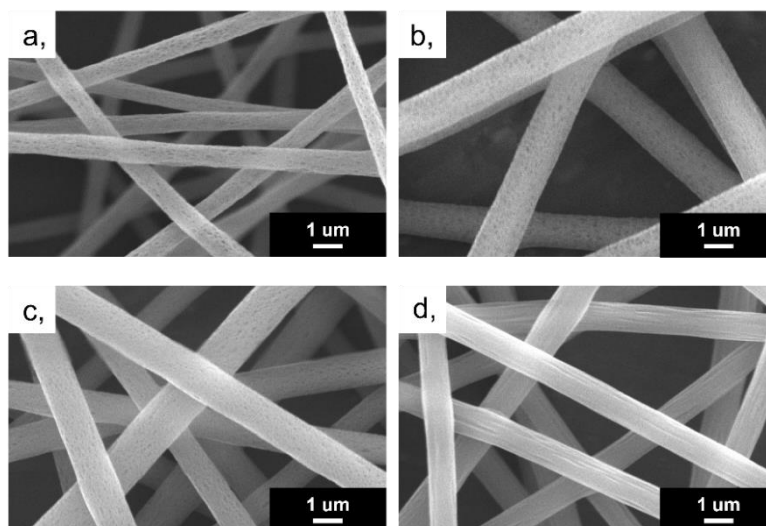
Minta neve	Koncentráció [m%]	Feszültség [kV]	Adagolási sebesség [ml/h]	Átlagos szálátmérő [μm]	Szálátmérő szórása [μm]
K1	4	20	2	0,396 (gyöngyös)	0,081
K2	5	20	2	0,580 (gyöngyös)	0,132
K3	6	20	2	1,092	0,213
K4	8	20	2	1,629	0,240
K5	10	20	2	1,159	0,231
K6	12	20	2	1,038	0,096
F1	6	15	2	1,092	0,288
F2	6	20	2	1,092	0,213
F3	6	25	2	1,043	0,306
A1	6	20	1	1,05	0,288
A2	6	20	2	1,092	0,213
A3	6	20	3	0,845	0,185

A fentebb tárgyaltaknak megfelelően a koncentráció jelentős hatással volt a kialakuló morfológiára. A SEM képek azt mutatják, hogy 6 m% alatt a kis koncentráció következtében gyöngyös szálak képződtek (22. a)-b) ábra). A *c* érték növelése azonban már vékony, homogén szálak szerkezetet eredményezett (22. c)-f) ábra).



22. ábra: Az oldatkoncentráció hatása a nanoszálak morfológiájára, a): 4 m%, b): 5 m%, c): 6 m%, d): 8 m%, e): 10 m%, f): 12 m%.

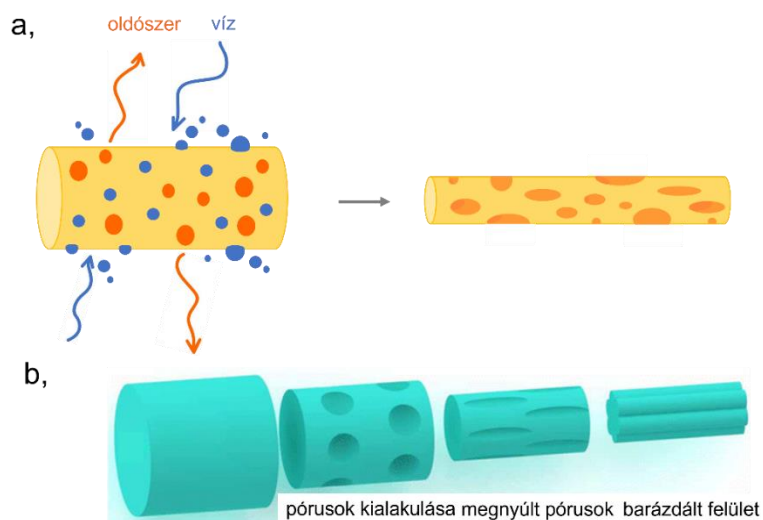
A keletkezett mintákat közelebbről megvizsgálva jelentős különbség fedezhető fel az eltérő koncentrációjú oldatokból képzett szálak felületi morfológiájában (23. ábra). 6 és 10 m% között porózus felületű szálak keletkeztek, aminek háttérében az illékony oldószer állhatnak. A szálképzés folyamata endoterm, mert a párolgó oldószer hőt von el a környezettől, aminek következtében a folyadéksugár és a gyors párolgás miatt lehűlt levegő határfelületén kondenzált vízgőz keletkezik. A töltött sugár magához vonzza az apró, poláros vízmolekulákat, amelyek a felszínen maguk után lenyomatot hagyva porózus szálakat eredményeznek (24. a) ábra) [28,29,30].



23. ábra: A szálak felületi morfológiája a): 6 m%, b): 8 m%, c): 10 m%, d): 12 m%.

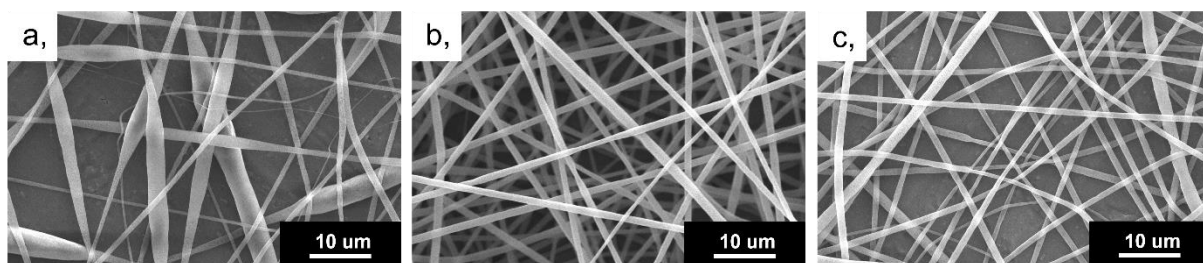
A koncentrációt 12 m%-ra növelve a porózus topográfia helyett barázdált felület figyelhető meg. Ez a jelenség a kloroform és a DMF forráspontja közti nagy különbség miatt van. Az alacsonyabb forráspontú, illékony kloroform (60,5 °C) a szálképzés első

fázisában a 24. a) ábrának megfelelően pórusokat, üregeket, ráncokat eredményez a folyadékszálon, amelyet azonban a magasabb forráspontú DMF (153 °C) nedvesen tart a kisebb párolgási sebessége révén. Ennek következtében a szál a felületi hibákkal együtt tovább nyúlik az elektrosztatikus erőterben, aminek hatására barázdált felület alakul ki (24. b) ábra) [31].



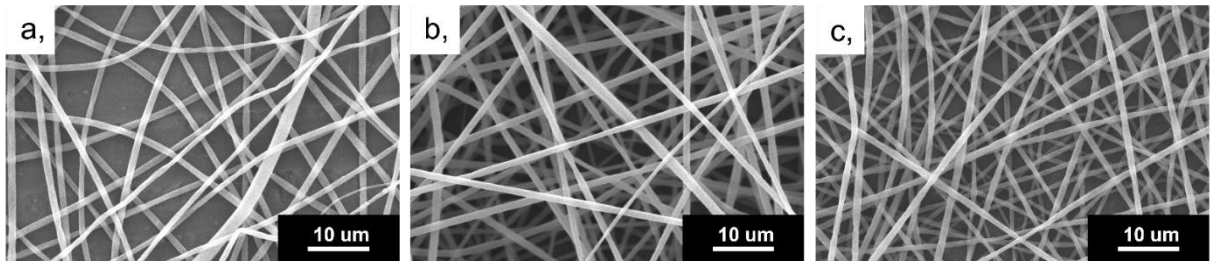
24. ábra: Sematikus ábra a): porózus és b): barázdált felületű nanoszálak kialakulásáról [31].

A feszültség a szálképzési folyamat egy másik meghatározó paramétereként hatással volt a keletkezett szálak átmérőjére. 15 kV feszültséget alkalmazva kaptam a legvékonyabb szálakat, ám ekkor volt a legnagyobb a méretszóródás (25. ábra). 25 kV esetén valamivel vastagabb nanoszálak keletkeztek, ugyanakkor ezek szórása közel fele a 15 kV-on előállított szálakéhoz képest. A térerősség növelése tehát vastagabb szálátmérőt idéz elő, mivel Newton II. törvényének ($F=m \cdot a$) értelmében a folyadékszállra ható nagyobb erő nagyobb gyorsulást eredményez. Így a megnövekedett sebességű folyadékszállnak kevesebb ideje van megnyúlni a kollektor elérése előtt és a nanoszálak vastagabbak lesznek.



25. ábra: SEM képek változó feszültség mellett képzett nanoszálakról 6 m%-os oldatból, a): 15 kV, b): 20 kV, c): 25 kV.

A 3 ml/h sebesség alkalmazása eredményezte a legvékonyabb szálakat és a legkisebb szórást (26. ábra). Ekkor a túhegyről eltávozó oldat mennyisége összhangban volt az oda érkező, pótló oldat mennyiségével.



26. ábra: SEM képek változó adagolási sebesség mellett képzett nanoszálakról 6 m%-os oldatból,
a): 1 ml/h, b): 2 ml/h, c): 3 ml/h.

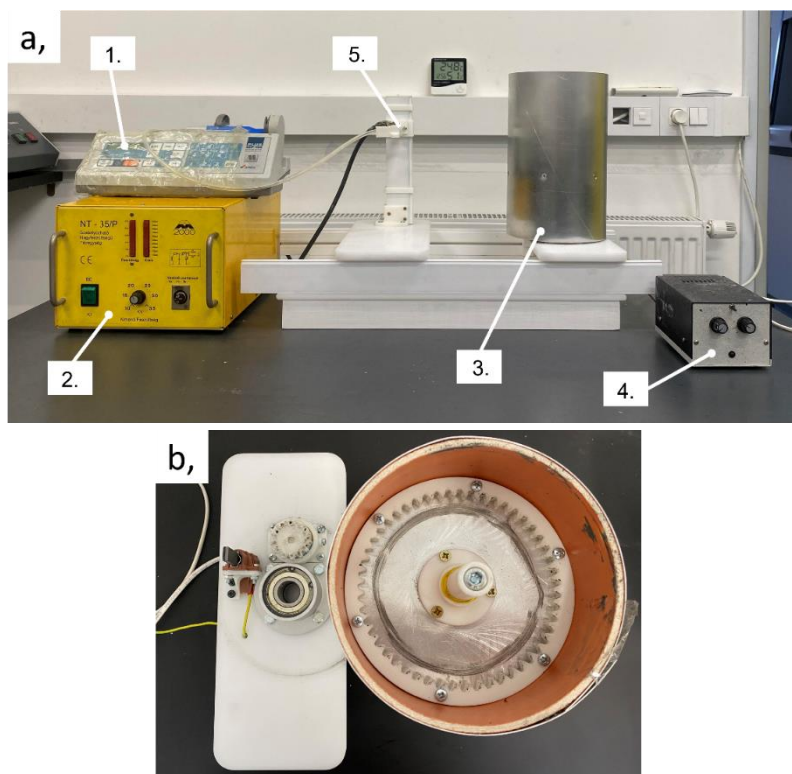
Az előkísérletek eredményeként kapott elektro-szálképzett szövedékek morfológiai vizsgálata alapján a 6 m%-os oldatból 15 kV feszültség, 3 ml/h adagolási sebesség mellett előállított szálpaplan bizonyult a legalkalmasabbnak a további felhasználásra a vékony szálátmérőjéből kifolyólag.

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK ÉS MÓDSZEREK

A fent bemutatott előzetes kísérletek eredményeit felhasználva elektro-szálképzés és FFF technológia ötvözésével hoztam létre összetett PLA szerkezeteket, majd ezeken különböző méréseket végeztem. Jelen fejezetben a mintaelőállítás és a vizsgálatok során felhasznált anyagokat, valamint az alkalmazott berendezéseket és módszereket ismertetem.

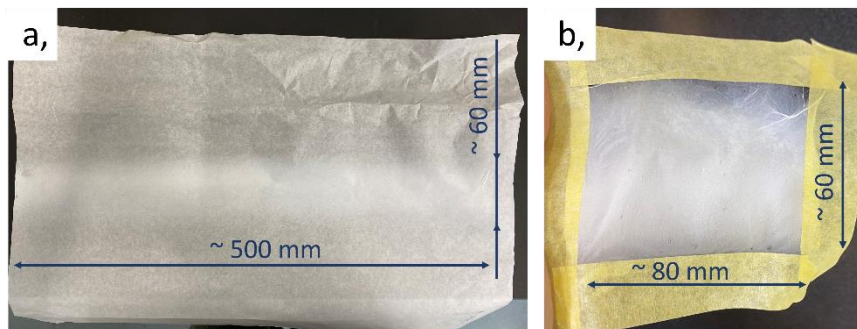
4.1. Oldat bekeverése, elektro-szálképzés optimalizált paraméterekkel

A paraméterek szálmorfológiára gyakorolt hatásának előzetes tanulmányozása alapján 6 m%-os oldatot használtam, amelyből 3 ml/h adagolási sebesség és 180 mm tű-kollektor távolság mellett állítottam elő nanoszálás szövedékeket. Feszültségnek a valamivel vastagabb, de egyenletesebb szálakat eredményező 25 kV-ot választottam, miután a 15 kV alkalmazása esetén a folyamat instabil volt. Az oldat bekeverését, valamint az elektro-szálképzést a 3.2-es fejezetben taglaltaknak megfelelően végeztem, azzal a különbséggel, hogy a termelékenység fokozása, valamint a szálak orientáltságának növelése érdekében síklapú kollektor helyett 160 mm átmérőjű forgó dobon fogtam fel a nanoszálakat, aminek fordulatszámát 135 1/perc-nek választottam (27. ábra). A forgódobra sütőpapírt helyeztem, amelyről később könnyedén le tudtam fejteni a finom nanoszálás szövedéket.



27. ábra: Forgódobos szálképző berendezés. a) a berendezés összeállítása 1.: fecskendőpumpa, 2.: tápegység, 3.: forgódob kollektor, 4.: motor, 5.: szálképző tű, b) szétszerelt forgódob.

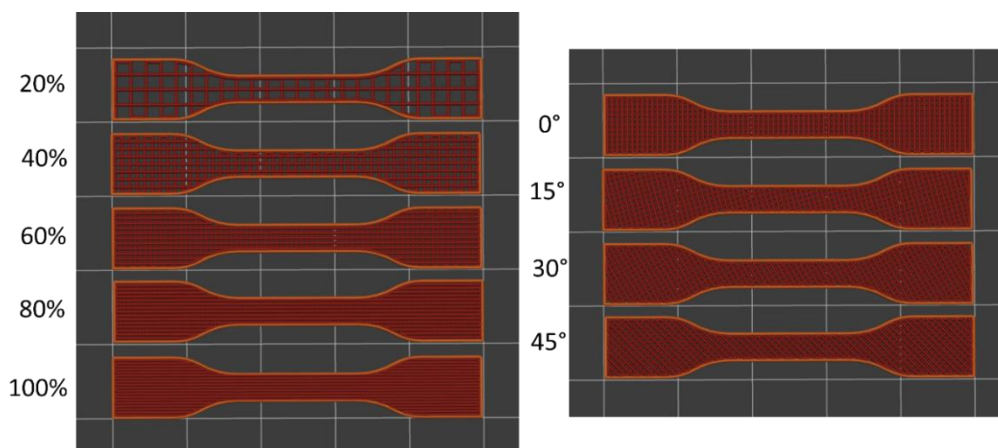
50 percnyi szálképzést követően egy vékony, 30 mm-es sávban rakódtak le a nanoszálak, ezért a tűt 30 mm-rel lejjebb állítva újabb 50 percre indítottam el a berendezést. Így egy ~60 mm magas és a forgó dob kerületéből adódó ~500 mm hosszú sávban tudtam nanoszálal paplant előállítani (28. a) ábra). Ezt a szövédéket a 28. b) ábrán is látható 80 mm szélességű darabokra vágtam, maszkolószalag segítségével lefejtettem és később, a mintaelőállítás során a nyomtatott rétegek közé helyeztem.



28. ábra: Nanoszálás paplan a: sütőpapírra gyűjtött szövédék, b: mintaelőállításhoz lefejtett szövédék.

4.2. STL-fájl szeletelése, G-kód módosítása

A kísérleti munkámhoz a két technológia kombinálásával DMA és szakító próbatesteket állítottam elő. A 3D nyomtatásnál az előbbihez 50x10x2 mm nagyságú téglatest, utóbbihoz pedig az ISO37 szabványnak megfelelő piskóta alakú próbatest CAD-modelljéből generált STL fájlt használtam fel [32]. A fájlok szeletelése és a G-kód exportálása a PruseSlicer szoftverrel történt. A 3.1 fejezetben ismertetett előkísérletekhez hasonlóan a rétegvastagságot 0,2 mm-nek, a nyomtatási sebességet 25 mm/h-nak választottam. Míg a DMA-hoz eltérő kitöltési sűrűségű (20, 40, 60, 80, 100%) mintákat állítottam elő, addig a szakító próbatesteknél a kitöltési sűrűség mellett a kitöltési szögöt (0°, 15°, 30°, 45°) is változtattam (29. ábra). Ezeket a módosításokat szintén a szeletelő programban állítottam be.

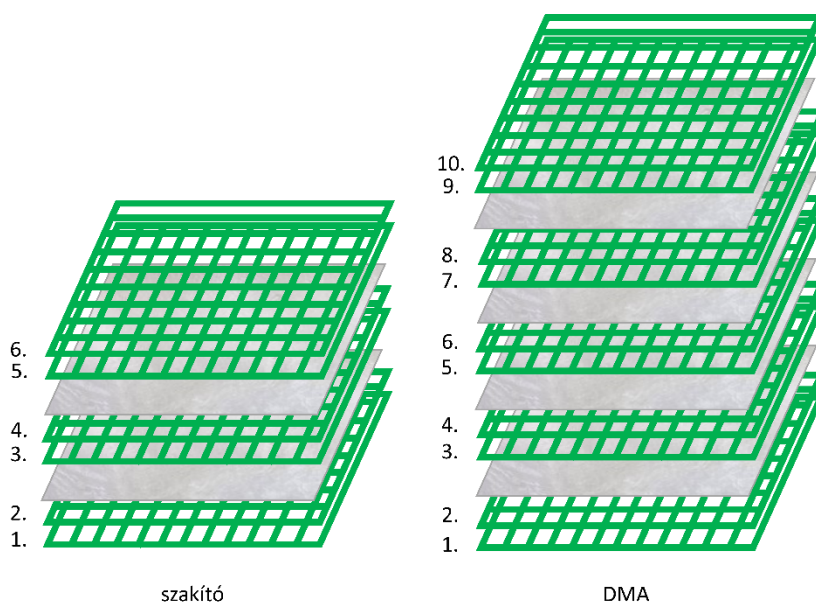


29. ábra: Különböző kitöltési sűrűségű és kitöltési szögű szakító próbatestek a szeletelő program virtuális tárgyasztalán.

A próbatetek paramétereit az 5. táblázat foglalja össze. A táblázatban szereplő összes paraméterbeállítással referencia- és nanoszálás minta egyaránt készült. A 10 db 0,2 mm rétegből felépülő DMA próbatetekbe négy, a 6 db 0,2 mm rétegből felépülő szakító próbatetekbe pedig két nanoszálás paplanréteget helyeztem (30. ábra).

5. táblázat: A főkísérlet mintáinak előállítási paraméterek, próbatest típusa (D-density, A-angle).

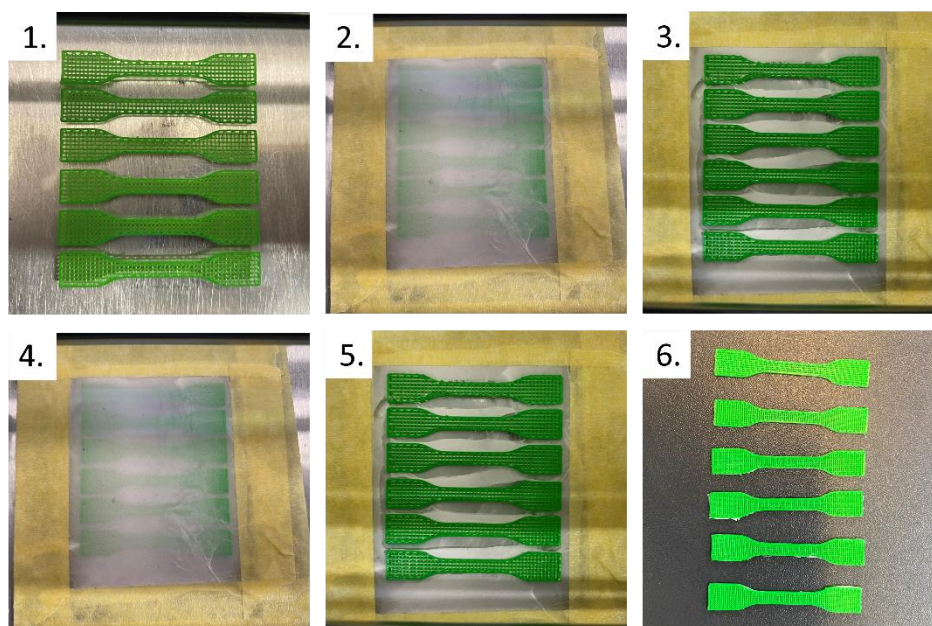
Minta neve	Kitöltési sűrűség [%]	Kitöltési szög [°]	Szakító próbatest	DMA próbatest
D20	20	0	6 db	1 db
D40	40	0	6 db	1 db
D60	60	0	6 db	1 db
D80	80	0	6 db	1 db
D100	100	0	6 db	1 db
A15	60	15	6 db	-
A30	60	30	6 db	-
A45	60	45	6 db	-



30. ábra: A szakító és DMA próbatetek felépítésének sematikus ábrája.

4.3. FFF nyomtatás

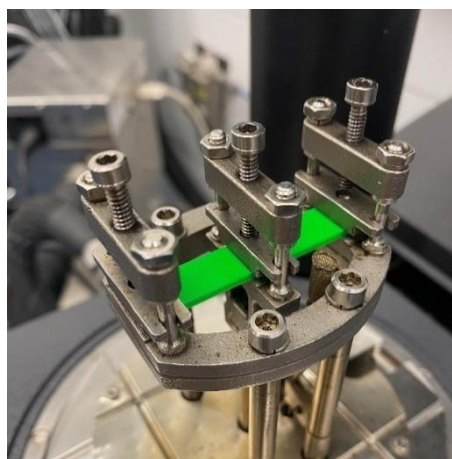
A hatrétegű szakító próbateteket a 31. ábrának megfelelően állítottam elő. A 2. és 4. FFF réteg nyomtatását követően maszkolószalag segítségével lefejtett nanoszálás szövédéket rögzítettem a tálcára. A tíz FFF rétegből álló DMA próbatetek előállítását ehhez hasonlóan végeztem, a 2., 4., 6. és 8. nyomtatott réteg fölé helyeztem a vékony, nanoszálás paplant. Egy réteg szövédék megközelítően 25 mg tömegű volt.



31. ábra: A mintakészítés folyamata: 1.: 2 réteg nyomtatása, 2.: az 1. nanoszálás szövetek rögzítése a tálcára, 3.: újabb 2 réteg nyomtatása, 4.: a 2. nanoszálás szövetek rögzítése a tálcára, 5.: utolsó két réteg nyomtatása, 6.: kész nanoszálás szakító próbatestek. (A próbatestek teljes hossza 50 mm volt).

4.4. Dinamikus termomechanikai analízis (DMA)

A dinamikus termomechanikai analízist (DMA) egy Q800 (TA Instruments, USA) típusú eszközzel végeztem. Az 50x10x2 mm-es D20, D40, D60, D80 és D100 referencia és nanoszálás mintákat két végén befogott, dupla konzol módban vizsgálatam (32. ábra) és a berendezést elindítva hőmérsékletsöprést végeztem szobahőmérséklet és 160 °C között 2 °C/perc-es felfűtési idővel.



32. ábra: 3 ponton befogott DMA próbatest.

4.5. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A filament, a 4060D típusú PLA granulátum, a mintaelőállításához – a 4.1 fejezetben bemutatott módszerrel és paraméterekkel – gyűjtött nanoszálás szövedék, valamint a D20-as és D80-as minta termoanalízise DSC-Q2000 (TA Instruments, USA) berendezéssel történt. Vizsgáltam a minták termikus tulajdonságait és meghatároztam az átmeneti hőmérsékleteiket. A vizsgálandó mintákból rendre 3-10 mg-ot helyeztem egy-egy alumínium mintatartóba. A mérést nitrogén öblítőgázzal, heat/cool/heat módban végeztem 25-210 °C között 10 °C/perces fűtési/hűtési sebesség mellett.

4.6. Szakítóvizsgálat

A különböző kitöltési sűrűségű és kitöltési szögű nanoszálás és referencia próbatestek szakítóvizsgálatát egy Zwick Z005 géppel (Zwick Roell, Németország) végeztem. A próbatesteket 30 mm hosszúságban fogtam be egy 10 kN-os satu befogóval (33. ábra). A vizsgálathoz 5 mm/perces sebességbeállítást alkalmaztam. Minden próbatestből hat darabot szakítottam el a géppel.



33. ábra: Próbatest befogása.

A szakítóvizsgálatokból az egyes minták szakítószilárdságát, szakadási nyúlását és húzási rugalmassági modulusát határoztam meg. A moduluszt húr módszerrel adtam meg a 0,1 és 0,5% relatív nyúlásértékekhez tartozó görbepontokon átmenő egyenes meredekségét kiszámítva:

$$E = \frac{\sigma_{0,005} - \sigma_{0,001}}{\varepsilon_{0,005} - \varepsilon_{0,001}}$$

A szakítóvizsgálat eredményein statisztikai analízist végeztem Microsoft Excelben. Először F-próbával meghatároztam, hogy adott kitöltési sűrűségű nanoszálás és referencia minták szakítószilárdsága egyenlő varianciájú-e 5%-os szignifikanciaszint

esetén. Ezt követően az F-próbával kapott eredmény függvényében homoscedasztikus (egyenlő variációjú) vagy heteroscedasztikus (eltérő variációjú) t-próbát alkalmaztam ugyanezek az adathalmazokon, hogy lássam, vajon szignifikáns különbséget mutat-e a referenciák és a nanoszálakkal társított minták szakítószilárdsága.

5. A KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

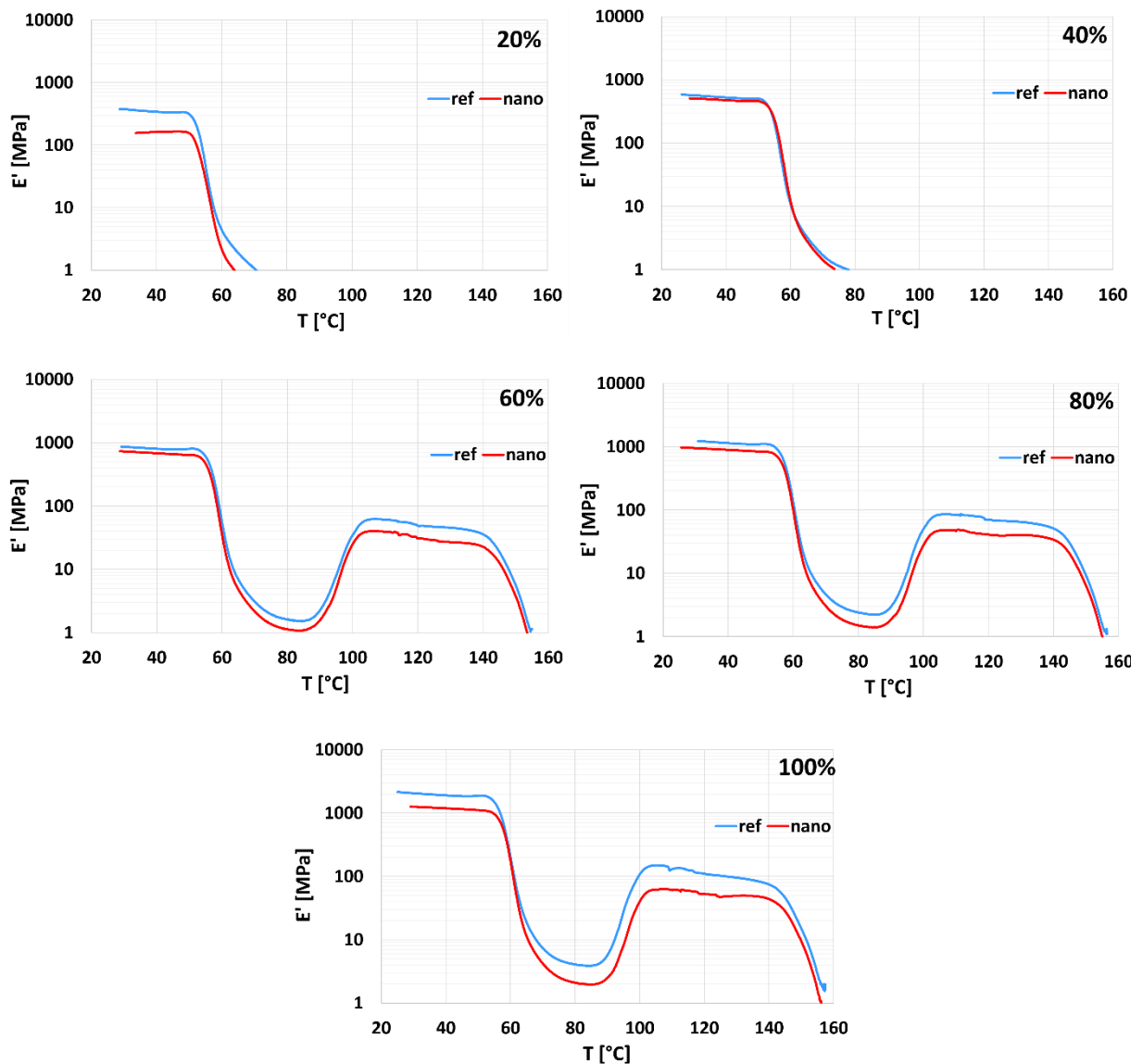
5.1. A DMA vizsgálatok eredményei

Az eltérő kitöltési sűrűségű referencia és nanoszálás minták tárolási modulusát (E') a hőmérsékletváltozás függvényében a 34. ábra mutatja be. A veszteségi tényezőt ($\tan\delta$) ábrázoló grafikonok a mellékletek 1. ábráján találhatóak. Mindkét ábrán látható, hogy a 20 és 40%-os kitöltési sűrűségű referencia és nanoszálás minták esetén nem ment végig a mérés a teljes felfűtési szakaszon, hanem 65-80 °C környékén leállt, mivel már ilyen alacsony hőmérsékleten is 1 MPa alá esett az E' tárolási modulus. Ezzel szemben a 60, 80 és 100%-os kitöltési sűrűségű mintákon a berendezés el tudta végezni a teljes hőmérsékletsöprést. Ezeknél minden esetben a nanoszálás próbatestek görbéje némileg a referenciák görbéje felett fut, amiből arra következtethetünk, hogy a referenciák ellenállóbbak.

Az üvegesedési hőmérséklettartományon a rideg, üveges amorf fizikai állapotú polimer szívósabb, kisebb modulusú nagyrugalmas amorf állapotba kerül. Az addig „befagyott” szerkezetben elindulnak a szegmensmozgások, így megnő veszteségi modulus, ami a grafikonon $\tan\delta$ csúcsában mutatkozik meg. Így a $\tan\delta$ görbék maximumhelyéből meghatározható az egyes minták T_g -je. Az üvegesedési hőmérsékleteket a 6. táblázat tartalmazza, a T - $\tan\delta$ függvénygörbék, amikből T_g -t meghatároztam a mellékletek 1. ábráján találhatóak. Az eredmények alapján elmondható, hogy a 100%-os kitöltési sűrűségű minta üvegesedési hőmérséklete a legnagyobb. Ez azzal magyarázható, hogy a kisebb kitöltési sűrűségű minták nyitott, rácsos szerkezetéhez képest a 100%-osan kitöltött minta később melegedett át.

6. táblázat: A referencia- és nanoszálás minták T_g -je, és ezek különbsége $\tan\delta$ maximumából számítva.

Minta neve	T_g [°C]		különbség [°C]
	referencia	nano	
D20	57,56	58,38	-0,82
D40	59,24	60,27	-1,03
D60	61,81	61,51	0,3
D80	62,62	62,66	-0,04
D100	62,72	63,04	-0,32



34. ábra: DMA eredmények, különböző kitöltési sűrűségű minták tárolási modulusa.

A nanoszálás és referencia minták által mutatott sűrűségkülönbség miatt az adatok összehasonlíthatóságának növelése érdekében szükségesnek találtam a DMA mérés során kapott eredmények sűrűséggel történő normalizálását. Az így kapott görbék pontosabb képet adhatnak a referencia és nanoszálás minták relatív tulajdonságairól. Bár a sűrűséggel történő normalizálás nem legprecízebb módszer, mivel a próbatestek koránt sem tekinthetők teljesen homogénnek.

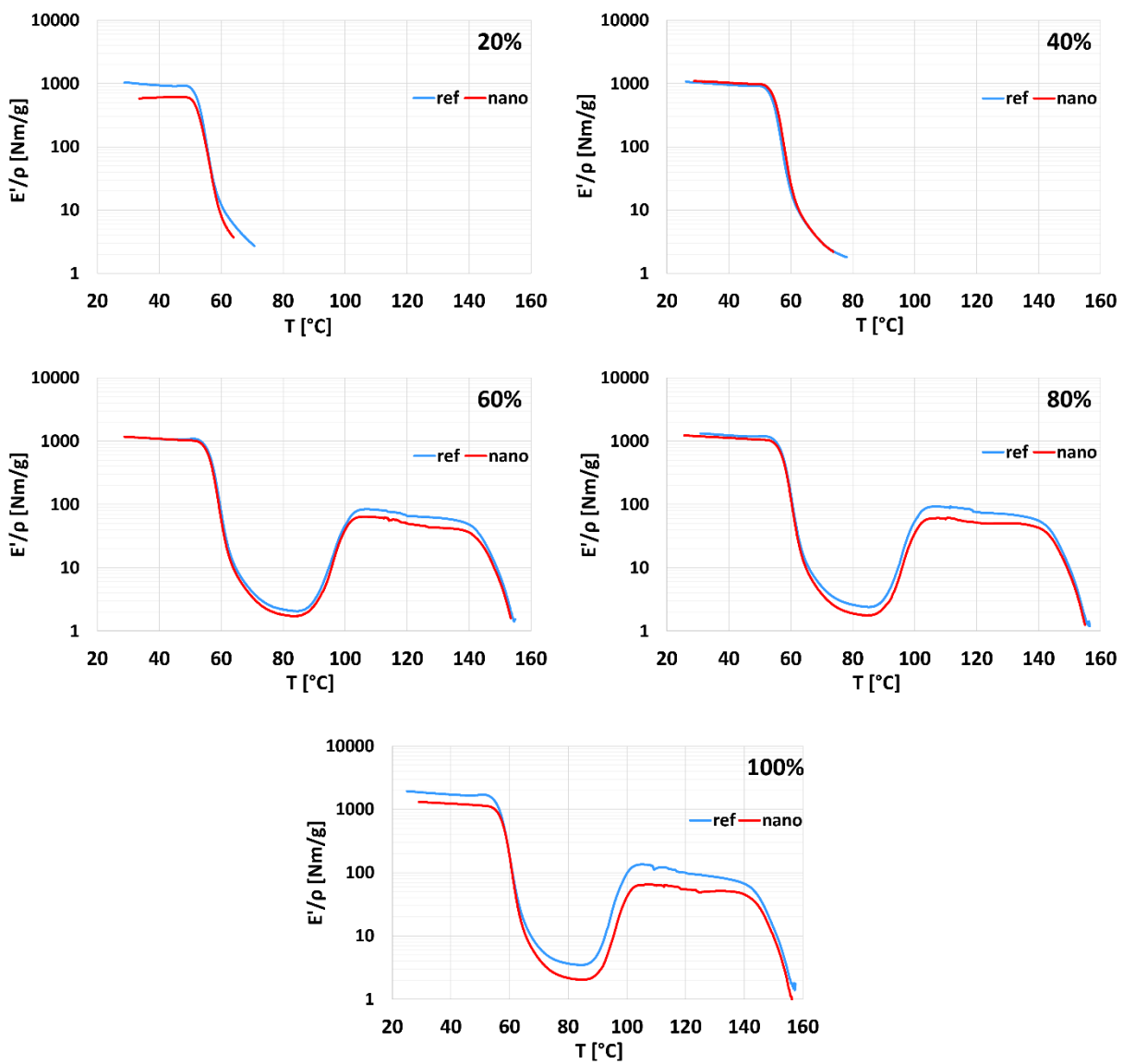
A DMA minták térfogatának és tömegének az ismeretében kiszámoltam az egyes minták sűrűségét (7. táblázat), az abszolút referenciának, a szerkezet előállításához használt filamentnek a sűrűsége $1,24 \text{ g/cm}^3$ [33].

Az E' tárolási modulus értékeket az adott mintához tartozó sűrűséggel normaltam és ezt a hőmérsékletváltozás függvényében ábrázoltam. Az új adathalmazból kirajzolt grafikonokat a 35. ábra szemlélteti. Az eredmények azt mutatják, hogy a normalizálás

következtében némiképp csökkent a referenciák és nanoszálás minták közti különbség.

7. táblázat: Különböző kitöltési sűrűségű referencia és nanoszálás DMA minták sűrűsége.

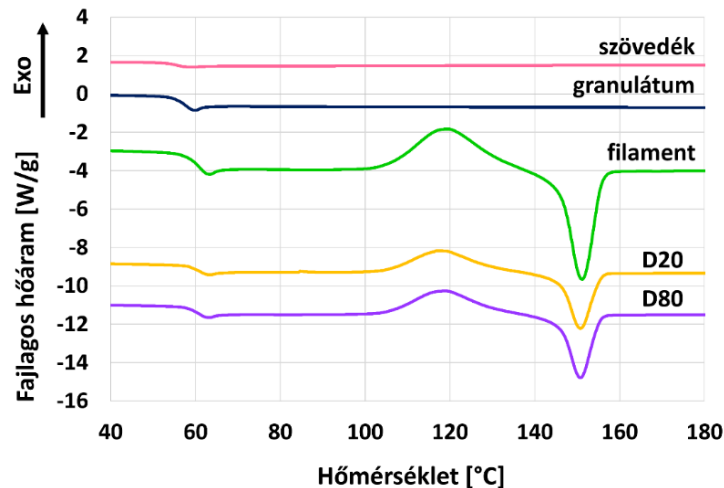
Minta neve	ρ [g/cm ³]	
	referencia	nano
D20	0,365	0,269
D40	0,55	0,463
D60	0,74	0,627
D80	0,925	0,793
D100	1,113	0,968



35. ábra: A sűrűséggel normált DMA görbék.

5.2. DSC eredményei

A granulátum, a nanoszálal szövetek, a filament, valamint a D20 és D80 nanoszálal szöveteket tartalmazó minták DSC görbéje a 36. ábrán látható, az átmeneti hőmérsékleteket a 8. táblázat foglalja össze.



36. ábra: PLA 4060D granulátum, nanoszálal szövetek, PLA filament, valamint a nanoszálal szöveteket tartalmazó D20 és D80 minták DSC görbéje.

A granulátum és a szálpaplan amorf szerkezetéből kifolyólag ezeknek a görbén csak az üvegesedési hőmérséklethez (T_g) tartozó endoterm csúcs figyelhető meg. A 4060D típusú PLA kristályosodásra nem is hajlamos, így ezek az eredmények összhangban vannak az előzetes feltevéseimmel. Ez a csúcs a szövetek esetén kisebb és alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, mint a granulátumnál. A nanoszálal szöveteknek tehát alacsonyabb a T_g -je és kisebb az üveges amorfból a nagy rugalmas amorf állapotba alakuláshoz szükséges entalpiánövekedése. A különböző üvegesedési hőmérséklet háttérben a szálpaplan és a szövetek eltérő felület-térfogat aránya áll, mivel a finom, nanoszálal szöveteknek nagyobb felület áll rendelkezésre, amelyen hatékonyabban megy végbe a hőcsere.

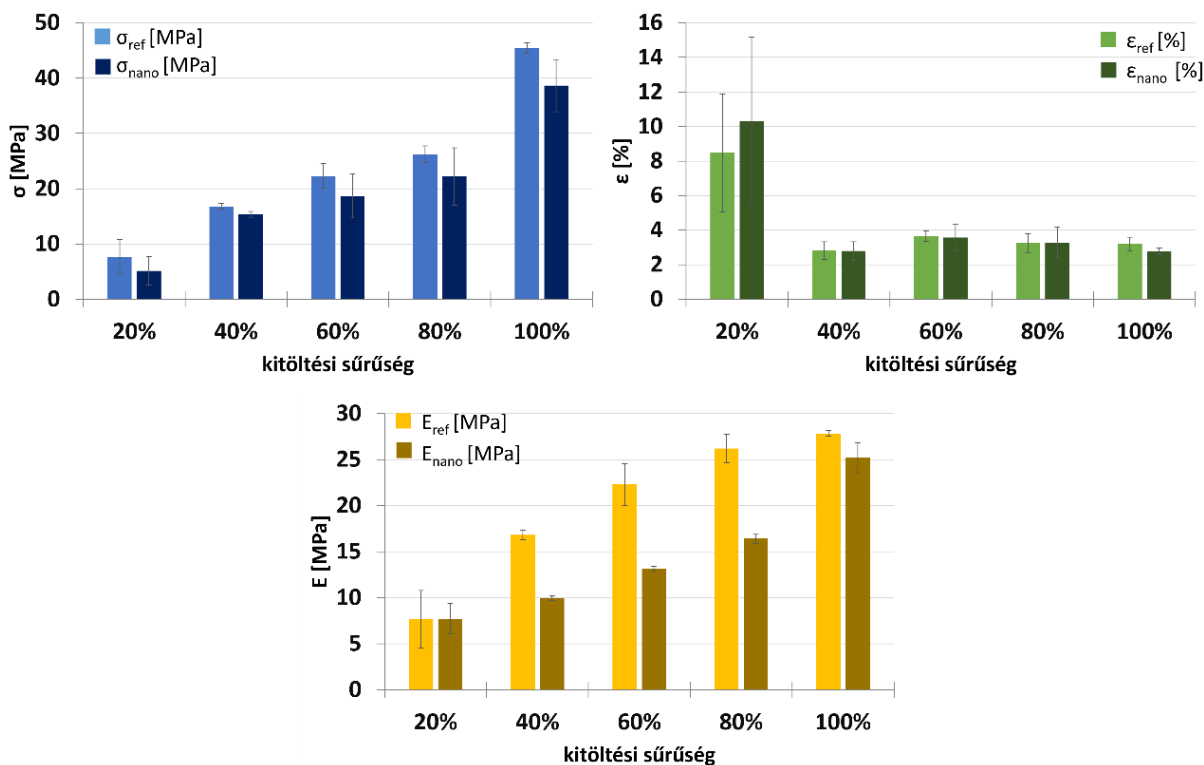
8. táblázat: A DSC méréssel meghatározott átmeneti hőmérsékletek.

Minta neve	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]
PLA 4060D granulátum	59,6	-	-
PLA 4060D nanoszálal paplan	58,4	-	-
PLA filament	61,1	118,8	146,6
D20	62,8	117,1	150,8
D80	62,7	118,7	150,7

A filament görbájén, valamint a D20 és D80 mintákon a T_g endoterm csúcs mellett a hideg kristályosodási hőmérsékletre tartozó (T_{cc}) exoterm és az olvadási hőmérsékletre tartozó (T_m) endoterm csúcs is megtalálható, mivel a 4060D típusú PLA-val szemben a filament részben kristályos szerkezetű. A hideg kristályosodás során a szerkezet kötött, amorf fázisai a lassú melegítés hatására T_g környékén elegendő energiát szereznek kristályos régiók kialakításához. A stabilabb energiaszint elérése hőfejlődéssel jár, így a folyamat exoterm. A hideg kristályosodás során kialakult kristályos fázisok jelenlétével magyarázható, hogy a filament, valamint a nagyrészt filamentből álló D20 és D80 minták üvegesedési hőmérséklete magasabb az amorf szerkezetű granulátum és a nanoszálal szövetek üvegesedési hőmérsékleténél. A kristályos szerkezetekben egy térben kiterjedt szabályosság figyelhető meg. A rendezett struktúra és a molekulaláncok között kialakuló, nagyszámú másodrendű kötés miatt nagyobb energiaközlés szükséges ezeknek a szerkezeteknek a felbontásához. A D20 és D30 minták T_g csúcsa laposabb, mint a filamenthez tartozó T_g csúcs, ami szintén a felület-térfogat aránnyal magyarázható. Továbbá fontos szem előtt tartani, hogy a mintákban lévő filament a DSC vizsgálat előtt nyomtatáskor egyszer már ömledék állapotba került, szemben a tiszta filament mintával.

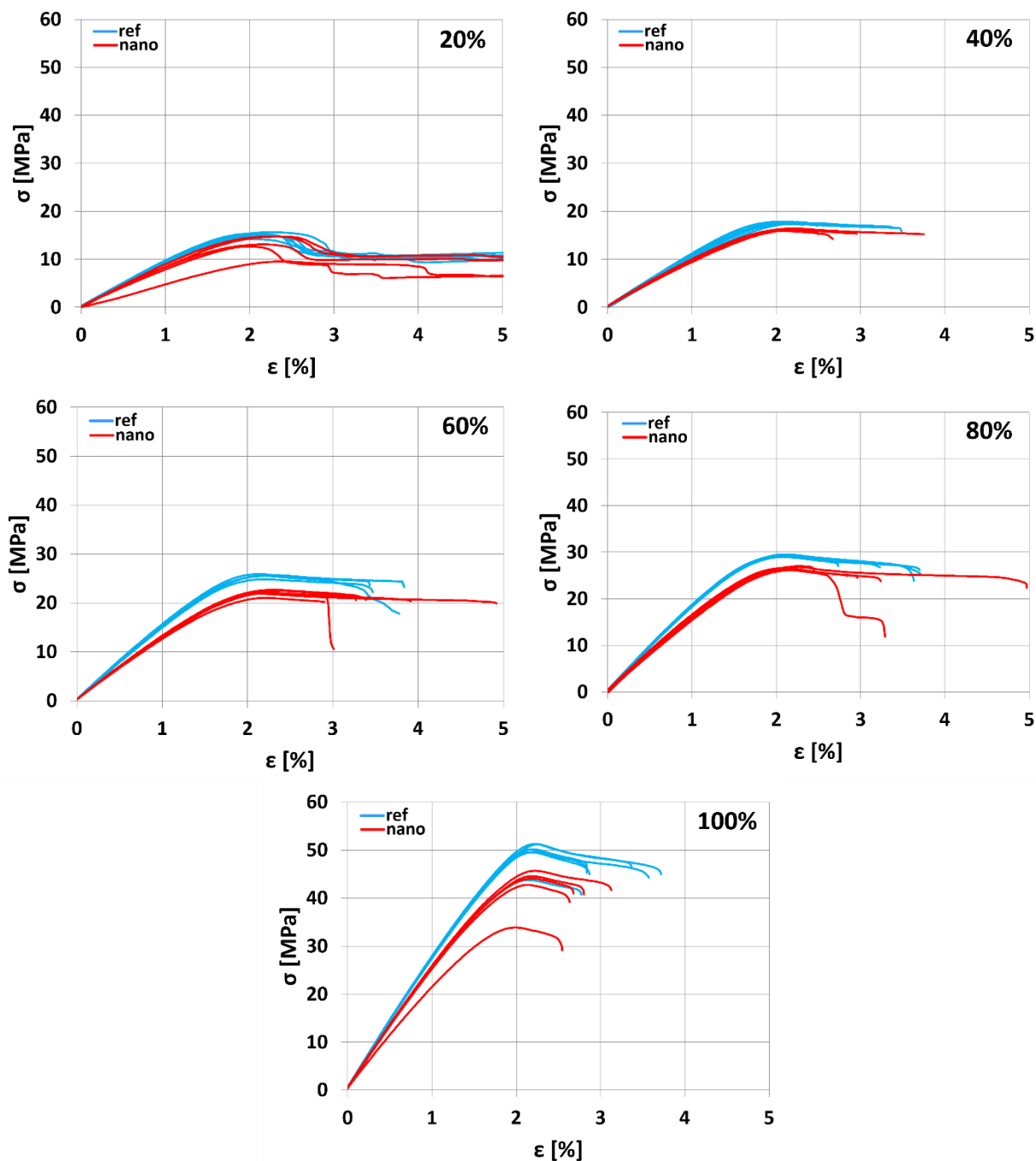
5.3. A szakítóvizsgálat eredményei

A szakítóvizsgálatokból az egyes minták szakítószilárdságát (σ), szakadási nyúlását (ε) és húzási rugalmassági modulusát (E) határoztam meg, amelyeket a 37. ábra szemléltet. A pontos eredményeket a mellékletek 1. táblázata tartalmazza.

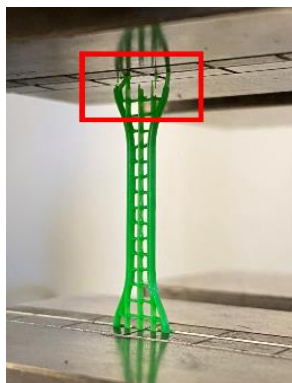


37. ábra: A szakítóvizsgálat eredményei.

A szakítógörbék alapján elmondható, hogy a kitöltési sűrűség növelésekor a kitöltetlen, üres területek csökkenésével nőtt a szakítószilárdság. A nagyobb kitöltési sűrűségű mintákhoz meredekebb görbék is tartoznak, így azok merevebb szerkezetek (38. ábra). Ezt számszerűen a mellékletek 1. táblázatában összefoglalt modulus értékek is bizonyítják. A szakítóvizsgálatok eredményeivel is igazolható, hogy a 20%-os kitöltési sűrűségű minták mechanikailag gyenge szerkezetek. Egyrészt egyenetlen, a hagyományos karakterisztikáktól eltérő szakítógörbéket produkáltak (38. ábra), másrészt ezek próbatestek kivétel nélkül a befogásnál mentek tönkre (39. ábra).

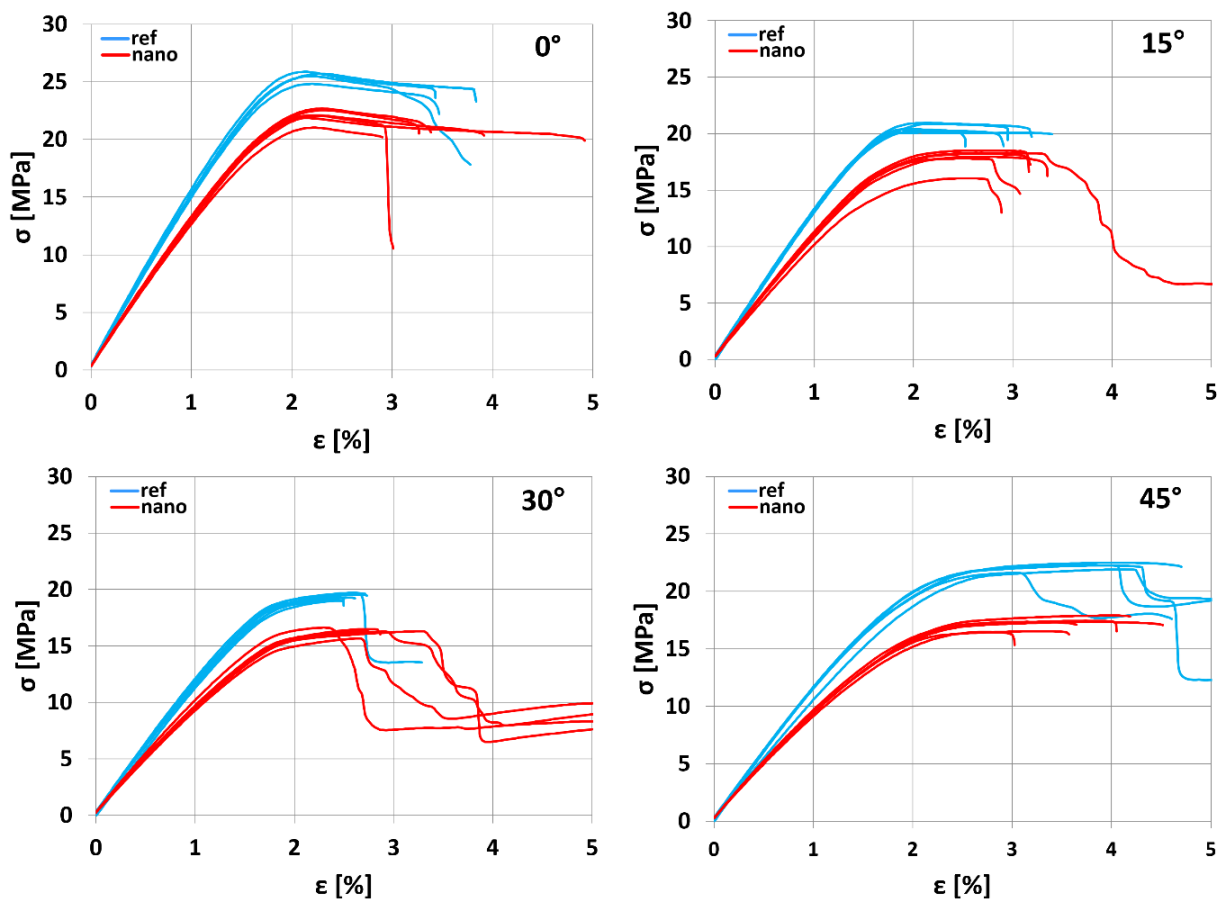


38. ábra: Eltérő kitöltési sűrűségű minták szakítógörbéi.



39. ábra: 20%-os kitöltési sűrűségű szakító próbatest tönkremenetele a befogásnál.

Az eltérő kitöltési sűrűségű minták közül a 0° -os rendelkezik a legnagyobb szakadási nyúlással és húzási modulussal, mivel ennél mintánál esik egybe a nyomtatott rácsszerkezet orientációja a húzó igénybevétel irányával.



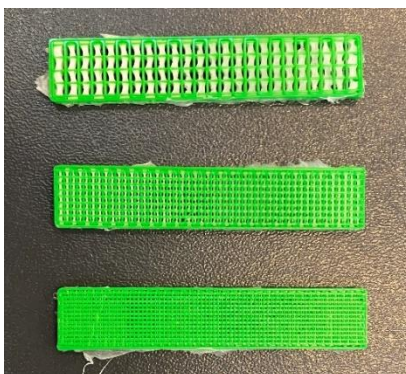
40. ábra: Eltérő kitöltési szögű minták szakítógörbéi.

A statisztikai analízis során a 4.6 fejezetben leírtaknak megfelelően, F- és t-próba segítségével vizsgáltam meg, hogy jelentős különbséget mutatnak-e az adott kitöltési sűrűséggel vagy kitöltési szöggel előállított referencia és nanoszálal minták tulajdonságai. Az eredményeket a mellékletek 2. táblázata tartalmazza.

Az eredményül kapott kis t -értékek, azt jelzik, hogy jelentős eltérés van a két mintahalmaz, tehát a referenciák és a nanoszálás minták szakítószilárdsága között.

5.4. A szerkezet és a töretfelületek vizsgálata elektronmikroszkóppal

A magasabb, 80 és 100%-os kitöltési sűrűségű szerkezeteket leszámítva minden mintán szemmel látható károsodást vélhetünk felfedezni a nyomtatott rétegek közé helyezett nanoszálás szövedékekben (41. ábra). A jelenség mögött húzóerő okokra elektronmikroszkópos vizsgálattal kerestem magyarázatot.

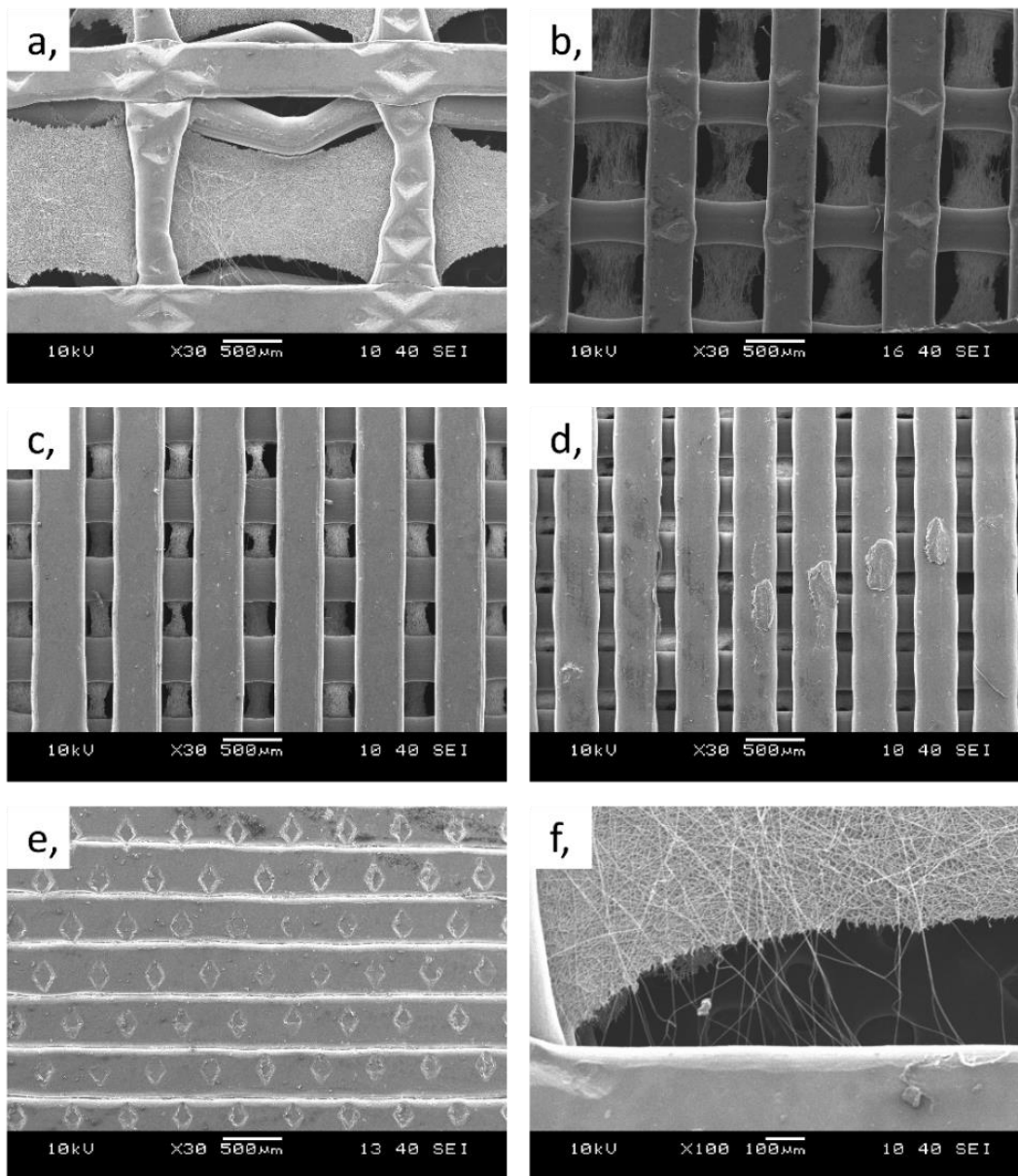


41. ábra: Károsodott nanoszálás szövedék a D20, D40 és D60 mintákban.

A SEM képek alapján a D20, D40, D60 minták mellett a D80 mintán is megfigyelhetők károsodott nanoszálak (42. a-d) ábra). Azonban a 100%-os kitöltési sűrűségű D100 mintán még mikroszkóppal vizsgálva sem látható a szerkezetben hasonló hiba a szorosan egymás mellé fektetett, nyomtatott filamentszálak érintkezése miatt (42. e) ábra). (SEM képeken bemutatott minták felszínén található, rombusz alakú lenyomatot a szakítóvizsgálatnál alkalmazott satu befogó hagyta.)

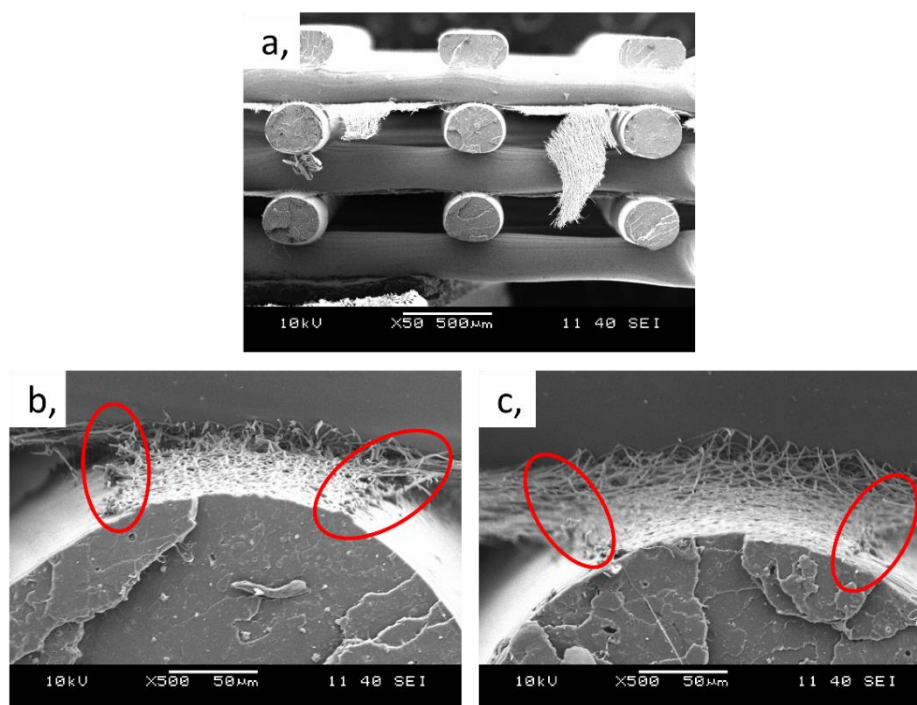
A készített felvételek alapján a szövedék megolvadt a túl magas nyomtatási hőmérséklet következtében, de nem szakadt ki teljesen a mintából. A szálpaplan az öt befoglaló, nyomtatott „négyzetnek” két oldalától nem vált le, továbbra is felfüggesztve maradt (42. f) ábra). Ez alighanem azzal magyarázható, hogy a nanoszálakat csak a közvetlenül rájuk nyomtatott réteg olvasztotta meg. Ezen rétegen felfekvő, a paplannal már nem érintkező, nyomtatott részek nem okoztak kárt a szerkezetben.

A nyomtató által lefektetett első szint rendszerint laposabb a többinél. Ez alapján a 43. a) ábra tetején található lapos, elterülő szálak az első nyomtatott réteg részét képezik és az ezalatt lévő „vízszintes” szál a második réteghez tartozik. A szakító próbatesteknél erre a második rétegre helyeztem először nanoszálás szövedéket. A második réteg egymással párhuzamosan lefektetett, nyomtatott száljai tartóként támasztották a nanoszálás paplant. A harmadik réteg nyomtatása során a szövedékre lefektetett magas hőmérsékletű polimer ömledék megolvasztotta a finom nanoszálás szerkezetet. A sajátos megjelenésű hibát az okozza, hogy a második réteg merev szerkezetén felfekvő részek kivételével a szövedék alátámasztás hiányában szétvált.



42. ábra: Sérült nanoszálászövetek eltérő kitöltési sűrűségű szakító próbatestek SEM képein, a): 20%, b): 40%, c): 60%, d): 80%, e): 100% f, nyomtatott rétegen felfüggesztett szálak.

A 43. b)-c) ábrán a szövetek és az arra közvetlenül rányomtatott, a szakítóvizsgálat során tönkrement rész látható. A nyomtatás során szétvált részeket piros ellipszisekkel jelöltem. A felülnézetben készült felvételek mellett ezek a törethelyek is megolvadt nanoszálakról tanúskodnak, nyoma sincs szakadt szálaknak. A megolvadt nanoszálak így nem tudtak erősíteni a szerkezetet és nem eredményeztek a referenciáknál nagyobb szilárdságot és szakadási nyúlást.

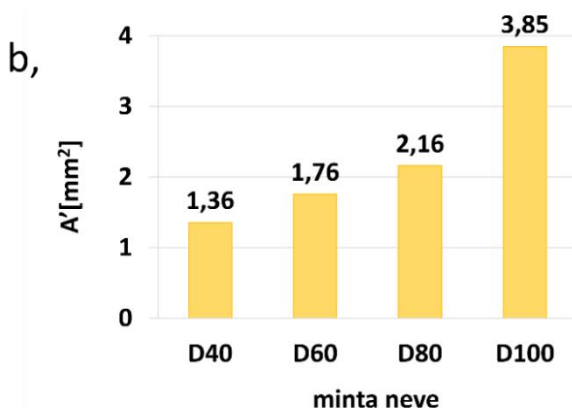
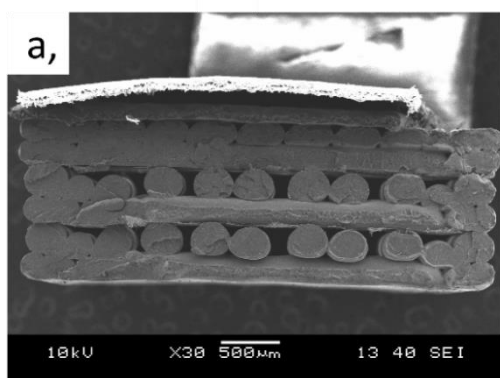


43. ábra: Megolvadt nanoszálal szövedék.

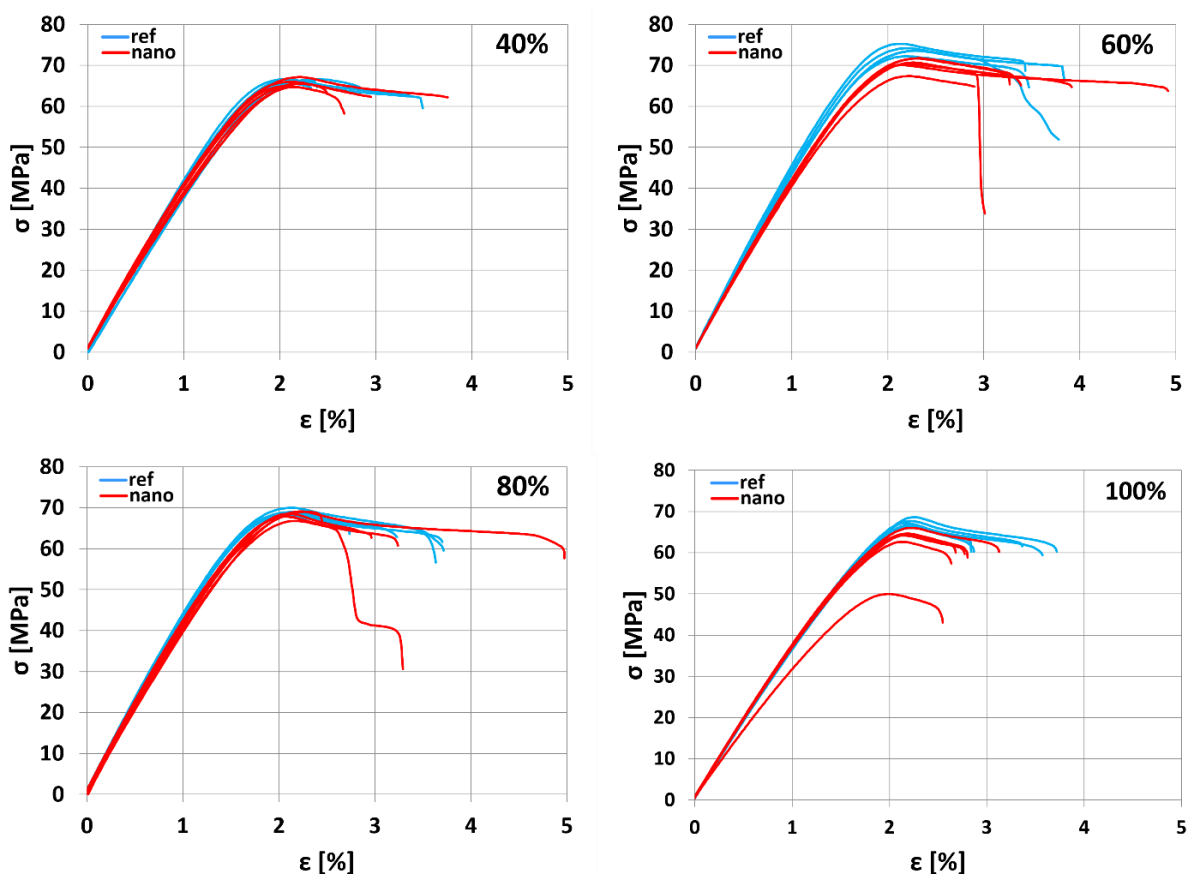
5.5. A szakítóvizsgálat eredményeinek normálása

A szakítóvizsgálatnál az egyes minták vastagságának megadásával a program kiszámította az A_0 kezdeti keresztmetszetet, amivel az F terhelő erőt elosztva a mérnöki feszültséget (σ) kalkulálta. Ez a számított keresztmetszet nem helytálló, mivel a vizsgált szakító próbatestek terhelt keresztmetszetei nincsenek teljesen kitöltve, nagyságuk kisebb, mint a program által meghatározott téglalap területe. Ráadásul a nanoszálal minták vastagabbak a referenciáknál – az előállítás során megemelt nyomtatófejjel történő nyomtatás következtében (4.2 fejezet) –, így a program a referenciák keresztmetszeteinél nagyobb terhelt keresztmetszetet kalkulált. Pedig a szövedékes minták előállításakor csak a nyomtatott rétegek közti távolság nőtt, az extrudált filamenet mennyisége nem. A számított „bruttó” keresztmetszettel meghatározott feszültségek tehát nem pontos eredmények, a 38. és 40. ábrán felrajzolt grafikonok nem tükrözik a minták tulajdonságait.

A töretfelületekről készült SEM képek alapján (44. a) ábra) megbecsültem az egyes mintákhoz tartozó ténylegesen terhelt keresztmetszet nagyságát, és abból újabb szakítógörbéket rajzoltam fel. A 20%-os kitöltésű minták túlságosan gyenge szerkezetek, a befogásnál mentek tönkre, a 15°, 30°, és 45° kitöltési szögű mintáknál pedig a gyenge keresztmetszet nem határozható meg egyértelműen, így ezekkel nem számoltam tovább. A többi minta (D40, D60, D80, D100) SEM képeinek a felhasználásával a gyenge keresztmetszetek nagyságát az ImageJ programban ellipszisek és téglalapok területével közelítettem. A 44. b) ábra szemlélteti a becült gyenge keresztmetszetek nagyságát, amiből a feszültséget kiszámítva új, korrigált szakítógörbéket rajzoltam ki (45. ábra).

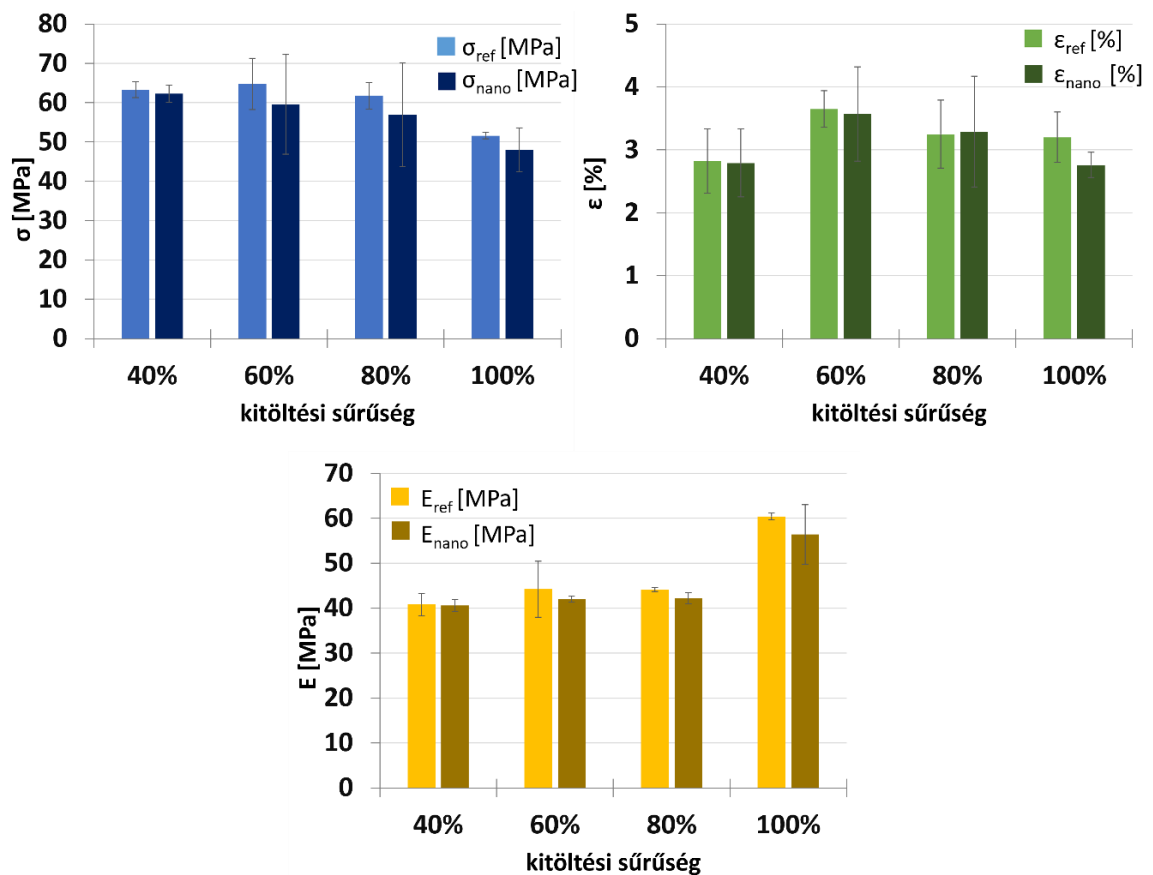


44. ábra: Gyenge keresztmetszetek meghatározása. a): a számításokhoz felhasznált 100% kitöltési sűrűség minta töretfelülete, c): az egyes mintákhoz tartozó gyenge keresztmetszetek becslt nagysága.



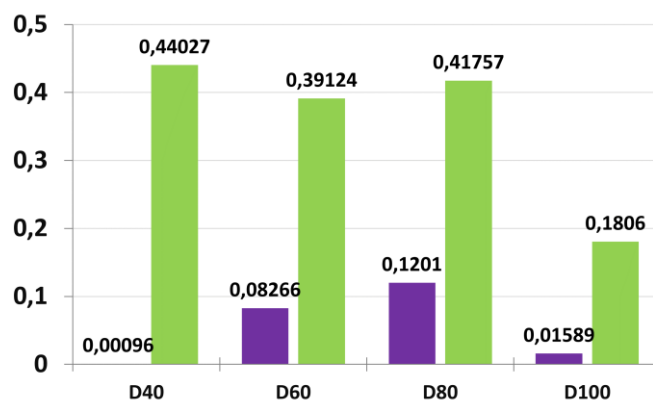
45. ábra: A gyenge keresztmetszet nagyságával normált szakítógörbék.

A 38. és 45. ábrát összehasonlítva tisztán látszik, az adott kitöltési sűrűséghez tartozó gyenge keresztmetszet becslésével adódó feszültségeket ábrázolva a 40, 60, 80 és 100%-os minták görbéi jelentősen közelebb kerültek egymáshoz, Továbbá megállapítható, hogy a referencia és a nanoszálak görbék között már nincs számottevő különbség, bár a referenciákhoz még az utólagos számításokat követően is valamivel nagyobb szakítószilárdság és modulus tartozik (46. ábra).



46. ábra: A normálással kapott eredmények.

A normált eredményeken is végeztem statisztikai elemzést, ismét adott kitöltési sűrűségű referencia és nanoszálal minták szakítószilárdságát hasonlítottam össze. Az F- és t-próbával számított értékeket részletesen a mellékletek 3. táblázata foglalja össze. A t-próba azt mutatja, hogy a nincs szignifikáns különbség a referenciák és a szövedéket tartalmazó minták között, ellentétben a normálás előtt végzett számításokkal (47. ábra). Így elmondható, hogy a referenciák és a nanoszálal minták nem térnek el jelentősen egymástól, hasonlóan ellenálló szerkezetek.



47. ábra: A normálás előtt (lila) és után (zöld) számított t-értékek.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

6.1. Összefoglaló

A dolgozat első felében részletesen összefoglaltam az elektro-szálképzés és az FFF technológiát, külön hangsúlyt fektetve az elektro-szálképzés paramétereinek a szálmorfológiára gyakorolt hatására, valamint a két technológia ötvözésével létrehozható vázanyagok orvostechnikai jelentőségére. Látva, hogy ezeket az összetett struktúrákat bemutató szakirodalom nem tér ki a 3D nyomtatási paramétereknek a szerkezet mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatására, én ennek feltárását fogalmaztam meg kutatásom céljaként.

Kísérleti munkám során az elektro-szálképzési paraméterek optimalizálását, valamint a szövedékre történő nyomtatási eljárás finomítását követően az FFF rétegek közé nanoszálás paplant helyezve összetett struktúrákat hoztam létre, eltérő kitöltési sűrűséggel és kitöltési szöggel. A két eljárás kombinálásával az orvostechnikai célokra szánt vázanyagokhoz hasonló szerkezeteket sikerült létrehoznom.

A mintaelőállításhoz használt anyagokat DSC-vel vizsgáltam, az eltérő kitöltési sűrűségű és kitöltési szögű mintákon pedig DMA és szakító vizsgálatot végeztem. Utóbbi kettőnek az eredményeinél szükségszerűen normálást végeztem a mintacsoportok eltérő sűrűségéből adódó különbségek eliminálásához. A vizsgálatokból levont következtetések azt mutatják, hogy a szövedéket tartalmazó minták tulajdonságai statisztikai értelemben véve nem maradtak alul, nem mutatnak jelentős eltérést a referenciákhoz képest. Mindemellett az általam létrehozott nanoszálakkal társított szerkezeteket a komplex struktúrájukból kifolyólag sikerült egy magasabb műszaki tartalommal megtölteni és egy új, a szövetsebeszetben is alkalmazható funkcióval felruházni. Így a kutatás lényegében eredményesnek tekinthető.

6.2. További megoldásra váró feladatok

A dolgozatban bemutatott elektro-szálképzés és FFF 3D nyomtatás alkalmasnak bizonyult összetett, porózus PLA szerkezetek létrehozására, azonban a két eljárás kombinálása további fejlesztésre vár. Bár a mintaelőállításnál törekedtem a teljességre, a nyomtatás során sok helyen sérült a szövedék. A SEM képek alapján az ömledék állapotban lévő filament megolvastotta a nanoszálakat, amelyek így nem tudták hiánytalanul betölteni a funkciójukat és nem javítottak a szerkezet mechanikai tulajdonságain. Erre megoldást jelenthet egy alacsonyabb nyomtatási hőmérséklet alkalmazása, ez azonban magában hordozza a nanoszálás és nyomtatott rétegek közti adhéziócsökkenés veszélyét. Továbbá célravezető volna amorf helyett részben kristályos –, akár az FFF során alkalmazott filamenttel azonos típusú – PLA-val elvégezni kísérletet, ami nagyobb mértékű kötődést eredményezhetne az összetett szerkezet két komponense között. A megfelelő nyomtatási paraméterek

alkalmazásával és a helyes alapanyagválasztással a szerkezetben fellépő hibák orvosolhatónak bizonyulnak. Az eljárás tökéletesítése mellett a témakör további számos vizsgálati lehetőséget rejteget, köztük például az alakemlékezési tulajdonságok tanulmányozását.

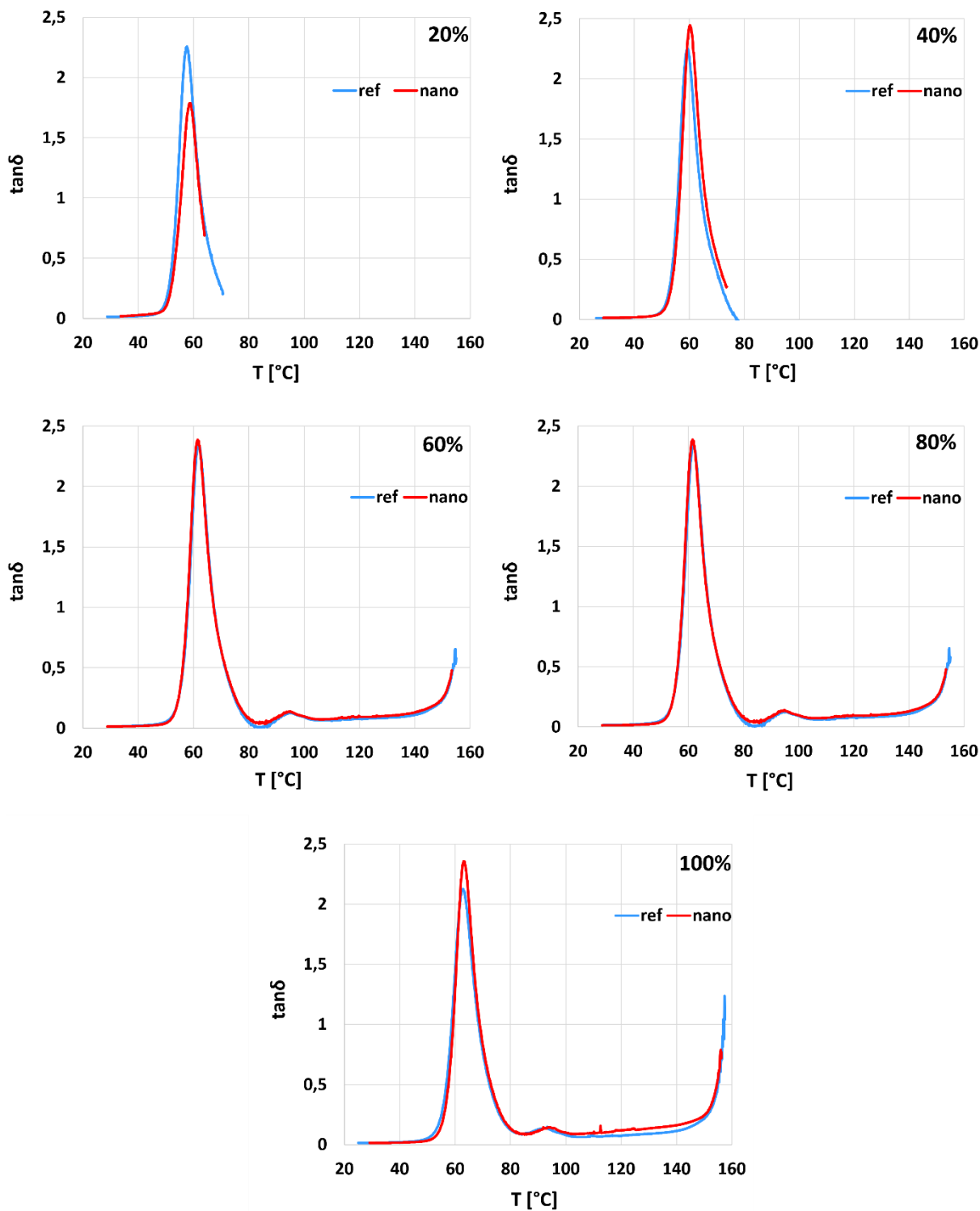
7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Tuboly V., Kirschweg B., Horváth Zs., Imre B., Pukánszky B.: Biopolimerek az orvostudományban – Lebontható vázanyagok. *Műanyag és Gumi*, **7**, 275-279 (2014).
2. Haider A., Haider S., Kang I.: A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, **11**, 1165–1188 (2018).
3. Fang J., Niu H., Lin T., Wang X.: Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, **53**, 2265–2286, (2008).
4. Dalton P. D., Vaquette C., Farrugia B. L., Dargaville T. R., Brown T. D., Hutmacher D. W.: Electrospinning and additive manufacturing: converging technologies. *Biomaterial Science*, **1**, 171-185 (2013).
5. Ya L., Jiadeng Z., Hui C., Guoqing L., Hyunjin C., Mengjin J., Qiang G., Xiangwu Z.: Developments of advanced electrospinning techniques: A critical review. *Advanced Material Technologies*, **6**, 2100410 (2021).
6. Bhardwaj N., Kundu S.: Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, **28**, 325–347 (2010).
7. Kishan A. P., Cosgriff-Hernandez E. M.: Recent advancements in electrospinning design for tissue engineering applications: A review. *Journal of Biomedical Materials Research*, **105**, 2649-2928 (2017).
8. Lee J. K. Y., Chena N., Penga S., Li L., Tianb L., Thakor N., Ramakrishna S.: Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. *Progress in Polymer Science*, **86**, 40–84 (2018).
9. Reneker D. H., Yarin A. L.: Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, **49**, 2387-2425 (2008).
10. Darko G., Goethals A., Torto N., De Clerck K.: Steady state electrospinning of uniform polyethersulfone nanofibers using a non-heated solvent mixture. *Applied Nanoscience*, **6**, 837–845 (2016).
11. Koski A., Yim K., Shivkumar S.: Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, **58**, 493 – 497 (2004).
12. Han D., Steckl A. J.: Coaxial electrospinning formation of complex polymer fibers and their applications. *Polymer Chemistry*, **84**, 1453-1497 (2019).
13. Zhang E., Dai X., Dong Z., Qiu X., Ji X.: Critical concentration and scaling exponents of one soluble polyimided from dilute to semidilute entangled solutions. *Polymer*, **84**, 275-285 (2016).
14. Fong H., Chun I., Reneker D. H.: Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, **40**, 4585–4592 (1999).

15. Ibrahim H. M., Klingner A.: A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. *Polymer Testing*, **90**, 106647 (2020).
16. Khalf A., Madihally S. V.: Recent advances in multiaxial electrospinning for drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **112**, 1-17 (2017).
17. Kula J., Linka A., Tunak M., Lukas D.: Image analysis of jet structure on electrospinning from free liquid surface. *Applied physics letters*, **104**, 243114 (2014).
18. Li Y., Dong A., He J.: Innovation of critical bubble electrospinning and its mechanism. *Polymers*, **12**, 304-315 (2020).
19. Barrero A., Loscertales I. G.: Micro- and Nanoparticles via Capillary Flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **39**, 89-106 (2007).
20. Dror Y., Salalha W., Avrahami R., Zussman E., Yarin A. L., Dersch R., Greiner A., Wendorff J. H.: One-step production of polymeric microtubes by co-electrospinning. *Small*, **3**, 1064–1073 (2007).
21. Wickramasinghe S., Do T., Tran P.: FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers*, **12**, 1529-1570 (2020).
22. Shaqour B., Abuabiah M., Abdel-Fattah S., Juaidi A., Abdallah R., Abuzaina W., Qarout M., Verleije B., Cos P.: Gaining a better understanding of the extrusion process in fused filament fabrication 3D printing: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **114**, 1279–1291 (2021).
23. He H., Molnar K.: Fabrication of 3D printed nanocomposites with electrospun nanofiber interleaves. *Additive Manufacturing*, **46**, 102030 (2021).
24. He H., Gao M., Illés B., Molnár K.: 3D printed and electrospun, transparent, hierarchical polylactic acid mask nanoporous filter. *International Journal of Bioprinting*, **6**, 279-287 (2020).
25. Gorth D., Webster T. J.: Matrices for tissue engineering and regenerative medicine. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Biomaterials for Artificial Organs*, 270-286 (2011).
26. Montanheiro T. L. A., Shatkoski V. M., Menezes B. R. C., Pereira R. M., Ribas R. G., Freitas A. S. M., Lemes A. P., Maria Helena Figueira Vaz Fernandes M. H. F. V., Thim G. P.: Recent progress on polymer scaffolds production: Methods, main results, advantages and disadvantages. *Express Polymer Letters*, **2**, 197-219 (2022).
27. Mohamadi M., Heuzey M-C., Carreau P. J., Taguet A.: Morphological and Rheological Properties of PLA, PBAT, and PLA/PBAT Blend Nanocomposites Containing CNCs. *Nanomaterials*, **11**, 857-877 (2021).

28. Liu W., Huang C., Jin X.: A Review on the Secondary Surface Morphology of Electrospun Nanofibers: Formation Mechanisms, Characterizations, and Applications, *5*, Chemistry Select, 1335-1348 (2020).
29. Casper C. L., Stephens J. S., Tassi N. G., Chase D. B., Rabolt J. F.: Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules*, **37**, 573-578, (2004).
30. Megelski S., Stephens J. S., Chase D. B., Rabolt J. F.: Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer Fibers. *Macromolecules*, **35**, 8456–8466 (2002).
31. Liu W., Huang C., Jin X.: Electrospinning of Grooved Polystyrene Fibers: Effect of Solvent Systems. *Nanoscale Research Letters*, **10**, 26055481 (2015).
32. <https://www.mecmesin.com/standard/iso-37> (2023.10.29.)
33. <https://filaticum.com/wp-content/uploads/2021/03/filaticum.com-tds-filaticum-pla-20210316.pdf> (2023.10.30.)

8. MELLÉKLETEK



1. ábra: DMA eredmények, különböző kitöltési sűrűségű minták veszteségi tényezője.

1. táblázat: A szakítóvizsgálatok eredményei, szakítószilárdság, szakadási nyúlás és húzási rugalmassági modulus.

Minta neve	σ [MPa]		ε [%]		E [MPa]	
	referencia	nano	referencia	nano	referencia	nano
D20	7,67±3,12	5,13±2,40	8,47±3,42	10,29±4,88	9,68±0,27	7,72±1,64
D40	16,81±0,53	15,30±0,60	2,82±0,51	2,79±0,54	10,83±0,69	9,96±0,26
D60	22,30±2,25	18,69±4,00	3,65±0,29	3,57±0,75	15,22±0,32	13,17±0,26
D80	26,20±1,53	22,20±5,18	3,25±0,54	3,29±0,88	18,72±0,24	16,44±0,52
D100	45,44±0,93	38,64±4,72	3,20±0,40	2,76±0,20	27,83±0,29	25,18±1,62
A0	22,30±2,25	18,69±4,00	3,65±0,29	3,57±0,75	15,22±0,32	13,17±0,26
A15	19,35±0,44	13,65±4,92	2,99±0,30	4,36±3,01	13,27±0,16	11,05±0,42
A30	18,23±2,33	9,05±5,63	2,72±0,29	6,17±2,75	11,80±0,24	9,70±0,32
A45	14,52±5,53	16,69±0,85	5,59±1,05	3,83±0,53	11,62±0,54	9,56±0,17

2. táblázat: A referencia és nanoszálás minták szakítószilárdságát összehasonlító F- és t-próbák eredményei.

Minta neve	F-érték [-]	t-érték [-]
D20	0,58066	0,14481
D40	0,80546	0,00096
D60	0,23112	0,08266
D80	0,01807	0,12010
D100	0,00284	0,01589
A0	0,23112	0,08266
A15	0,00006	0,03609
A30	0,07568	0,00422
A45	0,00088	0,38523

3. táblázat: A referencia és nanoszálás minták normált szakítószilárdságát összehasonlító F- és t- próbák eredményei.

Minta neve	F-érték [-]	t-érték [-]
D40	0,86125	0,44027
D60	0,17165	0,39124
D80	0,00974	0,41757
D100	0,00054	0,18060