



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 POLITEJSAV
MINTÁK HIDROLITIKUS LEBONTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

Témavezető:

Dr. Molnár Kolos

egyetemi docens

Konzulens:

Abdullah Kardo Khalid

doktorandusz

BUDAPEST, 2024

NYILATKOZAT 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, valamint a 2023-as intézményi TDK Polimer anyagtudomány szekciójára benyújtott *Nanoszálakkal társított, 3D nyomtatott, porózus politejsav szerkezetek és vizsgálatuk* c. dolgozatomban leírtakat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva a szakirodalomból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2024.11.10.

Lipkovics Kata

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a konzulenseimnek, Dr. Molnár Kolosnak és Abdullah Kardo Khalidnak a tanulmány elkészítéséhez nyújtott nélkülözhetetlen segítségükért, a sok értékes gondolatért és a rengeteg új ismeretért, amelyeket a munka során elsajátíthattam.

Köszönettel tartozom Pinke Baláznak, akihez a labormunka során felmerülő kérdéseimmel fordulhattam.

Hálásan köszönöm a barátaimnak és családtagjaimnak, akik mindig érdeklődve fordultak ehhez a munkához és akikkel bármikor megoszthattam, hogy éppen min dolgozom. Külön köszönet illeti a testvéremet, Vilmost, a mindennapokban nyújtott segítségéért, minden apró figyelmességéért.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	iii
Jelölések jegyzéke	vi
1. Bevezetés	8
2. Szakirodalmi áttekintés.....	10
2.1. Az elektro-szálképzés alapjai	10
2.1.1. <i>Áttekintés</i>	10
2.1.2. <i>Az elektro-szálképzés elve</i>	11
2.1.3. <i>A szálképződést befolyásoló paraméterek</i>	12
2.1.4. <i>Nanoszálak alkalmazása az orvoslásban</i>	16
2.2. Az FFF technológia.....	16
2.2.1. <i>Áttekintés</i>	16
2.2.2. <i>Az FFF nyomtatás működési elve</i>	17
2.3. Önerősített nanoszálás PLA szerkezetek és alkalmazásuk	19
2.3.1. <i>Nanoszálak és nyomtatott rétegek társítása</i>	19
2.3.2. <i>Orvostechikai felhasználásra előállított vázanyagok az elektro-szálképzés és az FFF technológia kombinálásával</i>	21
2.3.3. <i>A PLA hidrolitikus lebontása és hatása a szerkezet tulajdonságaira</i>	23
2.4. Az irodalom összefoglalása, célkitűzések.....	27
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések és módszerek.....	29
3.1.1. <i>Oldat bekeverése és elektro-szálképzés</i>	29
3.1.2. <i>Filament előállítás</i>	31
3.1.3. <i>STL-fájlok szeletelése, G-kód módosítása és FFF nyomtatás</i>	31
3.1.4. <i>Hidrolitikus lebontás</i>	34
3.2. Szerkezeti vizsgálatok	35
3.2.1. <i>Pásztázó elektron-mikroszkópia (SEM)</i>	35
3.2.2. <i>Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)</i>	36
3.2.3. <i>Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia</i>	36
3.3. Mechanikai vizsgálatok.....	37
3.3.1. <i>Dinamikus termomechanikai analízis (DMA)</i>	37
3.3.2. <i>Szakítóvizsgálat</i>	37
4. A kísérletek eredményei és kiértékelésük	38
4.1. Pásztázó elektron-mikroszkópia (SEM).....	38
4.2. A DSC eredményei	41
4.3. FTIR eredményei	45

4.4. A DMA vizsgálatok eredményei	47
4.5. A szakítóvizsgálat eredményei	49
4.6. Töretfelületek vizsgálata.....	51
5. Összefoglalás, megoldásra váró feladatok	54
6. Felhasznált források	56

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
c	koncentráció (concentration)	%
E	rugalmassági modulus (tensile modulus)	Pa
E'	tárolási modulus (storage modulus)	Pa
E''	vesztési modulus (loss modulus)	Pa
ΔH_{cc}	hideg kristályosodási entalpia (cold crystallization enthalpy)	J/g
ΔH_m	kristályolvadási entalpia (melting enthalpy)	J/g
ΔH_{m0}	olvadási entalpiája a 100%-os kristályos PLA-nak, értéke 93 [J/g] (melting enthalpy of 100% crystalline PLA (93 [J/g]))	J/g
ΔH_p	kristálytökéletesezési entalpia (enthalpy of crystal perfection)	J/g
M	molekulatömeg (molecular weight)	g/mol
M_c	kritikus molekulatömeg (critical molecular weight)	g/mol
t	degradációs idő (degradation time)	s
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T_{cc}	hideg kristályosodás hőmérséklete (cold crystallization temperature)	°C
T_g	üvegesedési átmenet hőmérséklete (glass transition temperature)	°C
T_{kr}	kristályosodási hőmérséklet (crystallization temperature)	°C
T_m	kristályolvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
$\tan\delta$	vesztési tényező/disszipáció (loss factor)	–
ε	relatív nyúlás (tensile strain)	%
ε_b	szakadási nyúlás (elongation at break)	%
η	viszkózitás (viscosity)	Pa*s
ρ	sűrűség (density)	kg/m ³
σ	mérnöki feszültség (tensile stress)	Pa
σ_m	húzószilárdság (tensile strength)	Pa
τ_d	diffúzió karakterisztikus ideje (characteristic time of diffusion)	[s]
τ_h	hidrolízis karakterisztikus ideje (characteristic time of hydrolysis)	[s]
χ	kristályos részarány (degree of crystallinity)	%

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
AM	additív gyártástechnológia (additive manufacturing)
CAD	számítógéppel támogatott tervezés (computer-aided design)
CNF	cellulóznanoszál (cellulose nanofiber)
CNT	szén nanocső (carbon nanotube)
CT	számítógépes tomográfia (computed tomography)
DMA	dinamikus (termo)mechanikai analízis (dynamic mechanical (thermal) analysis)

DMF	N,N-dimetil-formamid (N,N-dimethylformamide)
DSC	differentiális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
FDM	ömlédékrétegzés (fused deposition modeling) – jogvédett elnevezés
FFF	ömlédékrétegzés (fused filament fabrication)
MRI	mágneses rezonanciás képalkotás (magnetic resonance imaging)
PBS	foszfáttal pufferolt sóoldat (phosphate-buffered saline)
PEI	poliéterimid (polyetherimide)
PET	polietilén-tereftalát (polyethylene terephthalate)
PLA	politejsav (polylactic acid)
PLLA	poli-L-tejsav (poly-L-lactic acid)
RPT	gyors prototípusgyártás (rapid prototyping)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)

1. BEVEZETÉS

A politejsav napjaink népszerű polimere, mivel a kőolaj alapú műanyagokkal szemben megújuló természeti erőforrásokból (pl: kukoricakeményítéből) állítható elő, ugyanakkor változatos felhasználási lehetőségeket kínál. A PLA mellett, hogy biokompatibilis, ártalmatlan anyagcsere folyamatok mellett bomlik le az élő szervezetekben. Épp ezért alkalmaznak előszeretettel PLA alapú lebomló szerkezeteket például ortopédiai beavatkozásokhoz, szív-és érrendszeri graftként vagy gyógyszerhordozóként [1,2].

A PLA továbbá kedvelt alapanyaga mind az elektro-szálképzésnek, mind pedig a 3D nyomtatásnak, amelyeket külön-külön is előszeretettel alkalmaznak vázanyagok előállítására. Az utóbbi években a két technológia kombinálására – az egyes eljárások hátrányainak kiküszöbölése végett – is kísérletet tettek és megjelentek az első tudományos eredmények [3,4]. A korszerű eljárással létrehozott bimodális (mechanikai tulajdonságait és porozitását tekintve két eltérő komponensből felépülő) vázanyagok mechanikailag és biokompatibilitásukat tekintve egyaránt ígéretes megoldásnak bizonyulnak. Az *in vivo* (szervezeten belüli) vázanyagfejlesztési módszernél mindemellett kiemelkedő szerepe van a polimer implantátum kristályosságának és lebonthatóságának is [5].

Az említett ideiglenes, porózus vázanyagoknak fontos megtartaniuk kedvező mechanikai tulajdonságaikat és megfelelő teherbírással kell rendelkezniük a lebomlási folyamatok megkezdését követően is. Külön odafigyelést igényel tehát az anyagtulajdonságok változásának és a bomlási folyamatoknak a nyomon követése, hiszen idő előtti lebomlás esetén az implantátum nem tudja betölteni a funkcióját, ha pedig a kelleténél később bomlik le, a szervezetben kiváltott immunválasz (gyulladás) csökkenti az implantáció sikerességének valószínűségét [6].

Kísérleti munkám során az elektro-szálképzés és az FFF 3D nyomtatás kombinálásával hoztam létre különleges, összetett struktúrákat. A kifejlesztett szerkezetek elemei, a nyomtatott rács, valamint az elektro-szálképzett szövetek is ugyanabból az anyagból készültek. A korszerű technológiával az orvostechikai célokra szánt vázanyagokhoz hasonló, összetett szerkezeteket hoztam létre. Jelen tanulmány fő célja az előállítási paraméterek szerkezetre gyakorolt hatásának, valamint a komplex struktúrák hidrolitikus lebonthatóságának vizsgálata volt. A mintákat 0, 1, 3, 7, 15, 30 napra az emberi test körülményeit szimuláló környezetbe helyeztem (37 °C-os foszfáttal puffertolt sóoldatban), majd ezeken szakítóvizsgálatot és differenciál pásztázó kalorimetriai (DSC) méréseket, dinamikus mechanikai analízist és Fourier-

transzformációs infravörös spektroszkópi (FTIR) vizsgálatot végeztem. A morfológiát pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A kapott eredményekből nyomon követtem, az általam létrehozott mintákban végbemenő lebomlási folyamatokat és az elektro-szálképzett szálak szerkezetre gyakorolt hatását.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A következő fejezetben általánosságban bemutatom az elektro-szálképzést és az FFF 3D nyomtatási technológiát. Bemutatom az önerősített, összetett PLA szerkezet különböző alkalmazási lehetőségét, továbbá részletesen kitérek a két technológia ötvöztetésével létrehozható vázanyagok jelentőségére az orvostechikában. A fejezet végén ismertetem azokat a friss tudományos eredményeket, amelyek különböző PLA szerkezetek hidrolitikus lebontását mutatják be.

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 [7].

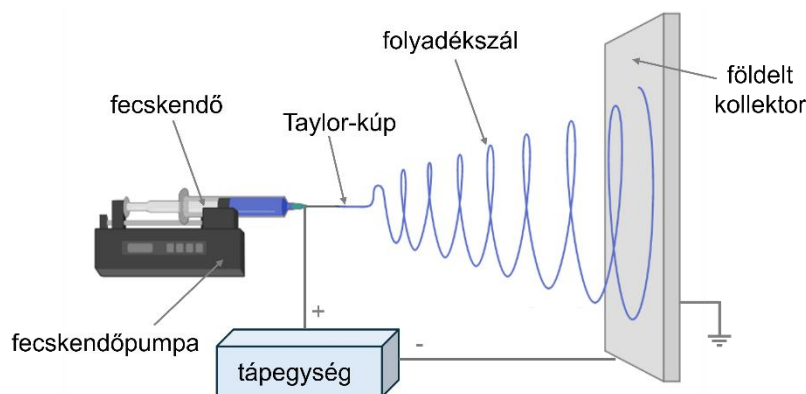
2.1.1. Áttekintés

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 paraméterei további finomításra szorulnak a jobb termelékenység, nagyobb pórusméret és a megfelelő sejtinfiltráció (sejtek egységbe foglalása) elérése érdekében [7,8,9].

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

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

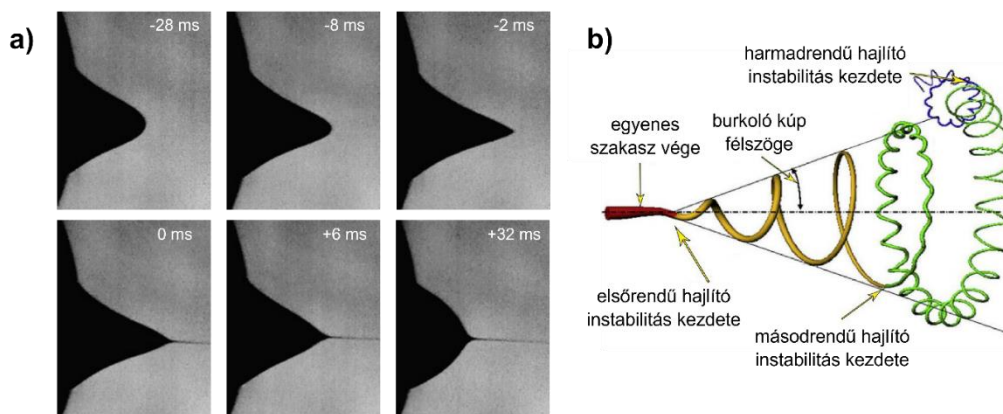
A berendezés felépítése alapján megkülönböztetünk vízszintes, és az 1. ábrán szemléltetett, függőleges elrendezéseket [7]. Az utóbbi kerülendő, ha a kollektor a tű alatt helyezkedik el, hiszen pontatlanul beállított paraméterek esetén a tűből oldatcseppek eshetnek a szálgyűjtőre, ami kedvezőtlen a nanoszálak finom szerkezetére nézve.



1. ábra: Az eljárás összeállítása [10]

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. Egy 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).



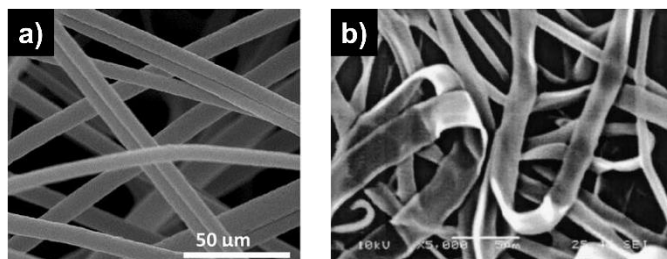
2. ábra: A szálak kialakulása a): Taylor-kúp kialakulása [12], b): és az abból kiinduló folyadéksugár pályája [11]

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 tovább nyújtják a vékony

folyadékszát (2. b) ábra). Így az oldószer elpárolgásával a szálgyűjtőn véletlen elrendeződésű, megnyúlt nanoszálak szilárdulnak meg, pillekönnyű hálót alkotva [7].

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 [7,13].

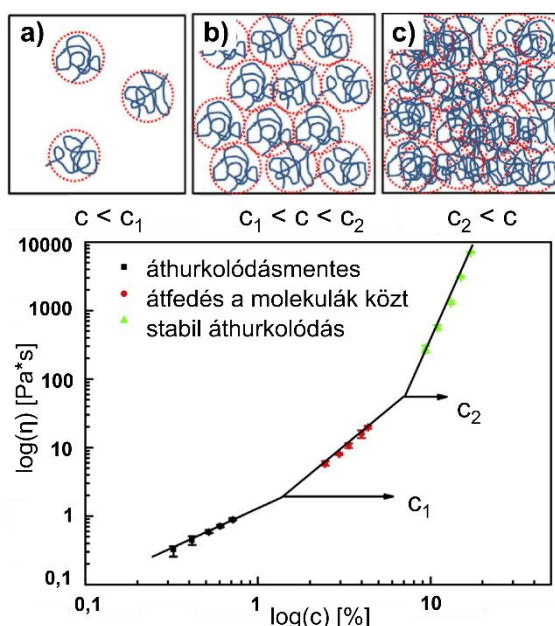


3. ábra: Elektro-szálképzett nanoszálak SEM képei, a): egységes átmérőjű szálak [14], b): szalagszerű morfológia [15]

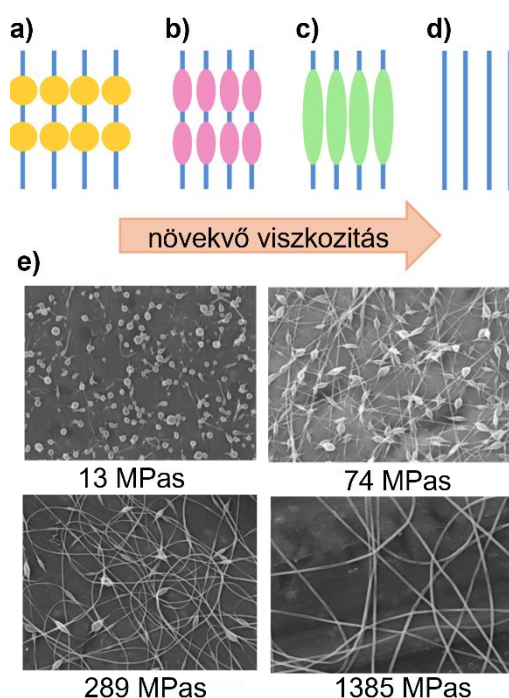
A felhasznált polimerhez tartozó optimális koncentrációjú, jól megválasztott oldószerrel hígított oldatból – mely nem túl híg, de nem túl koncentrált, – sima, egyenletes szálak állíthatók elő. A nagyon illékony oldószerek alkalmazása kerülendő, mivel azok már a tű hegyén elpárologhatnak és a kapillárisban dugulást eredményezhetnek, ugyanakkor a magas forráspontú oldószerek a 3. b) ábrán szemléltetett szalagszerű morfológiához vezetnek, ha a szálgyűjtőt elérve nem párolognak el teljesen [8].

Az elektro-szálképzés során a molekulaláncok között kialakuló áthurkolódások meghatározóak a szálak folytonosságára nézve. Az oldatban a polimer láncok különféle konformációkat vesznek fel, energetikai okok miatt általában egy gombolyaggá tekerednek fel. Ezek egy-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 ($c > c_2$) pedig a láncok közt stabil áthurkolódások alakulnak ki (4. c) ábra) [16]. Ez a molekulák közti kapcsolat a viszkozitás progresszív 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 gyöngysor-szerű szerkezet helyett sima felületű, egyenletes, vékony szálakból álló háló szilárdul meg a szálgyűjtőn (5. ábra) [13].



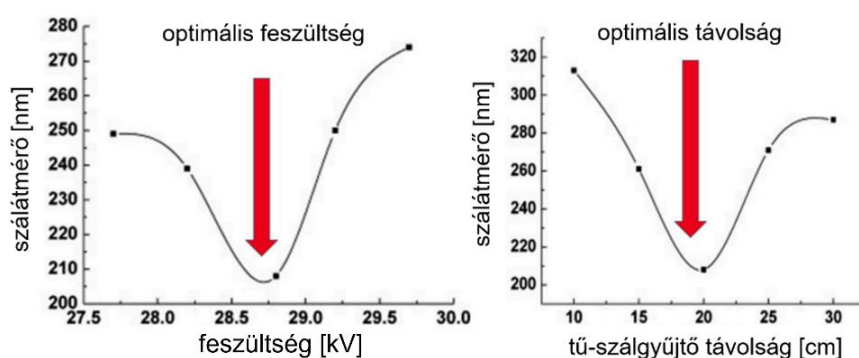
4. ábra: Az oldat viszkozitása a polimer koncentráció függvényében [16,17]



5. ábra: Viskozitás hatása a szálak morfológiájára, A viszkozitás növelésével változó a): gyöngyös, b): ellipszoidos, c): nyújtott és d): szálak szerkezet [13], e): eltérő viszkozitású gyöngyös szálak SEM képeken [18]

A folyadéksugár töltéssűrűségét az oldat vezetőképessége, valamint a kapillárisra kapcsolt feszültség határozza meg. Mivel az elektro-szálképzés az oldat felületén található töltések közti

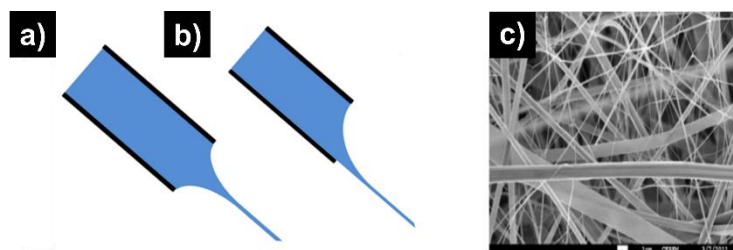
Coulomb-erőn alapszik, így a vezetőképességnek meghatározó szerepe van a folyamatban [13]. Egy szigetelő esetén nem tud a Taylor-kúp kialakulásához szükséges mennyiségű töltés az oldat felületére vándorolni, tehát kizárólag az elegendő szabad töltéssel rendelkező vezető oldatok tesznek eleget a szálképződés 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 [13]. Hasonlóképp, a tű és a szálgyűjtő közti távolságnak csupán egy bizonyos mértékű növelésével csökkenthető a nanoszálak mérete (6. ábra) [7].



6. ábra: A szálátmérő nagysága a feszültség és a tű-szálgyűjtő távolság függvényében [19]

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

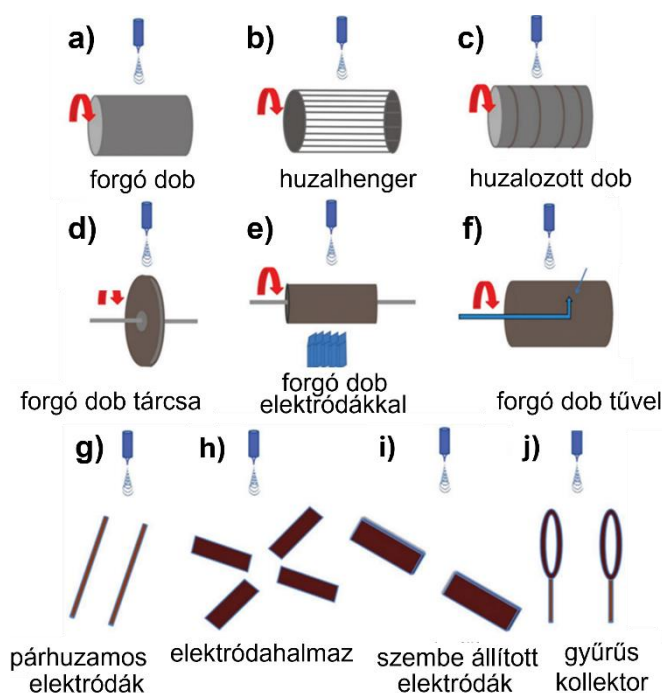
Az áramlási sebességgel a tűt elhagyó oldatmennyiség szabályozható, aminek ugyancsak jelentős hatása van a kialakuló morfológiára. Ha értéke nagy, a folyadéksugár akadozva folyik, ami gyöngyös szerkezetű, vastag szálakat eredményez a megnövekedett térfogat és a rendelkezésre álló rövid száradási idő miatt. Ebből kifolyólag az eljárásnak a kicsi áramlási sebesség kedvez, mivel ekkor egyensúly áll fenn az eltávozott és a kapillárisból érkező pótló folyadékmennyiség között [7]. Ebben az esetben stabil kúpos és instabil, visszahúzódó (közvetlenül a tű belsejéből kiinduló, cseppmentes) sugárprofilok felváltva hagyják el a tűt, ami a szálak jelentős méretszóródását eredményezi (7. ábra) [13].



7. ábra: Az áramlási sebesség hatása, a): stabil, kúpos sugár, b): instabil, visszahúzódó sugár, c): eltérő átmérőjű nanoszálakról készült SEM kép [13]

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 szálkibocsátás okoz nehézséget [7,8].

Különböző kialakítású szálgyűjtők a szálak igen eltérő morfológiáját és eloszlását eredményezik, mivel a kollektor geometriája az elektromos erőterre, kinematikája a szálak lerakódására van hatással (8. ábra). Egy relatív gyorsan forgó dob szakadozott szálakat eredményezhet, egy lassan forgó dobton pedig a keletkezett háló elrendezése sztochasztikus. Ha a forgó henger sebessége összhangban van a szálak lerakódásának sebességével, akkor a paláston orientált szerkezet alakul ki [7,8].



8. ábra: Szálgyűjtő dobok és elektródák [7]

2.1.4. Nanoszálak alkalmazása az orvoslásban

A hagyományos vázszerkezetekkel szemben a nanoszálak vázanyagok képesek fokozott sejtdhéziót, 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 [13,26].

A nanoszálak 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 kötéseknél 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 [13,20].

2.2. Az FFF technológia

2.2.1. Áttekintés

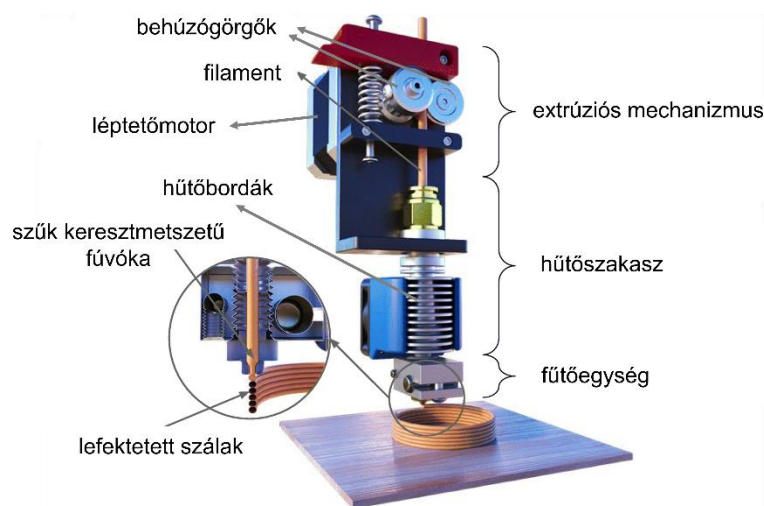
Az FFF (fused filament fabrication) technológia, azaz ömledékrétegzés egy additív gyártási eljárás (AM), amelynek során a lebontó gyártástechnológiákkal szemben a kívánt geometriát rétegről rétegre építik fel, rendszerint megömlesztett termoplasztikus polimer filament felhasználásával. Az FFF az additív gyártástechnológiák közül költséghatékonyságával tűnik ki, ami alacsony beruházási, karbantartási és anyagköltségének köszönhető. Ennek következtében az ipari alkalmazás (RPT, kisszériás termékgyártás) mellett a magánfelhasználók körében is népszerű. Széleskörű felhasználása továbbá a felhasználóbarát sajátosságával és változatos alapanyagválasztékával (polimer, fém, kerámia) magyarázható. Az első FFF eljárás megjelenését 1989-re datálják, FDM néven, amelynek 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 [20,21].

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 helyezésével épül fel a kívánt 3D-s alak, jellemzően termoplasztikus polimerek felhasználásával. A nyomtatás első lépéseként egy léptetőmotor a hőre lágyuló polimer filamentet a behúzógörgők segítségével a fűtött extrudáló szakaszba vezeti (9. ábra). 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 összezúzhatja a filamentet, ami főleg rideg anyagokra jellemző. 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 kis keresztmetszetű fűvókából ($d = 0,1-0,6 \text{ mm}$) a modelltérbe jut, ahol az asztalhoz vagy az előző réteghez kapcsolódva megszilárdul [21].



9. ábra: A berendezés felépítése [21]

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 kis 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, eléri a T_{kr} kristályosodási hőmérsékletet. Ekkor az amorf fázis mellett megjelennek kristályos részek is, ami nyomtatott termék térfogatcsökkenését eredményezi [21].

2.3. Önerősített nanoszálak PLA szerkezetek és alkalmazásuk

Napjainkban előszeretettel fejlesztenek többkomponensű, összetett szerkezeteket, amelyekkel lehetőség nyílik az alkotóelemek előnyeit egyesítve a gyártmány 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 lennének, köztük orvostechikai területeken is.

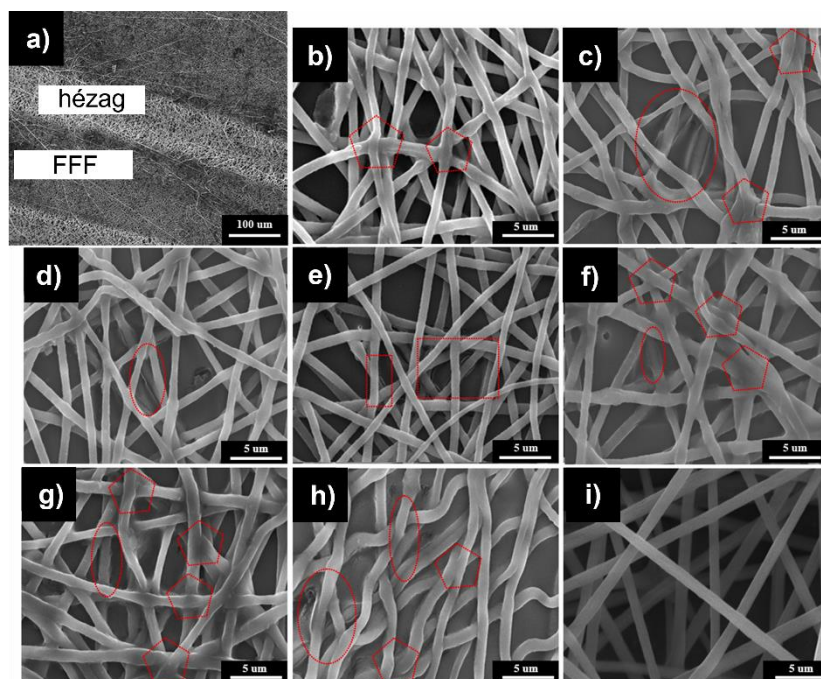
2.3.1. *Nanoszálak és nyomtatott rétegek társítása*

Számos tanulmányt publikáltak már olyan 3D nyomtatott kompozitokról, amelyeknél a mechanikai tulajdonságok fokozása érdekében a polimer ömledékhez szálak erősítőanyagot adtak. Azonban az erősítőanyagok alkalmazásával nehézségek léphetnek fel a kompozit struktúrák előállításánál.

Az adalékolt polimer ömledék magas viszkozitása problémát jelent a 3D nyomtatás során, mivel gyenge határfelületi adhéziót eredményez az egymásra fektetett rétegek között, továbbá a magas száltartalom eltömítheti a 3D nyomtató fűvókáját [3,22]. Az említett problémákra megoldást jelentenek a szálpaplanok, amelyek nyomtatott rétegek közé helyezve erősítik a szerkezetet [3,23,24]. A módszer további előnye, hogy alkalmazásával kontrollálható a szálak eloszlása a kompozitszerkezetben. A szálpaplannal társított szerkezetek jelentőségét igazolja, hogy szabadalmak születnek olyan technológiákra, amelyek képesek egy berendezéssel előállítani a hierarchikus szerkezet mindkét komponensét [25].

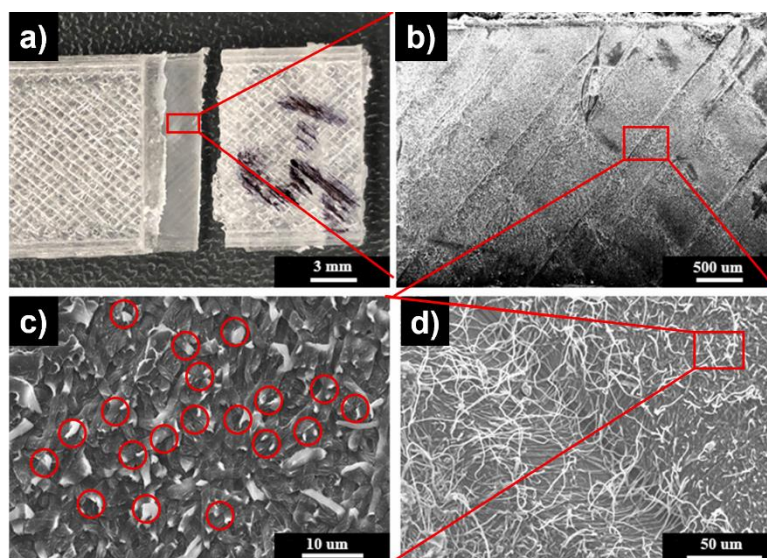
He és Molnár [3] nanoszálakkal erősített 3D nyomtatott nanokompozitok előállítási paramétereinek optimalizálását tűzte ki célul a szerkezet mechanikai tulajdonságainak fokozása érdekében. Az önerősített PLA 3100HP kompozitok nanoszálak paplanját elektro-szálképzési eljárással, a paplan két oldalára nyomtatott mátrix rétegeit pedig FFF technológiával állították elő.

A nyomtatási paraméterek közül (fűvóka hőmérséklete, munkatér hőmérséklete, kitöltési sűrűség) a fűvóka hőmérséklete volt jelentős hatással a nanokompozit szerkezeti tulajdonságaira. A fűvóka hőmérsékletét növelve a nanoszálak paplanban található összeolvadt csomópontok mellett a nanoszálak és nyomtatott réteg között határfelületi adhézió alakult ki, ahogy azt a 10. ábra is mutatja. (Az ötszögek összeolvadt csomópontokat, az ellipszisek határfelületi kötéseket, a téglalapok pedig kitöltetlen területeket jelölnek)



10. ábra: Szálmorfológia, a): A nanokompozit mikrostruktúrája, b)-i): A különböző hőmérsékleten nyomtatott kompozitok nanoszáljainak morfológiája. [3]

A rétegek közötti nyírási teszt és a morfológiai vizsgálat is alátámasztotta, 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 11. ábra SEM képein töredezett 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 [3].



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

A DSC vizsgálatok, amiket az eltérő fűvókahőmérséklet mellett előállított referenciákon végeztek azt mutatták, hogy a minták T_g -je, T_{cc} -je és kristályos részaránya nem tér el jelentősen. Hőkamerával vizsgálták nyomtatott szálak hűlési idejét a fűvókahőmérsékletéről 60 °C-ra ($\sim T_g$ -re). Az első regisztrált csúcsot értékelték ki, amely az első réteghez tartozott, mivel ennél nem voltak környező rétegek, amelyek felmelegítették volna a vizsgált pontot. A Newton-féle hűtési törvény szerint extrapolált eredmények sem mutattak jelentős eltérést a különböző hőmérsékleten nyomtatott minták hűlési idejében. Az eltérés kevesebb, mint 5 ms volt, így az egyébként is lassú kristályosodási sebességgel rendelkező PLA kristályosodására nem volt hatással a fűvóka hőmérséklete [3].

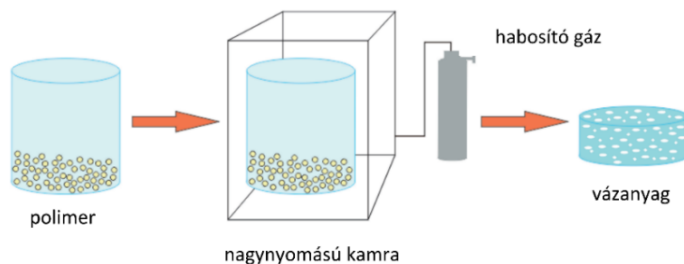
He és Molnár [3] különböző hőmérsékleten előállított kompozitok mellett, eltérő mennyiségű nanoszálát tartalmazó mintákat is vizsgált. A nanoszálak gócképzőképzőként heterogén nukleációt idéznek elő, ami a nyomtatott mátrix kristályos részarányát növelte. A kompozit nanoszáltartalmát csak egy bizonyos mértékig növelve (6,5%) érhető el magasabb kristályos részarány (χ). 10.1% PLA száltartalmú 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 11. 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. Orvostechnikai felhasználásra előállított vázanyagok az elektro-szálképzés és az FFF technológia kombinálásával

A szövetechnológia/szövetsebészet az orvosbiológiai mérnöki tudományok egy területe, amelynek célja károsodott szövetek és szervek gyógyítása. Az egyik lehetséges eljárás a sérülések kezelésére a vázanyag alapú stratégia, amely során biokompatibilis anyagok biztosítják a megfelelő sejttapadást, és segítik elő a sejtfejlődést a sérült területeken [13,26]. A szövetsebészetben egyre nagyobb érdeklődéssel fordulnak a biológiailag lebomló vázanyagok felé, mivel ezek beültetésével a sérült, beteg szervezet megkímélhető a többszöri műtétektől vagy akár a szervátültetéstől.

Kezdetben a 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 [27,28].

Pórusos vázanyagok kialakítását teszi lehetővé a gázhabosítás is (12. ábra), amellyel oldószer alkalmazása nélkül érhető el a kívánt szerkezet. A magas hőmérsékletű sajtolással 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) a mintába beszivároghatva formálja azt, létrehozva így a sejtek beágyazódására 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 [27 –29].



12. ábra: A gázhabosítás sematikus ábrája [30]

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 [1,4]. 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 [27,28].

A két technológiával létrehozott vázanyagok közötti legszembetűnőbb 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

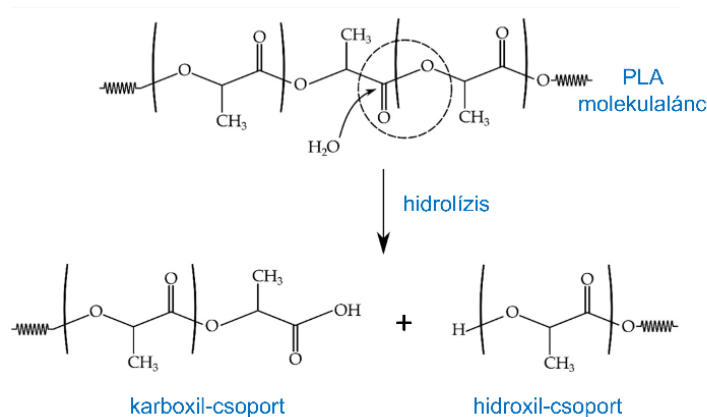
előállított paplan kiterjedése azonban síkszerű: vastagsága nagyon korlátozott a kollektoron kialakult nanoszálakon felhalmozódó töltések miatt, amelyek gátolják a további szálak lerakódását. Ami a szálátmérőt illeti, az FFF limitált felbontása miatt rendszerint tized milliméteres, míg elektro-szálképzéssel akár nanométeres mérettartományba eső szálak is előállíthatók. A két technológia ötvöztetésével tehát bimodális, mikro- és nanoszálakból felépülő hálós szerkezet hozható létre.

A nyomtatott szálak a vázanyag mechanikai tulajdonságaival (szilárdság) szemben támasztott elvárásokat elégítik 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 szerkezetén rendezett sejtes szerveződések alakulnak ki és növekednek, ami igazolja ezeknek a hierarchikus szerkezeteknek a potenciális alkalmazási lehetőségét szövetek mesterséges úton történő tenyésztésére, beültethető hálók létrehozására [27,28].

2.3.3. A PLA hidrolitikus lebontása és hatása a szerkezet tulajdonságaira

A vázszerkezetek gyakorlatba történő átemelése számos előzetes kísérletet követel meg. A biokompatibilis vázanyagokkal szemben támasztott biodegradabilitási elvárás miatt a beültethető hálók fejlesztése további vizsgálatokat von maga után. A lebomlási folyamatok tanulmányozására bevett módszernek tekintik az *in vivo* és *in vitro* kísérleteket. Utóbbiak közé tartozik a hidrolitikus lebontás is, amikor adott hőmérsékletű és pH értékű folyadékba helyezett minták mechanikai, termikus és morfológiai tulajdonságváltozásait követik nyomon az idő múlásával.

Mivel a PLA alifás poliészter, amely hidrolitikusan lebomló észterkötéseket tartalmaz a főláncán, így érzékeny a hidrolízisre. Fiziológias környezetben a vízmolekulák beszivárognak a molekulaláncok közé és azokkal reakcióba lépnek. Ennek következtében a PLA ismétlődő egységeit összekötő észterkötések véletlenszerűen felszakadnak és a kettészakadt lánc egyikén hidroxil- ($-OH$), a másikon karboxil ($-COOH$) végcsoport alakul ki (13. ábra) [31–33].

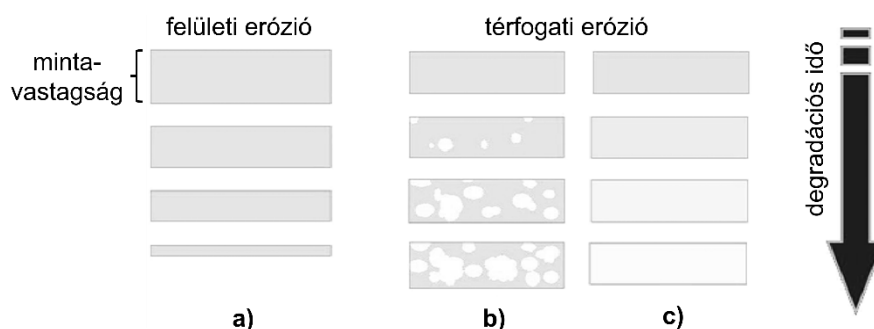


13. ábra: PLA hidrolitikus bomlása [34]

Két bomlási mechanizmust – heterogén, felületi degradációt és homogén, térfogati degradációt – különböztetünk meg. Az előbbinél a hidrolízis folyamata a minta felületére koncentrálódik és csak kis mértékben vagy egyáltalán nem figyelhető meg a térfogat belsejében. A felület erodálódásával a hidrolízisfront egyre beljebb és beljebb tolódik az anyag belseje felé, így a folyamat során a minta mérete csökken (14. a) ábra). A homogén térfogati degradáció a teljes térfogatot érinti és épp ellenkezőleg, a test kiterjedése kvázi állandó marad, a polimer molekulatömege viszont fokozatosan csökken (14. c) ábra) [31,32].

Hogy a két folyamat közül melyik játszódik le, azt a hidrolízis karakterisztikus ideje (τ_h) és a diffúzió karakterisztikus ideje (τ_d) közti viszony határozza meg. Amennyiben $\tau_h \gg \tau_d$, akkor a víz az anyag belsejébe ér mielőtt a felszíni hidrolitikus degradáció elkezdődhetne, és az egész anyagban egyszerre indul meg a homogén degradáció. Ha viszont a hidrolízis jelentősen rövidebb ($\tau_h \ll \tau_d$), a túlnyomórészt vagy kizárólag az anyag felszínén megfigyelhető bomlási folyamatok heterogén degradációt eredményeznek [31].

Egyes PLA-szerkezetekre jellemző az ún. autokatalitikus hidrolízis. Az eróziós folyamatokra hatással vannak az észterkötések felbomlásával megjelenő karboxil-végcsoportok is, amelyek száma az újabb láncszakadásokkal fokozatosan növekedik. A COOH -csoportok lokálisan megnövelik a közeg pH-ját, ezzel felgyorsítják a degradációs folyamatot és üreges morfológiát eredményeznek (14. b) ábra). A jelenség tömör, kis felület-térfogatú struktúráknál figyelhető meg. Ezeknél a szerkezeteknél az anyag belsejében megindult degradáció savas bomlástermékei „zárt térfogatba szorulva” gyorsítják a térfogati eróziót, ezzel szemben a nagy fajlagos felülettel rendelkező, például nanoszálak szerkezeteknél, ahol az eróziós folyamat általában a nyitott, porózus felszínen játszódik le [31–33].



14. ábra: Eróziós folyamatok típusai [31]

Duek és társai [35] két különböző χ kristályos részaránnyal rendelkező, fröccsöntött PLLA csap degradációs mechanizmusát tanulmányozták. Az amorf és részben kristályos mintákat PBS oldatba helyezték és 38° C-on 1, 2, 4, 8, 12, 15, 20 és 24 hétig inkubálták. A DSC mérések kimutatták, hogy a kristályosodási entalpia a degradációs idővel csökkent, mivel a hidrolízis során rövidült molekulaláncok könnyebben rendeződtek szabályos, kristályos fázisba. Minden esetben a degradációs idővel nőtt a minták kristályos részaránya, a kis kristályosággal rendelkező amorf mintánál a változás a 24 hét során kissé ingadozott, de a kristályosabb mintáknál χ fokozatosan növekedett. A kristályos részarány növekedése szabad szemmel is látható volt, az átlátszó minták a degradációval opálos, fehér színt kaptak. A 3-pontos hajlítóvizsgálatból megállapították, hogy a részben kristályos minták hamarabb veszítettek a mechanikai tulajdonságaiból, mint az amorfak. Az előbbinél a jelentős modulusesés is hamarabb következett be. A morfológiában a 8. hétig nem volt számottevő változás, azonban a 12. héttől felszíni és térfogati erózió nyomai voltak megfigyelhetők. A χ növekedése SEM képekkel is igazolható, mivel kristályos agglomerátumok jelentek meg szerkezeten, amiknek a száma a 10. hét után emelkedett jelentősen.

Zhou és társai [36] által vizsgált PLLA minták kristályos részaránya 16 hetes inkubációs időig növekedett, a 20. héten már csökkent. A DSC-vel továbbá kimutatták, hogy a T_m kristályolvadási hőmérséklet csökkent, mivel az újonnan kialakuló kristályok nem voltak tökéletesek. A degradációs idő növelésével nem jelent meg új diffrakciós csúcs az XRD görbéken, amiből arra következtettek, hogy a hidrolízis főként az amorf fázist érintette. Az amorf részekben bekövetkező degradációval magyarázták a kristályosság növekedését.

Woo és társai [37] a gyorsított degradációs körülményeket létrehozva, 50, 60, 70 °C-os PBS oldatba merített, préselt PLA lapokat vizsgált. FTIR spektroszkópiával kimutatták a hidroxil-csoportokhoz tartozó csúcs növekedését, ami azt jelzi, hogy a degradációs idő előrehaladtával egyre több molekulalánc szakadt el, így növekedett az OH-csoportok száma.

Leones és társai [38] kutatásukban arról számolnak be, hogy az FTIR spektroszkópiai görbéken látható karbonilcsoport nyúlásához tartozó csúcs csökkenése, és egyéb csúcsok növekedése alapján a 37 °C-os PBS oldatban a PLA molekulaláncok bomlása már az első héten megkezdődött.

Nanoszálak szerkezetek bomlási tulajdonságairól is jelentek meg publikációk. Yuan és társai [39] különböző közegekben vizsgálta PLLA szövetek bomlását. 80° C-os 7.4 pH- jű PBS oldatban és 11 pH-jű NaOH oldatban gyorsított degradációs körülmények közé helyeztek szálak szerkezeteket 7-8 napra. A degradációval a kristályosság nőtt, azonban a kristallitok rendezettsége a degradációs folyamat során megbomolhatott, mivel az olvadási hőmérséklet csökkent az idő előrehaladtával. A mechanikai vizsgálatok alapján arra következtettek, hogy a polimer láncok szakadásával csökkent az áthurkolódások száma és növekedett a láncok mobilitása, ami hozzájárulhatott szakítószilárdság csökkenéséhez. A hidrolízis következtében felszakadt, mozgékony molekulák emellett könnyen ki tudtak alakítani szabályos kristályrendet, így növekedhetett a kristályos részarány. További publikációk is hasonló eredményekről számolnak be, a degradációs idővel növekedett a kristályos részarány [40 –42]. Ugyanakkor a You és társai [43] által vizsgált PGA és PLA nanoszálak szövetek kristályos részaránya csak az *in vitro* degradáció első szakaszában növekedett, majd a 3. és 12. naptól rendre csökkent a minták kristályossága. Ettől a ponttól a bomlás már elsősorban nem az amorf, hanem a kristályos részeket érintette.

Több publikáció is a degradációval megjelenő mikrorepedésekről, nanoszálak eltöredezéséről számol be, ami hatással volt a mechanikai tulajdonságokra. [39,44,45]. Yuan és társai [39] a morfológiai vizsgálat során a nanoszálak felületén tengelyirányú mikrorepedéseket találtak, amik az 5. naptól a molekulatömegvesztés mellett hozzájárulhattak a minták szakítószilárdságának csökkenéséhez. Araque-Monrós és társai [46] mikroszkópi képeken keresztül mutatták be, hogy az NaOH közegben tartott nanoszálak mintáik sima felszíne 30 napot követően porózussá vált.

A különböző orvostechikai alkalmazások igényeinek kielégítése érdekében gyakran alkalmaznak keverési és kopolimerizációs technikákat PLA kompozitok előállítására [47]. A szerkezet módosításával lehetőség nyílik a lebomlási sebesség szabályozása és az anyagok mechanikai tulajdonságainak javítására. PLA l-laktiddal való keverése a szerkezet kristályosodását gátolja, ezzel a degradációt felgyorsítja [48]. A keményítő hasonlóképp gyorsítja a bomlási folyamatot, mivel hidrofilizáló hatása van. A mindkét esetben a kristályosság csökkenésével csökken a szerkezetek szakítószilárdsága és modulusa [47,48].

CNT és a hidroxilapatit hozzáadásával kristályosság növelhető, így degradáció lassítható és mechanikailag ellenállóbb szerkezet hozható létre [49,50].

Magiera és társai [44] PLA és szén nanocsővel módosított PLA nanoszálak 37 °C-os desztillált vizes közegben végbemenő bomlását hasonlították össze 0, 3, 7, 10 és 14 nap után. A szén nanocső fokozta a szerkezetek mechanikai tulajdonságait, a kompozit struktúrák nagyobb szakítószilárdsággal rendelkeztek, mint a PLA nanoszálak önmagukban. A degradációs idő hatása megmutatkozik a szakítógörbéken, a degradációs idővel a minták szilárdsága és modulusa egyaránt csökkent. A PLA paplanok nanoszáljai a 3. nap után megduzzadtak, lágyultak a vizes közegben, aminek a hatása a mechanikai tulajdonságokban a 14 napos mintánál mutatkozott meg, mivel ezek a szálpaplanok rugalmasabban viselkedtek. A mikroszkópi képek alapján a szálas szerkezet felülete erodálódott, nem volt jele autokatalitikus degradációnak. A minták kristályos részaránya minden esetben körülbelül 50% körüli volt és a T_g sem változott számottevően, ami a relatív rövid, csupán 14 napos inkubációs időnek tudható be. Salaris és társai [51], akik ZnO nanorészecskékkel erősített PLA szálpaplant vizsgáltak, szintén csak hosszabb idő elteltével, 84 napot követően tapasztaltak számottevő változást a szerkezet megjelenésében. A PLA paplannal szemben a ZnO-dal társított szerkezet gyorsabban bomlott, mert a nanorészecskék felgyorsították a degradációt.

Zhang és társai [47] cellulóz nanoszálal (CNF) erősített PLA filamentből és tiszta PLA filamentből nyomtatott mintákat hasonlítottak össze. A CNF gócképzőként segítette a kristályosodást (alacsonyabb T_{cc} -t eredményezett). Kezdetben, az *in vitro* degradáció előtt a PLA minták nagyobb kristályos részarányal rendelkeztek, de a degradációval jelentkező kristályosodás mértéke jelentősebb volt a CNF-fel társított mintáknál, a 7. és 14. napot követően is felülmúlták a PLA mintákat a kristályosság tekintetében. Mivel a felületi adhézió a hidrofil CNF és hidrofób PLA között nem volt megfelelő, a CNF csökkentette szakítószilárdságot. A degradációval jelentősen csökkent a minták molekulatömege, emitt csökkent a szilárdságuk.

2.4. Az irodalom összefoglalása, célkitűzések

Az elektro-szálképzés a nanoszálgyártás egyik legelterjedtebb módja. Előszeretettel társítják összetett szerkezetek létrehozásához más gyártástechnológiákkal is, például a 3D nyomtatással, a két eljárás kombinálása pedig változatos felhasználási módokat kínál. He és Molnár [3] sikeresen állítottak elő elektro-szálképzett – 3D nyomtatott nanokompozitokat, amelyekben megfelelő adhézió alakult ki a nyomtatott és nanoszálal rétegek között. A nanoszálal tartalom

megfelelő megválasztásával növelni tudták a minták kristályos részarányát, létrehozva ezáltal egy szívós szerkezetet.

A nanoszálakkal társított, 3D nyomtatott szerkezeteket orvostechikai felhasználásra, például vázanyagokhoz is előállítanak, aminek népszerű alapanyaga a PLA. A biokompatibilitás mellett kiemelkedően fontos szerepe van a vázanyagok biodegradálhatóságának is. A szakirodalomban leírtak alapján a fiziológiás környezetbe helyezett PLA szerkezetek kristályos részaránya nő a felszakadt molekulaláncok újrendeződésével és az észterkötések felszakadásával kialakuló végcsoportok kimutathatók FTIR-rel. Vizes közegben a nanoszálak eltöredeznek és degradáció porózus felszínű szálak kialakulásához vezet, ami a mechanikai tulajdonságok romlását okozza. A tömör szerkezetekkel szemben a nagy felület-térfogat arányú nanoszálak paplanok gyorsabban degradálódnak.

Míg nanoszálak szövetek, valamint tömbi PLA szerkezetek lebomlását külön-külön már vizsgálták, nanoszálak és FFF nyomtatott komponensekből felépülő hierarchikus vázanyagok hidrolitikus degradációjáról még nem születtek eredmények. Így jelen tanulmány céljaként önrősített PLA szerkezetek degradációs idővel változó szerkezeti és mechanikai tulajdonságait vizsgáltam.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK ÉS MÓDSZEREK

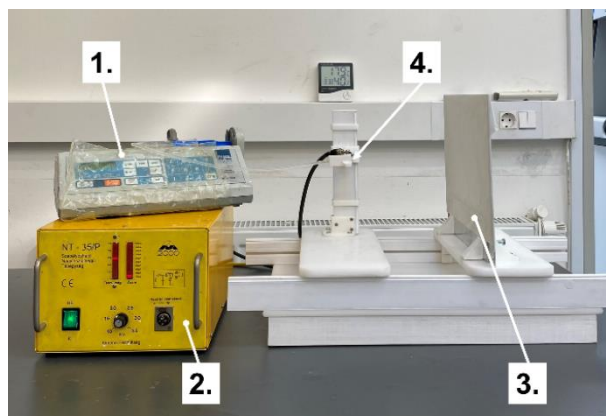
Jelen fejezetben a mintaelőállítás és a vizsgálatok során felhasznált anyagokat, valamint az alkalmazott berendezéseket és módszereket ismertetem. Az elektro-szálképzett-3D nyomtatott minták mindkét komponensét ugyanolyan típusú PLA-nak a felhasználásával állítottam elő, ezzel egy önerősített struktúrát létrehozva.

A dolgozat két fő egységre bontható, amelynek első felében a fűvókahőmérséklet és a nanoszáltartalom kristályosságra gyakorolt hatását vizsgáltam. Majd összetett DMA és szakító próbatesteket állítottam elő, amelyeket eltérő időtartamokra fiziológias sóoldatba helyeztem és amiken különböző szerkezeti és mechanikai vizsgálatokat végeztem a hidrolitikus degradáció hatásának nyomon követésére.

3.1.1. Oldat bekeverése és elektro-szálképzés

A fűvókahőmérséklet és a nanoszáltartalom kristályosságra gyakorolt hatásának vizsgálatához vékony, négyzet alapú mintákat hoztam létre a két technológia kombinálásával. Az FFF rétegek közé helyezett nanoszálás paplant elektro-szálképzéssel állítottam elő, amihez 3100HP típusú PLA-t használtam. A PLA granulátumot He és Molnár [3] kutatásában leírtak szerint kloroform és N,N- dimetil-formamid (DMF) (Molar Chemicals Kft., Magyarország) oldószerek 9:1 arányú keverékében feloldva 10 m%-os oldatot állítottam elő. A bekevert oldatot tíz órán keresztül, 50 °C-on kevertem mágneses keverővel.

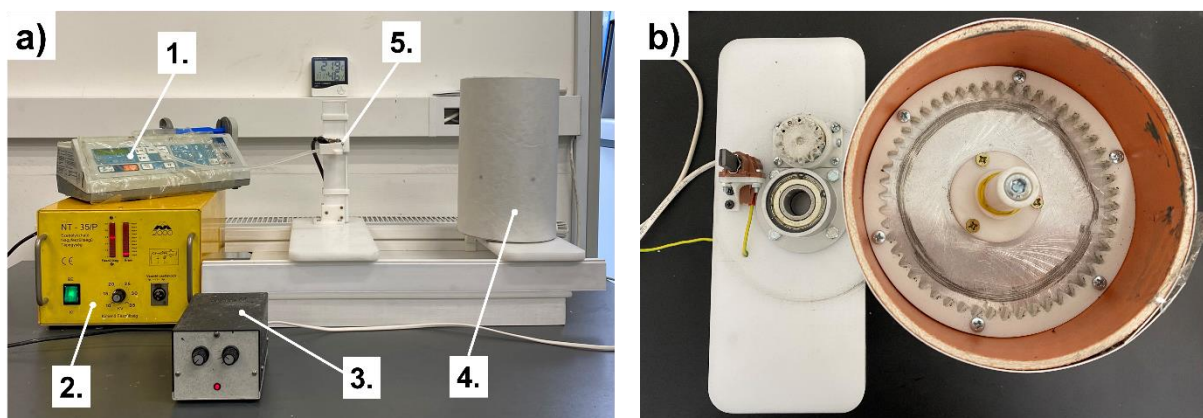
Az oldatból 25 kV feszültség mellett, 0,3 ml/h-s adagolással síklapú kollektoron nanoszálakat gyűjtöttem 15, 30, majd 60 percig. A szálképzést vízszintes elrendezésben végeztem, a 15. ábrának megfelelően. Minden esetben a 20 ml-es fecskendőbe töltött oldatot egy fecskendő pumpa (Aitecs SEP-10S plus, 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 200 mm-nek választottam. A kollektorra sűrűpapírt helyeztem, amelyről később könnyedén le tudtam fejteni a finom nanoszálás szövetéket. Az eltérő ideig gyűjtött szálpaplanokat a fűvókahőmérséklet és száltartalom hatásának vizsgálatára létrehozott minták előállításához használtam fel.



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

A kísérleti munkám másik fő részében a két technológia ötvözésével, állandó előállítási paraméterek mellett DMA és szakító próbatesteket állítottam elő, amelyeket különböző időtartamokra az emberi test körülményeihez hasonló közegbe helyeztem. Az ehhez felhasznált nanoszálak szövedék szintén elektro-szálképzési technológiával készült, ugyanúgy PLA 3100HP felhasználásával.

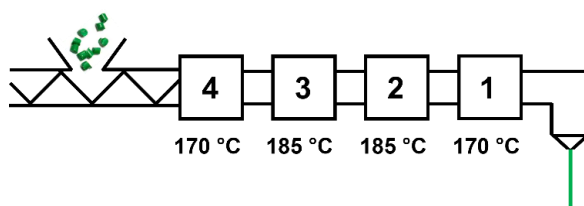
Az oldat bekeverését, valamint a szálképzést a fentebb leírtaknak megfelelően végeztem, azzal a különbséggel, hogy a termelékenység fokozása, valamint a szálak orientáltságának növelése érdekében síklapú kollektor helyett 160 mm átmérőjű forgó dobon fogtam fel a nanoszálakat, aminek fordulatszámát 135 1/perc-nek választottam (16. ábra). A forgódobra sütőpapírt helyeztem és 40 percig gyűjtöttem szálakat. A sütőpapírból a szálképzést követően 90 mm szélességű darabokat vágtam és egy részüket maszkolószalag segítségével lefejtettem, hogy később mintaelőállítás során a nyomtatott rétegek közé helyezzem. A sütőpapírra gyűjtött szálaplan a másik részén a hidrolitikus degradáció szálakra gyakorolt hatását vizsgáltam.



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

3.1.2. Filament előállítás

Az önerősített PLA szerkezetek másik komponense FFF 3D nyomtatási technológiával készült. Az FFF rács nyomtatásához filamentet állítottam elő, amihez szintén PLA 3100HP típusú PLA-t használtam. A feldolgozás előtt a PLA granulátumot egy órán át 80 °C-on, vákuumszáritóban szárítottam. Az előállításhoz egy 3Devo Precision 450 típusú filament-extrudert alkalmaztam. Az extruder hőmérsékletbeállításait a 17. ábra mutatja be, az extrudercsiga fordulatszámát 3 fordulat/perc-nek választottam. Egyenletes, 1,75 mm átmérőjű filamentet állítottam elő a 3D nyomtatási kísérletekhez.

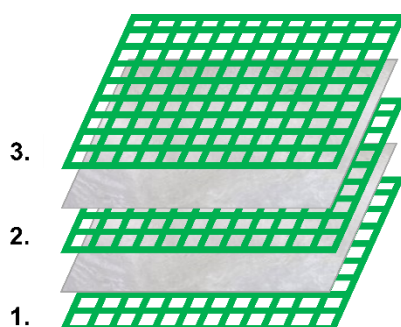


17. ábra: A filament extruder hőmérsékletprofilja

3.1.3. STL-fájlok szeletelése, G-kód módosítása és FFF nyomtatás

A fűvókahőmérséklet és a nanoszáltartalom hatásának tanulmányozására előállított minták 3D nyomtatott rácsa FFF technológia alkalmazásával készült. Ehhez egy 20x20x0,6 mm nagyságú téglatest CAD-modelljéből indultam ki, amelynek a 0,6 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. 80%-os kitöltési sűrűséget állítottam be.

A mintaelőállításnál külön figyelmet fordítottam az előállítási paramétereket megválasztására, nehogy sérüljön a nyomtatott rácsok közé helyezett ultrafinom szövetek. Hogy az első és második, valamint a második és harmadik rétegek közé nanoszál szöveteket tudjak helyezni, módosításokat kellett végezni a G-kódban (18. ábra). Egyrészt a nyomtatófejet a kiinduló helyzetbe küldve és a nyomtatást szüneteltetve hozzáférést biztosítottam a mintához. Másrészt a rétegek közti 0,2 mm-es rétegvastagság helyett 0,1 mm-rel magasabbra, 0,3 mm-rel az előző nyomtatott réteg fölé pozicionáltam a nyomtatófejet a kifeszítés pontatlanságából eredően. A szálpaplan feletti rétegvastagság gondos megválasztásának kiemelkedően fontos szerepe van a mintaelőállításban, mert ha értékét túl kicsinek választjuk, a nyomtatófej felsértheti a finom szál szöveteket. A szeletelést követő G-kód, valamint a módosított kód részletét a mellékletek 1. táblázata tartalmazza. A megjegyzések és utasítások részletes magyarázatát a mellékletek 2. táblázata foglalja össze.



18. ábra: A háromrétegű minta felépítésének sematikus ábrája

A nyomtatott rétegeket egy CraftBot Plus (Magyarország) berendezéssel 60 °C-os tárgyasztal hőmérséklet mellett állítottam elő, 0,4 mm átmérőjű fúvókát alkalmazva. Az FFF technológia során gyakran alkalmazott poliimid (kapton) fóliával bevont alumínium tálca helyett üveg tálcára nyomtattam, amely megfelelő tapadást biztosított, amellett, 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 a 3.1.2 fejezetben bemutatott, 1,75 mm átmérőjű PLA 3100HP filamentet használtam.

Különböző fúvókahőmérsékletek mellett (190, 200, 210, 220 és 230 °C), valamint különböző nanoszáltartalmú mintákat állítottam elő (1. táblázat). A minták nanoszáltartalma a 15, 30, 60 perces szálgyűjtésnek megfelelően rendre 2,2, 3,2 és 5,5% volt. Az eltérő előállítási paraméterek kristályos részarányra gyakorolt hatását DSC vizsgálattal határoztam meg, továbbá a mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam azokat.

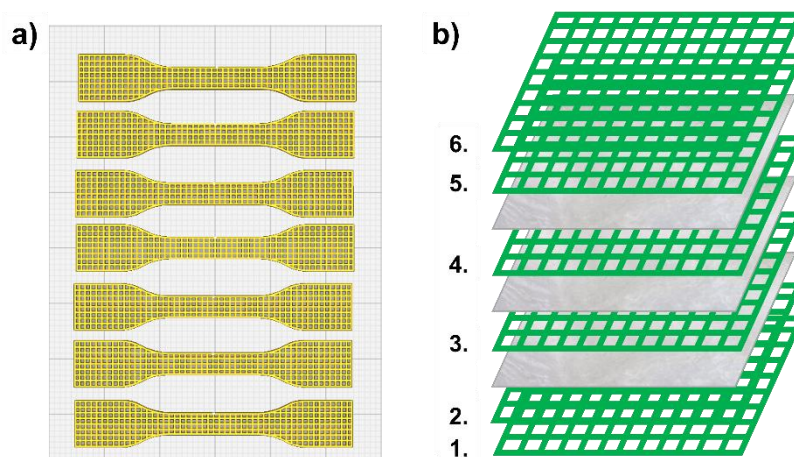
1. táblázat: Eltérő fúvókahőmérsékleten előállított és eltérő nanoszáltartalmú minták (A minta nevében szereplő első szám a fúvókahőmérsékletet, míg a második szám a száltartalmat jelöli)

Minták neve	Fúvókahőmérséklet [°C]	Száltartalom [%]
190/3,2	190	3,2
200/3,2	200	3,2
210/3,2	210	3,2
220/3,2	220	3,2
230/3,2	230	3,2
210/2,2	210	2,2
210/3,2	210	3,2
210/5,5	210	5,5

A hidrolitikus degradációvizsgálathoz előállított DMA és szakító próbatestek nyomtatásához az előbbinél egy 60x10x1,2 mm nagyságú téglatest, míg utóbbinál az ISO37 szabványnak megfelelő piskóta alakú próbatest CAD-modelljét használtam fel. [52] A

modellekből STL fájlt generáltam, aminek a szeletelését az UltiMaker Cura szeletelőszoftverben végeztem.

A rétegvastagságot 0,2 mm-nek választottam, így az 1,2 mm vastag DMA és szakító próbatestek 6 rétegből épültek fel (19. ábra). A G-kód módosítását a fentebb leírtakhoz hasonlóan végeztem, úgy, hogy a próbatestekbe 3 nanoszálaspaplanréteget tudjak helyezni. Mind a DMA, mind a szakító próbatesteknél a kitöltési sűrűséget 80%-nak választottam, hogy a szerkezet mechanikailag kellően ellenálló legyen, ugyanakkor az orvostechikai célra szánt vázanyagokhoz hasonlóan hálós szerkezettel rendelkezzen.

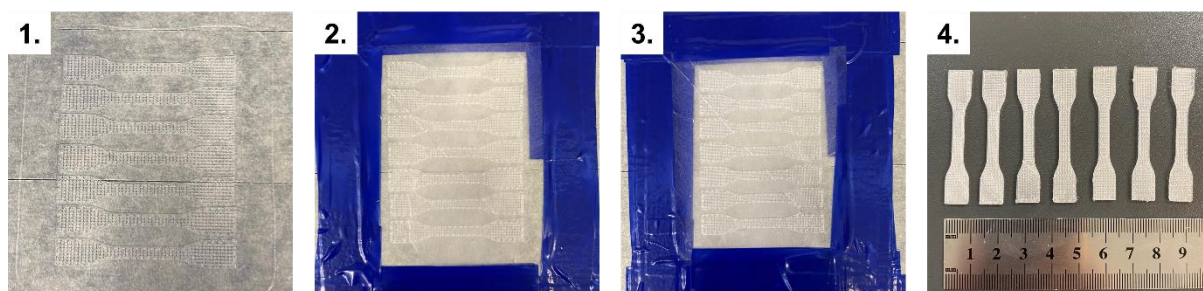


19. ábra: Próbatestek: a) szakító próbatestek a szeletelő program virtuális tárgyasztalán b) a szakító és DMA próbatestek felépítésének sematikus ábrája

A nyomtatást egy Ender 3 V3 SE (Creality, Kína) berendezéssel végeztem 0,4 mm átmérőjű fűvókát alkalmazva. A tárgyasztal hőmérséklete 60 °C volt. A fűvóka hőmérsékletet 210 °C-nak választottam, mivel a kísérletek során kiderült (bővebben 4.2 fejezet), hogy ez a nyomtatási hőmérséklet eredményezte a legnagyobb kristályos részarányt. A berendezéshez tartozó, ahhoz mágnesesen csatlakozó PEI porbevonatos rugóacél nyomtatóplatformot előszeretettel alkalmazzák sok rétegből felépülő modellek előállításánál, mert kiváló tapadást biztosít, a nyomtatott termék pedig könnyen lepattintható a felületéről. Vékony mintáknál azonban ez a tulajdonság hátránynak bizonyult, a kis rétegvastagságú mintáimat nem tudtam sérülés nélkül eltávolítani a nyomtatófelületről. A nyomtatóplatform felületét ezért maszkolószalaggal vontam be és erre nyomtattam. Ez a technika megfelelő tapadást biztosított és a mintákat a nyomtatás befejeztével könnyen le tudtam szedni a tálcáról.

A hatrétegű szakító és DMA próbatestek előállításának egyes lépéseit a 20. ábra mutatja be. A második, harmadik és negyedik réteg nyomtatását követően a G-kódnak megfelelően a fej kiindulási/origó pozícióba állt és amíg a nyomtatás szünetelt, elektro-szálképzett szövédéket

feszítettem ki a már nyomtatott rács fölé. A szálpaplanok felett a rétegvastagsághoz képest megemelt pozícióból nyomtatta a nyomtató a következő réteg FFF rácsot, így nem sérült az finom szálás szövetek. Az összetett mintáknak (3DP+NF) a nanoszálás szövetek vastagságának elhanyagolhatósága miatt, valamint nyomtatófej megemeléssel adódó vastagságnövekedés miatt a sűrűsége kisebb volt, mint a szálpaplant nem tartalmazó, nyomtatott referenciáké (3DP). A három réteg szövetet tartalmazó 3DP+NF minták száltartalma meglehetősen kicsi, nagyjából 0,15% volt.



20. ábra: A mintakészítés kiragadott lépései: 1.: 2 réteg nyomtatása, 2. és 3.: szálpaplan rögzítése a tálcára, 4.: kész nanoszálás szakító próbatestek (A próbatestek teljes hossza 50 mm volt.)

3.1.4. Hidrolitikus lebontás

Az elekto-szálképzett nanoszálás paplan (NF), valamint a szövetet tartalmazó, összetett minták (3DP+NF) és a nyomtatott referenciák (3DP) hidrolitikus lebomlását ellenőriztő hőmérsékleti és pH körülmények között vizsgáltam. Mivel a kísérlet megköveteli az állandó kémhatás fenntartását, foszfáttal pufferolt sóoldatot használtam, amely megakadályozza a pH hirtelen változását. A foszfáttal pufferolt sóoldatot (7,4 pH) sótabletta (P4417- Sigma-Aldrich, USA) desztillált vízben történő feloldásával készítettem a gyártó keverési utasításait követve. Az egyenletes kísérleti hőmérséklet fenntartása érdekében a mintákat lezárt tartályba helyeztem és 37 °C-ra beállított inkubátorban (IN-36DDI, Németország) tároltam. A mintákat a kijelölt lebomlási időtartamuknak megfelelően (1, 3, 7, 15 és 30 nap) merítettem a sóoldatba, amelyet hetente cseréltem.

Az egyes lebomlási időszakok elteltével a mintát az inkubátorból kivéve háromszor öblítettem le desztillált vízzel a melléktermékek és lebomlott részecskék eltávolítása érdekében, majd a további vizsgálatok előtt 24 órán át 37 °C-on vákuumszáritó kamrában (Binder VD 53, Németország) szárítottam. A próbatestek paramétereit az 2. táblázat foglalja össze. A minták nevében a 3DP az FFF nyomtatott rácsra utal, az NF az elektro-szálképzett szövetet jelöli. A 3DP+NF minták kombinált szerkezetek, amelyeknek a nyomtatott rétegei közé nanoszálás

szövedéket helyeztem. A számok azt mutatják, hogy az adott mintát hány napra merítettem a PBS oldatba.

**2. táblázat: A degradációs kísérlet mintái
(3DP – 3D nyomtatott, NF – nanoszál)**

Minták neve	Hidrolitikus lebontás időtartama [nap]	Szakító próbatest	DMA próbatest
3DP_0 és 3DP+NF_0	0	7 - 7 db	2 - 2 db
3DP_1 és 3DP+NF_1	1	7 - 7 db	1 - 1 db
3DP_3 és 3DP+NF_3	3	7 - 7 db	1 - 1db
3DP_7 és 3DP+NF_7	7	7 - 7 db	1 - 1 db
3DP_15 és 3DP+NF_15	15	7 - 7 db	1 - 1 db
3DP_30 és 3DP+NF_30	30	7 - 7 db	1 - 1db
NF_0	0	-	-
NF_1	1	-	-
NF_3	3	-	-
NF_7	7	-	-
NF_15	15	-	-
NF_30	30	-	-

3.2. Szerkezeti vizsgálatok

3.2.1. Pásztázó elektron-mikroszkópia (SEM)

Az előző fejezetben bemutatott eltérő fűvókahőmérséklet mellett előállított és eltérő nanoszáltartalmú mintákat egy Jeol 6380 LA (Japán) típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A mikroszkópi képek alapján megvizsgáltam, hogy ép maradt-e a szálaplan a létrehozott komplex struktúrákban.

Továbbá vizsgáltam az eltérő ideig degradációs körülményeknek kitett 3DP, 3DP+NF és NF szerkezetek felületi és szálmorfológiáját, valamint a szakítóvizsgálatot követően a töretfelületek is. Azt kerestem, hogy eredményez-e a hidrolitikus degradáció bármiféle változást a minták mikroszerkezetében. A vizsgálat előtt a mintákat vékony aranyréteggel vontam be.

Az NF_0-NF_30 minták átlagos szálátmérőjét az ImageJ szoftver segítségével határoztam meg. A 2000-szeres nagyítással készített képeken található összes – kb. 30-35 – szál átmérőjét rendre megmértem.

3.2.2. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

Az eltérő fűvókahőmérséklet mellett előállított és eltérő nanoszáltartalmú minták, valamint a különböző időtartamokra PBS oldatba merített 3DP, a 3DP+NF minták és a mintaelőállításához – 3.1.1. fejezetben bemutatott módszerrel és paraméterekkel – gyűjtött nanoszálal szövetek (NF) termoanalízise DSC-Q2000 (TA Instruments, USA) berendezéssel történt. A vizsgálandó mintákból rendre 3-10 mg-ot helyeztem egy-egy alumínium mintatartóba. A mérést nitrogén öblítógázzal, fűt/hűt/fűt módban végeztem 25-210 °C között 10 °C/perces fűtési/hűtési sebesség mellett.

Vizsgáltam a minták termikus tulajdonságait és meghatároztam az átmeneti hőmérsékleteiket. A kristályos részarányt az (1) egyenlet alapján határoztam meg.

$$\chi (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc} - \Delta H_p}{\Delta H_{m0}} \cdot 100, \quad (1)$$

ahol ΔH_m a kristályolvadási entalpia, ΔH_{cc} a hideg kristályosodási entalpia, ΔH_p pedig a kristálytökéletesedési entalpia. ΔH_{m0} a 100%-os kristályos PLA-nak az olvadási entalpiáját jelöli, értéke 93 [J/g]. Az eredmények alapján tanulmányoztam az előállítási paraméterek szerkezetre gyakorolt hatását és kiválasztottam azt a nyomtatási hőmérsékletet, amellyel a legnagyobb kristályosság érhető el. Vizsgáltam továbbá a termikus tulajdonságokban fellépő, hidrolitikus degradáció okozta változásokat.

3.2.3. Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia

A hidrolitikus degradációnak kitett 3DP, 3DP+NF és NF minták bomlási folyamatok során végbemenő szerkezetváltozásának megfigyelésére Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát használtam. A mérést Tensor II FTIR spektrométerrel (Bruker, USA) végeztem, a spektrumot teljes visszaverődés módban, 4 cm⁻¹ felbontással vettem fel, a 400-4000 cm⁻¹ hullámhossztartományt lefedve. Az egyes inkubációs időtartamokhoz tartozó eredményeket felhasználva összehasonlítottam a PLA hidrolitikus degradációjában érintett hullámszámokon mért intenzitásértékeket.

3.3. Mechanikai vizsgálatok

3.3.1. *Dinamikus termomechanikai analízis (DMA)*

A dinamikus termomechanikai analízist (DMA) egy Q800 (TA Instruments, USA) típusú eszközzel végeztem. Az 60x10x1,2 mm-es 3DP és 3DP+NF mintákat két végén befogott, dupla konzol módban vizsgálatam és a berendezést elindítva hőmérsékletsöprést végeztem szobahőmérséklet és 160 °C között 2 °C/perc-es felfűtési idővel. A módszerrel meghatároztam a minták T_g átmeneti hőmérsékletét és vizsgáltam a szálpaplan mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását.

3.3.2. *Szakítóvizsgálat*

A különböző időtartamokig 37 °C-os PBS oldatban tartott 3DP és a 3DP+NF próbatestek szakítóvizsgálatát egy Zwick Z005 géppel (Zwick Roell, Németország) végeztem. A próbatesteket 30 mm hosszúságban fogtam be egy 10 kN-os satu befogóval. A vizsgálathoz 5 mm/perces sebességbeállítást alkalmaztam. Minden próbatestből öt darabot szakítottam el a géppel.

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

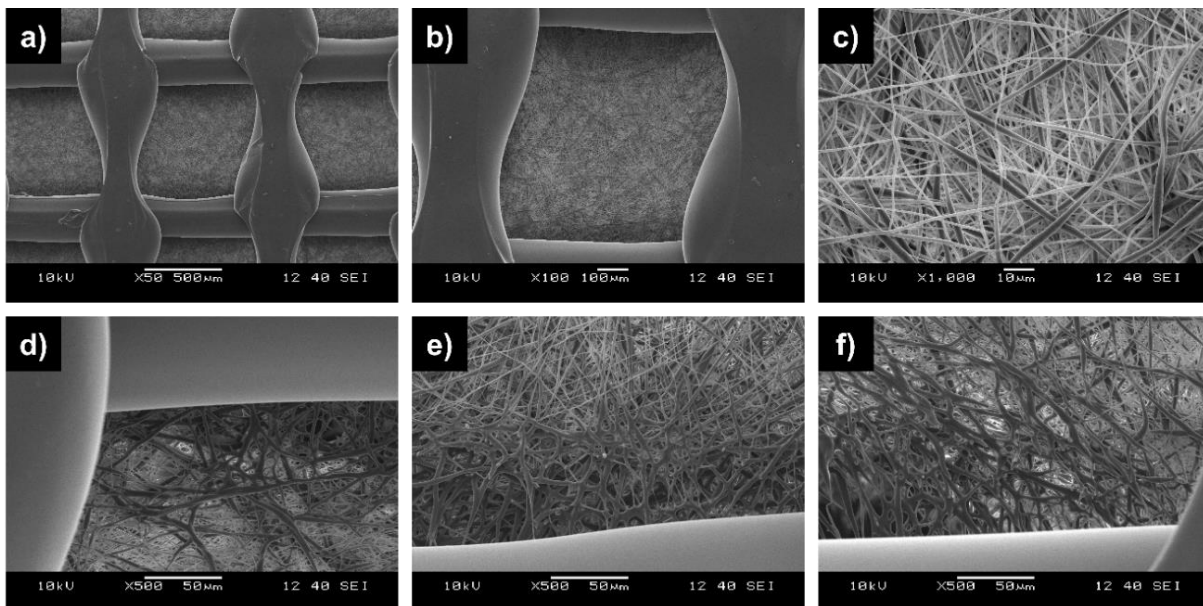
A szakítóvizsgálat eredményein statisztikai analízist végeztem Microsoft Excelben. Először F-próbával meghatároztam, hogy a 3DP és 3DP+NF minták szakítószilárdsága egyenlő varianciájú-e 5%-os szignifikanciaszint esetén. Ezt követően az F-próbával kapott eredmény függvényében homoscedasztikus (egyenlő varianciájú) vagy heteroscedasztikus (eltérő varianciájú) t-próbát alkalmaztam ugyanezek az adathalmazokon, hogy lássam, vajon szignifikáns különbséget mutat-e a 3DP és a 3DP+NF minták húzószilárdsága és szakadási nyúlása.

4. A KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEI ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

Dolgozatom fő célkitűzése az általam létrehozott újszerű, hierarchikus szerkezetek tulajdonságainak vizsgálata a hidrolitikus degradáció előrehaladtával. A következőkben bemutatom a nanoszáltartalom és a fűvókahőmérséklet, valamint a hidrolitikus bomlás komplex, PLA szerkezetekre gyakorolt hatását. Az eredményeket a szövédéket nem tartalmazó referenciákkal vetem össze.

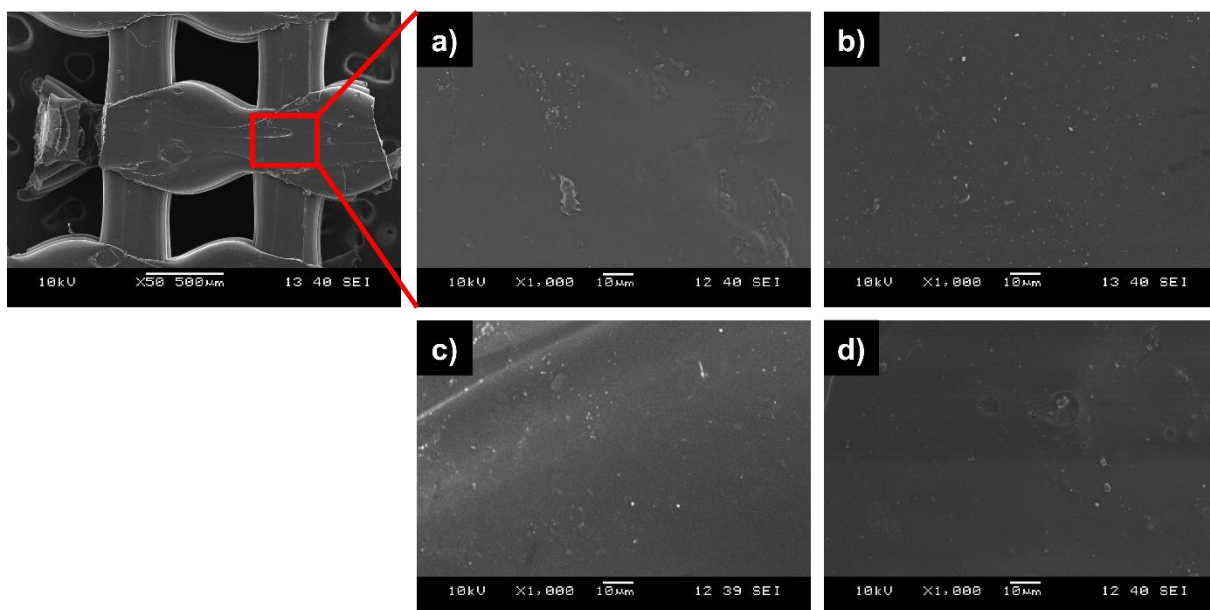
4.1. Pásztázó elektron-mikroszkópia (SEM)

Az eltérő fűvókahőmérséklet mellett előállított és eltérő nanoszáltartalmú mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (21. a)-f) ábra). A felvételek alapján az FFF rétegek közé helyezett nanoszálás szövédék ép maradt a nyomtatott rácsban. Amikor a nyomtatási hőmérséklet meghaladta a 200 °C-ot, a lefektetett FFF szálak a környezetükben lévő nanoszálakat kissé megolvasztották, de azok nagy számban továbbra is csatlakoztak a 3D-nyomtatott részekhez (21. d)-e) ábra).

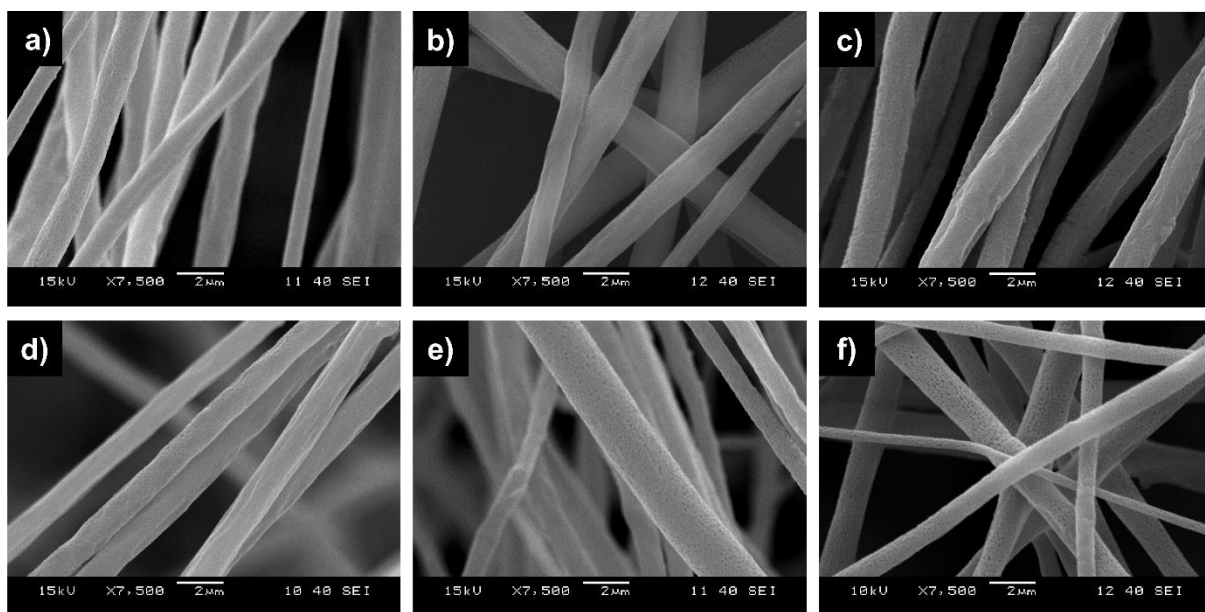


21. ábra: SEM felvételek a)-c): 200/3,2 minta szerkezete, d)-f): olvadt nanoszálak az FFF rács közelében
d): 210/3,2, e): 210/5,5, f): 230/3,2

A mikroszkópi képek alapján elmondható, hogy a PBS oldatba merített 3DP és a 3DP+NF minták nyomtatott rácsában nem történt érdemi változás 30 nap elteltével sem (22. a)-f) ábra). Az elektro-szálképzett nanoszálak (NF) és a 3DP+NF szerkezetek közé helyezett szálak morfológiája között eltérés figyelhető meg. Míg az NF minták felszíne porózus (23. a)-f) ábra), addig a 3DP+NF szerkezetekbe helyezett szálak felszínén barázdák láthatók (24. a)-f) ábra).



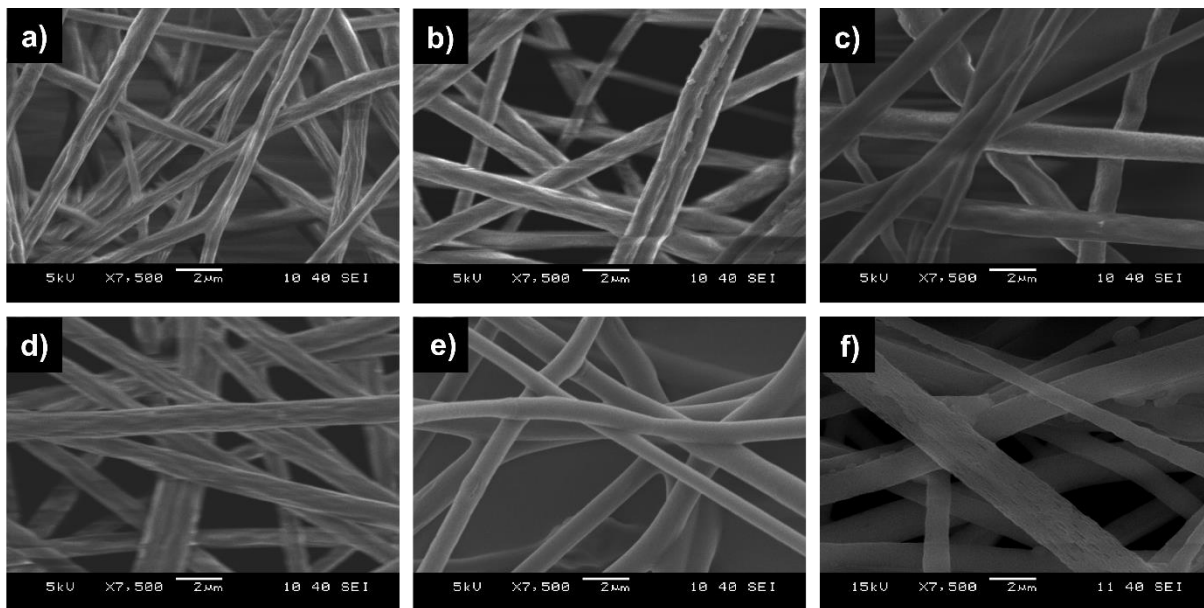
22. ábra: SEM felvételek a 3DP és 3DP+NF minták nyomtatott komponensének felszínéről. a): 3DP_0, b): 3DP_30, c): 3DP+NF_0, d): 3DP+NF _30



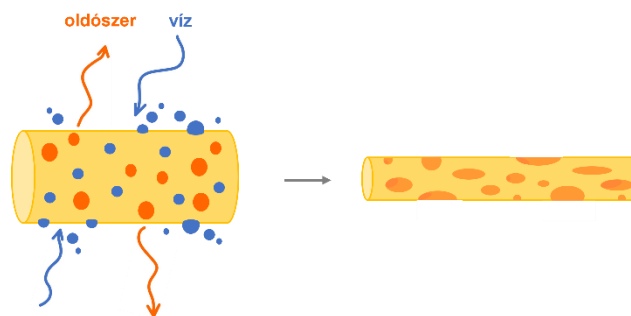
23. ábra: SEM felvételek a szálak morfológiájáról, a): NF_0, b): NF_1, c): NF_3, d): NF _7, e): NF _15, f): NF_30

Az NF mintacsoport szálainak porózus felületét az illékony oldószerek okozták. 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 (25. ábra). A két mintacsoport szálmorfológiájában megfigyelhető különbség a 3DP+NF mintákat ért hőhatással

magyarázható. A 210 °C-os hőmérséklet felmelegítette a szálakat, nyújtotta azokat, aminek hatására a pórusok barázdákká nyúltak [53].



24. ábra: SEM felvételek a nyomtatott rétegek közé helyezett szálak morfológiájáról, a): 3DP+ NF_0, b): 3DP+ NF_1, c): 3DP+ NF_3, d): 3DP+ NF_7, e): 3DP+ NF_15, f): 3DP+ NF_30



25. ábra: Sematikus ábra a porózus felületű szálak kialakulásáról

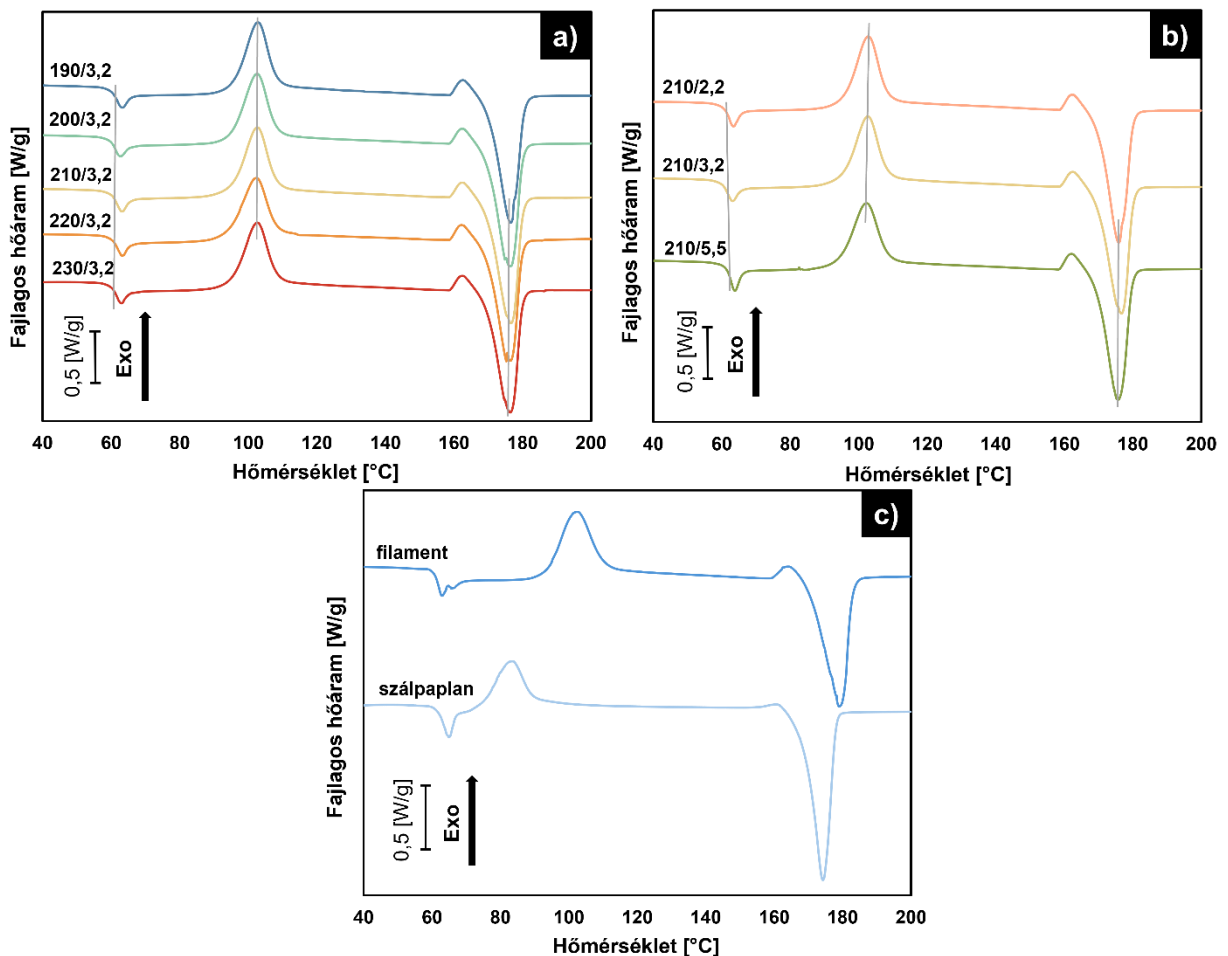
Az elektro-szálképzett szövetek szálait az ImageJ szoftverrel határoztam meg. A mérés eredményeit a 3. táblázatban foglaltam össze. A mérések alapján az elektro-szálképzett szövetek száljai nem nanoszálak, mert az átmérőjük nagyjából 1 mikron (Ennek ellenére ezeket a mintákat a következtetés és átláthatóság kedvéért továbbra is NF rövidítéssel jelölöm). A szálátmérő a degradációs idővel csökkent, 30 napot követően több, mint 30%-kal. Ez alapján elmondható, hogy a nagy fajlagos felületű szálak szerkezeten felületi degradáció játszódott le.

3. táblázat: Az NF minták szálátmérője

Minta neve	szálátmérő [nm]
NF_0	1376 ± 35
NF_1	1262 ± 82
NF_3	1218 ± 60
NF_7	1173 ± 22
NF_15	1006 ± 28
NF_30	941 ± 49

4.2. A DSC eredményei

A nyomtatási hőmérséklet és a száltartalom kristályos részaránya gyakorolt hatását DSC-vel vizsgáltam. A minták DSC görbéi a 26. ábrán láthatók, az ezekből meghatározott átmeneti hőmérsékleteket és a kristályos részarányt a 4. táblázat tartalmazza. A nyomtatott rétegek közé helyezett nanoszál szövedék és különböző hőmérsékleten nyomtatott referenciák DSC görbéi a mellékletek 1. ábráján találhatók, az ezekből meghatározott termikus tulajdonságokat a mellékletek 3. táblázatában foglaltam össze.



26. ábra: DSC görbék, a): eltérő nyomtatási hőmérsékleten készített minták, b): eltérő száltartalommal rendelkező minták, c): a PLA 3100HP filament és az ugyanilyen típusú nanoszál paplané

Az 4. táblázatból látható, hogy mind a nyomtatási hőmérséklet, mind a száltartalom hatással van a kristályos részarányra. Magasabb hőmérsékleteket alkalmazva a polimer ömledék viszkozitása csökkent, ami javította az áramlását és az extrudált polimer szál nyomtatótálcára és a korábban lefektetett rétegekre való lehelyezését. A hőmérséklet növelésével emellett fokozott adhézió alakulhatott ki a nyomtatott rétegek között [54].

Az eredményeim, miszerint a fűvókahőmérséklet befolyásolja a kristályosságot ellentmondanak He és Molnár [3] kutatásában leírtaknak. Bár bebizonyították, hogy az első lefektetett FFF szál hűlési ideje és kristályosodása nem függ a nyomtatási hőmérséklettől, a vizsgálataiknál nem vették figyelembe a később nyomtatott, magas hőmérsékletű rétegek által a vizsgált pontra gyakorolt hőhatásokat. Egy lefektetett réteg a következő nyomtatott rétegek által ismét felmelegedik és a hűtési-fűtési ciklusok elősegítik a nukleációt [55].

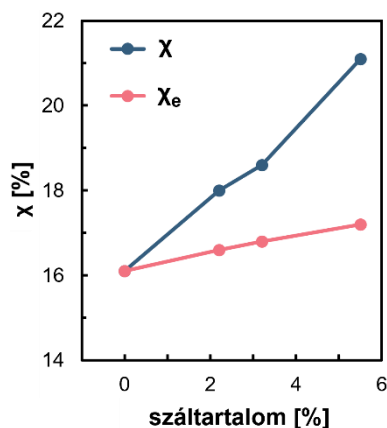
Mivel a magasabb hőmérsékletek kedveznek inkább a polimer láncok szabályos rendeződésének, így a legalacsonyabb hőmérsékleten nyomtatott 190/3,2 a legkevésbé kristályos (16,1%). Az eltérő hőmérsékleten nyomtatott minták közül a 210/3,2 rendelkezik a legnagyobb kristályossággal (18,6%), így ezen a hőmérsékleten nyomtattam a DMA és szakító próbatesteket.

4. táblázat: Az eltérő hőmérsékleten nyomtatott és eltérő száltartalmú minták DSC mérésrel meghatározott átmeneti hőmérsékletei és kristályos részaránya

Minta neve	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	T _m [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	ΔH _p [J/g]	ΔH _m [J/g]	χ [%]
190/3,2	61,69	102,71	176,51	31,74	3,98	50,66	16,1
200/3,2	60,92	102,43	176,48	31,16	3,48	51,80	18,5
210/3,2	61,61	102,59	176,61	30,95	3,62	51,84	18,6
220/3,2	61,68	102,27	175,28	30,53	3,61	49,51	16,9
230/3,2	61,47	102,51	176,36	30,64	3,60	49,95	16,9
210/2,2	62,21	102,73	175,87	31,61	3,55	51,94	18,0
210/3,2	61,61	102,59	176,61	30,95	3,62	51,84	18,6
210/5,5	62,17	102,17	175,83	30,01	3,52	53,13	21,1
filament	61,71	101,87	178,89	30,60	2,84	47,23	14,8
szálpaplan	62,90	82,82	174,20	17,39	0,46	52,01	36,8

A nanoszáltartalom kristályosságra gyakorolt hatása 27. ábrán látható. A DSC mérésből számított χ mellett a keverékszabállyal meghatározott χ_e elméleti kristályosságot is ábrázoltam. Az FFF rétegek közé helyezett nanoszál szövetek növelte a minták kristályos részarányát a nyomtatott mintákhoz képest, mivel a finom szerkezetű, nagy fajlagos felületű szálpaplan heterogén nukleációt idézett elő. A száltartalom növelésével a kristályosság tovább növelhető, 5,5%-os száltartalommal egészen 21,1%-ig, ami arányaiban 31%-os növekedést jelent a

kristályosságban a szöveték nélküli, 210 °C-on nyomtatott mintához képest. Az 5,5%-os nanoszál tartalom nem volt még túl nagy, ahhoz gátolja a polimer láncok mozgását, így hatékony gócképzőként tudott magasabb χ -t eredményezni.

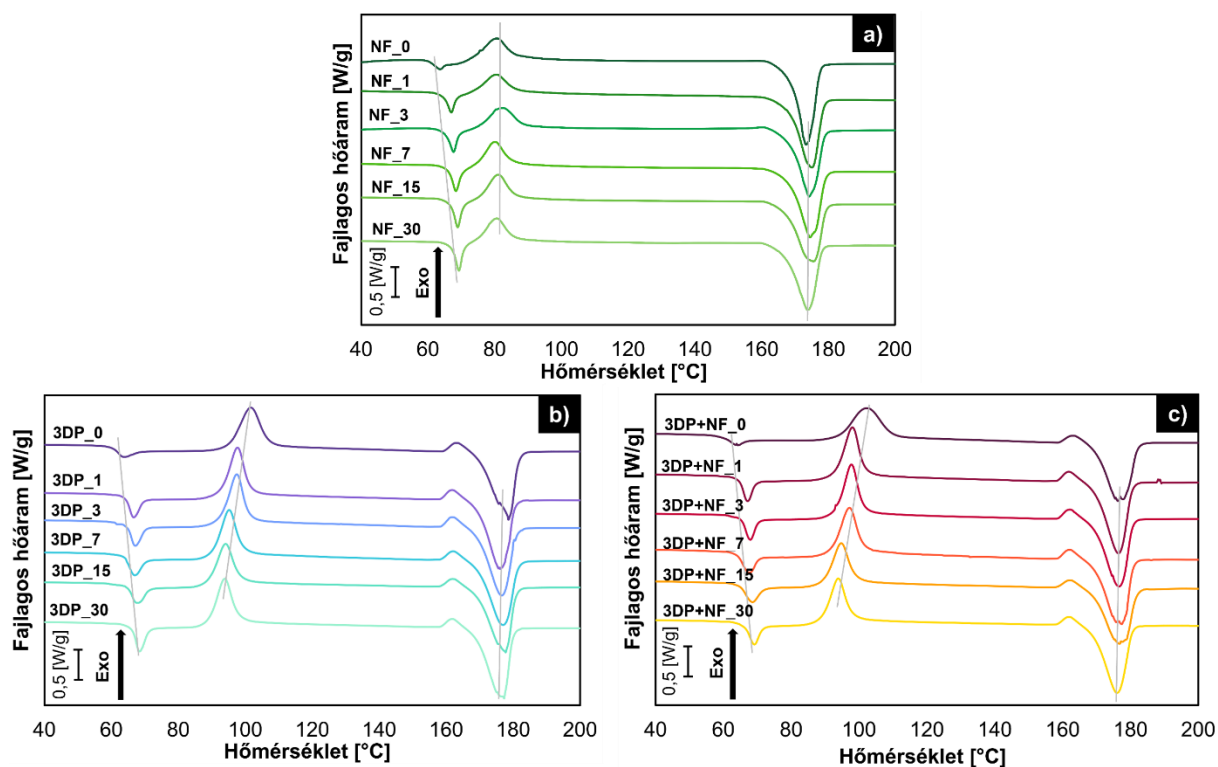


27. ábra: A szál tartalom kristályosságot növelő hatása (a keverékszabállyal számolt, várt érték pirossal jelölve)

A minták mindegyikénél a DSC görbén egy exoterm csúcs figyelhető meg közvetlenül az endoterm kristályolvadás előtt. A PLA három kristályos fázisban kristályosodhat: α , β és γ fázisban. Ezek közül a leggyakoribb és legstabilabb az ortorombos egységcellával jellemezhető α fázis, ami nem csak az ömledék lassú hűtésével alakulhat ki, hanem szilárd halmazállapotban is, T_g felett, a hideg kristályosodás folyamán. A rendezett α -fázis mellett azonban kialakulhat egy rendezetlenebb, lazább elrendeződésű, így kisebb sűrűségű ún. α' instabil meta-fázis is. 160 °C felett a rendezetlen α' fázis olvadás nélkül az azonos konformációjú, de rendezett, stabil α fázissá alakult, ezáltal hőt szabadított fel, amit az újonnan kialakult α fázis olvadása követett. A kristályolvadási hőmérséklet elérése előtti, kis exoterm csúcs tehát az α' - α szilárd fázisátalakulása miatt alakult ki, amit kristálytökéletesedésnek nevezünk [56].

A hidrolitikus közegbe helyezett PLA 3100HP-ból képzett nanoszál as szövetékek (NP), a szintén 3100HP típusú PLA filamentből 3D nyomtatott rácsos szerkezetek (3DP), valamint ezek kombinációjával előállított 3DP+NF minták DSC görbéje a 28. ábrán látható, az egyes minták átmeneti hőmérsékleteit és a kristályos részarányát az 5. táblázat foglalja össze.

A három vizsgált szerkezet típus közül, amelyeket nem merítettem PBS oldatba, a nanoszál as szövetéknek volt a legmagasabb a kristályos részaránya (39,5%). A degradációs időintervallum végére azonban a nanoszál as szöveték veszített a kristályosságából (36,2%), míg a 3DP és 3DP+NF kristályos részaránya növekedett (rendre 25,2%-ra és 26,6%-ra).



28. ábra: DSC görbék a) NF, b) 3DP és c) 3DP+NF minták DSC görbéje a degradációs folyamat egyes időpontjaiban

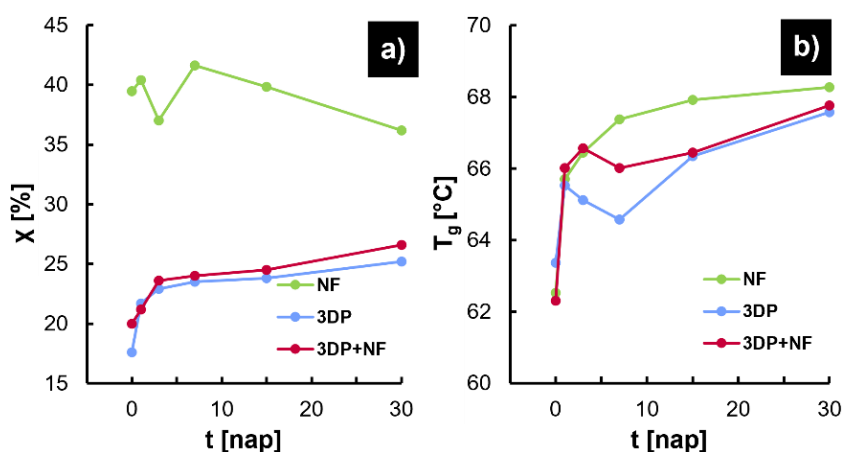
A jelenség mögött az állhat, hogy a nagy felület-térfogat arányú szálpaplan gyorsabb degradációs sebességgel bomlik a tömör, kis fajlagos felületű 3DP és 3DP+NF-nél. Így az NF mintában a 30. napra feltehetőleg a hidrolitikus degradáció már a kristályos részeket érintette, míg a 3DP-ben és 3DP+NF-ben még az amorf részek bomlottak.

A 3DP+NF_0 mintának nagyobb kristályos részaránya volt a 3DP_0-nál, tehát már 0,15% száltartalom is elég volt a kristályosodás elősegítéséhez. A 30 napos inkubációs idővel mindkét mintacsoport kristályos részaránya növekedett. Az oldatba merített 3DP és 3DP+NF minták láncai a PBS oldatban felszakadtak és rendezett kristályos fázisokba szerveződtek, így a 3DP_30 kristályossága 25,2%-ra, a 3DP+NF_30-é pedig 26,6%-ra nőtt.

A 30 nap folyamán mindhárom típusú minta T_g -je növekedett (29. b) ábra). χ növekedésével csökkenhetett a molekulaláncok mobilitása, ami magasabb üvegesedési átmeneti hőmérsékletet eredményezett. A 3DP és 3DP+NF minták hidegkristályosodási hőmérsékletének csökkenése a lassabb láncrelaxációnak tudható be és a kristályosság növekedését jelzi. A H_{cc} kristályosodási entalpia is csökkent a degradációval, mivel a lebontó folyamatok során rövidült molekulaláncoknak a kristályos régiók kialakítása kevesebb energiával jár.

5. táblázat: Az egyes minták DSC méréssel meghatározott átmeneti hőmérsékletei és kristályos részaránya

Minta neve	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	T _m [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	ΔH _p [J/g]	ΔH _m [J/g]	χ [%]
NF_0	62,5	80,6	173,3	17,9	0	54,6	39,5
NF_1	65,7	80,5	175,1	15,4	0	53,0	40,4
NF_3	66,5	82,4	174,3	17,9	0	52,3	37,0
NF_7	67,4	80,1	174,6	13,8	0	52,6	41,6
NF_15	67,9	81,0	175,4	15,3	0	52,3	39,8
NF_30	68,3	80,6	173,8	17,38	0	51,1	36,2
3DP_0	63,4	101,6	178,2	31,5	3,8	51,7	17,6
3DP_1	65,5	97,6	179,1	30,1	4,0	54,3	21,7
3DP_3	65,1	97,4	176,6	30,1	3,8	55,2	22,9
3DP_7	64,6	95,1	176,9	29,1	3,6	54,6	23,5
3DP_15	66,4	94,0	177,8	26,1	3,5	51,7	23,8
3DP_30	67,6	93,8	177,4	27,9	3,4	54,7	25,2
3DP+Nf_0	62,3	102,2	176,3	29,99	3,3	51,9	20,0
3DP+Nf_1	66,0	98,0	176,5	30,72	4,0	54,5	21,4
3DP+Nf_3	66,6	97,7	176,6	28,73	3,4	54,1	23,6
3DP+Nf_7	66,0	97,2	177,4	28,97	3,5	54,8	24,0
3DP+Nf_15	66,5	94,7	176,8	26,38	2,8	51,9	24,5
3DP+Nf_30	67,8	93,8	176,0	26,28	2,8	53,8	26,6

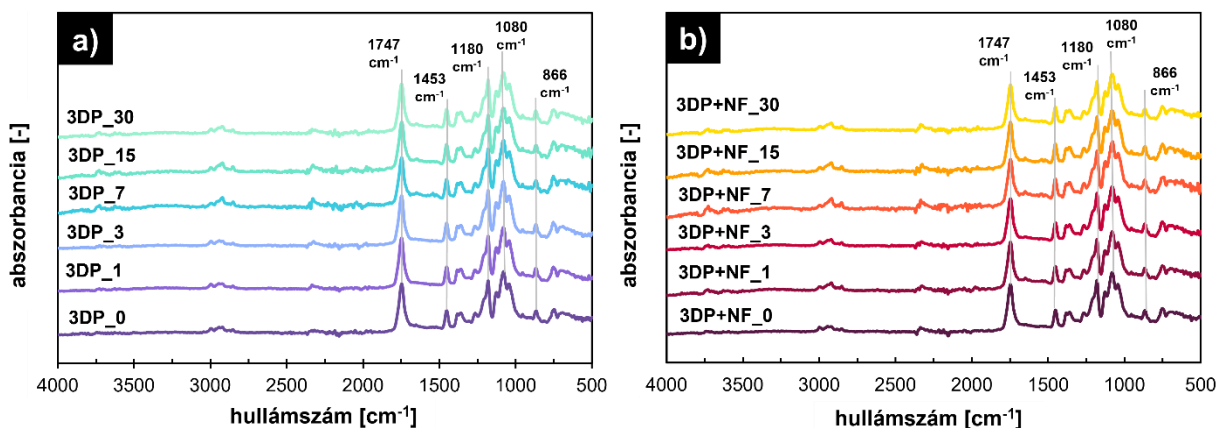


29. ábra: A kristályos részarány és az üvegesedési átmeneti hőmérséklet változása a degradációs idővel

4.3. FTIR eredményei

Az FTIR vizsgálattal kapott, függőleges irányban eltoló spektrumok a 30. ábrán láthatók, a vizsgálat eredményeinek számszerű megjelenítését a 6. táblázat tartalmazza, amiben PLA-ra jellemző hullámszámokon mért intenzitásértékeket foglaltam össze. A PLA molekulák karakterisztikus észter kötéséhez társítható C=O karbonil hajlító rezgés $\sim 1747 \text{ cm}^{-1}$ -nél intenzív csúcsként jelenik meg a spektrumon. A csúcs $\sim 1453 \text{ cm}^{-1}$ -nél az aszimmetrikus CH₃ hajlító rezgést jellemzi. Az ~ 1180 és $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ csúcsok az észter kötéshez köthetők és megfelelnek

a szimmetrikus és aszimmetrikus C–O nyújtó rezgéseknek, a csúcs $\sim 866\text{ cm}^{-1}$ -en pedig az amorf részekre jellemző.



30. ábra: A 3DP és 3DP+NF minták FTIR spektruma

A görbék az 1453 cm^{-1} -es hullámszámhoz tartozó intenzitásértékkel normáltam, mivel a PLA főláncán található CH_3 metil-csoportot nem érinti a hidrolitikus degradáció (13. ábra). A szakirodalomban az $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ hullámszám abszorbanciáját a PLA belső standardjaként említik, ami alkalmas az eredmények normálására [57].

6. táblázat: A minták abszorbanciája a PLA-hoz tartozó legfontosabb hullámhosszokon

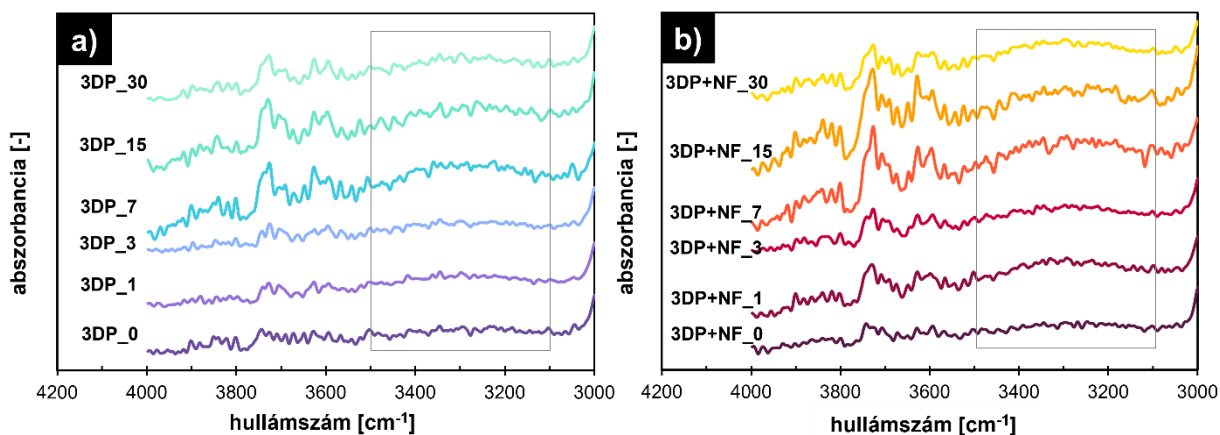
Minta neve	1747 cm^{-1}	1453 cm^{-1}	1180 cm^{-1}	1080 cm^{-1}	866 cm^{-1}
3DP_0	2,53	1	2,71	3,23	0,98
3DP_1	2,65	1	2,76	3,25	0,91
3DP_3	2,56	1	2,87	3,38	0,92
3DP_7	2,23	1	2,75	3,21	0,93
3DP_15	2,27	1	2,67	3,07	0,94
3DP_30	2,45	1	2,68	3,10	0,91
3DP+NF_0	2,46	1	2,70	3,15	0,97
3DP+NF_1	2,38	1	2,54	2,98	0,90
3DP+NF_3	2,36	1	2,68	3,06	0,92
3DP+NF_7	2,11	1	2,59	3,12	0,94
3DP+NF_15	2,25	1	2,54	2,90	0,85
3DP+NF_30	2,28	1	2,46	2,88	0,88

A $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ hullámszámhoz tartozó intenzitásértékek csökkenése alapján az inkubálással csökkent az amorf részek aránya a mintákban. Ez összhangban van az előző fejezetben bemutatott DSC eredményekkel, tehát a hidrolitikus degradáció hatására nőtt a szerkezetek kristályos részaránya.

A hidrolitikus közegbe helyezett mintáknál változást vártam az ~ 1180 és $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ csúcsok abszorbanciájában, mivel a PLA láncnak ezt a részt érinti a hidrolízis (14. ábra). Az eredmények

azt mutatják, mindkét csúcshoz tartozó intenzitása csökkent az a 7. naptól, ezzel igazolható, hogy az észterkötések felszakadtak és megkezdődött a mintákban a hidrolitikus degradáció.

A degradációval megjelenő OH csoportokat $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ között kerestem (31. ábra). Az inkubálási idő növekedésével a 3100 és 3500 cm^{-1} közötti széles csúcs intenzitásának növekedése figyelhető meg.

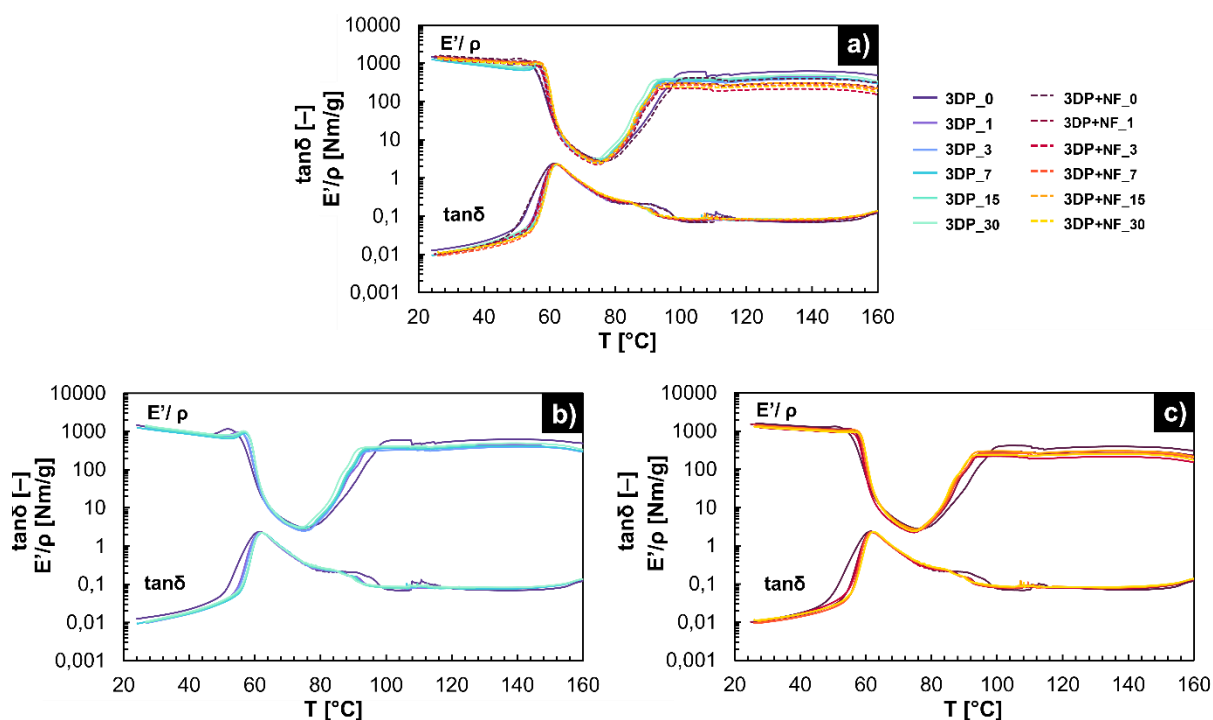


31. ábra: A 3DP és 3DP+NF minták FTIR spektruma 4000 és 3000 cm^{-1} között felnagyítva

4.4. A DMA vizsgálatok eredményei

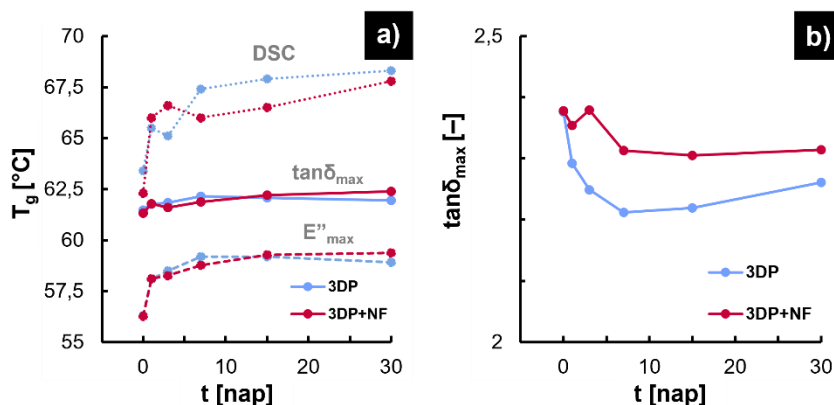
A 3DP és 3DP+NF minták által mutatott sűrűségkülönbség miatt az adatok összehasonlíthatóságának növelése érdekében szükségesnek találtam a DMA mérés során kapott eredmények sűrűséggel történő normálását. Az így kapott görbék pontosabb képet adhatnak a 3DP és 3DP+NF minták relatív tulajdonságairól. Bár a sűrűséggel történő normálás nem legprecízebb módszer, mivel a próbatestek koránt sem tekinthetők teljesen homogénnek. A 3DP_0 és 3DP+NF_0 DMA minták térfogatának és tömegének az ismeretében kiszámoltam az egyes minták sűrűségét. A 3DP mintáknak $0,948\text{ g/cm}^3$, a 3DP+NF mintáknak pedig $0,710\text{ g/cm}^3$ volt a sűrűsége.

Az E' tárolási modulus értékeket az adott mintához tartozó sűrűséggel normáltam és ezt a hőmérsékletváltozás függvényében ábrázoltam. Az új adathalmazból kirajzolt grafikonokat a 32. ábra szemlélteti. Az ábra alapján megfigyelhető, hogy 65 °C alatt az egyes inkubációs időtartamokhoz tartozó 3DP+NF görbék a 3DP görbék felett futnak. Ezen a szakaszon a nanoszálás szövetek növelte a 3DP+NF minták E' tárolási modulusát. Így a 3DP+NF mintákba helyezett szövetek szálainak szilárdságnövelő hatása van, mivel alacsonyabb hőmérsékleten terhelésfelvételre képesek. A nyomtatott mintához képest a nanoszálás 3DP+NF jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik az emberi test 37 °C -os hőmérsékletén is.



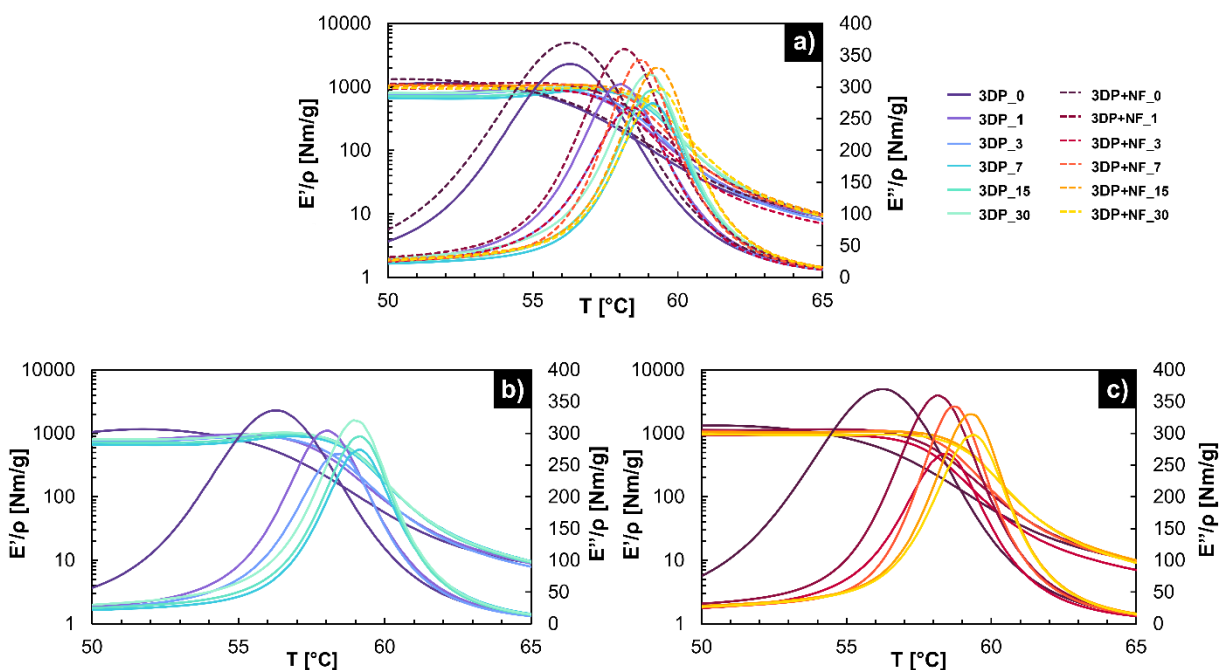
32. ábra: Sűrűséggel normált DMA görbék

Az üvegesedési hőmérséklettartományon rideg, üveges amorf fizikai állapotú polimer szívósabb, kisebb modulusú nagyrugalmas amorf állapotba kerül. Az addig „befagyott” szerkezetben elindulnak a szegmensmozgások, így megnő veszteségi modulus. A veszteségi tényező csúcsa tehát az α -relaxációs folyamatokhoz, így a T_g üvegesedési átmeneti hőmérsékletéhez köthető. A $\tan\delta_{\max}$ csúcsból és DMA mérések és E'' -höz tartozó maximumhelyéből meghatározott T_g átmeneti hőmérsékleteket a DSC vizsgálat eredményeiből kapott T_g -vel hasonlítottam össze (33. a) ábra). A három különböző módon meghatározott üvegesedési átmeneti hőmérsékletek a degradációs idő függvényében hasonló trendet mutatnak. A pontos eredmények mellékletek 4. táblázatában szerepelnek.



33. ábra: DMA eredmények, a) T_g meghatározása $\tan\delta$ maximumából, E'' maximumából és DSC-vel b) a veszteségi tényező maximuma a degradációs idő függvényében

A DMA méréssel is igazolható a hidrolitikus degradáció kristályosságot növelő hatása. A 34. ábra görbéin a E' -t és E'' -t ábrázoltam a hőmérséklet függvényében az 50-65 °C-os hőmérséklettartományon. Az ábrán egyértelmű az E'' veszteségi modulus, ezáltal az üvegesedési hőmérséklet magasabb hőmérséklet felé tolódása. Emellett az E' tárolási modulus görbék is jobbra tolódnak a degradációs idő növelésével, tehát magasabb hőmérsékleten kezdődik az üvegesedési átmenet. Ahogy a degradációval emelkedett χ , a nagyobb arányban jelen lévő kristályos részek gátolták az amorf szegmensek mozgását, ezért tolódott magasabb hőmérsékletre a T_g .



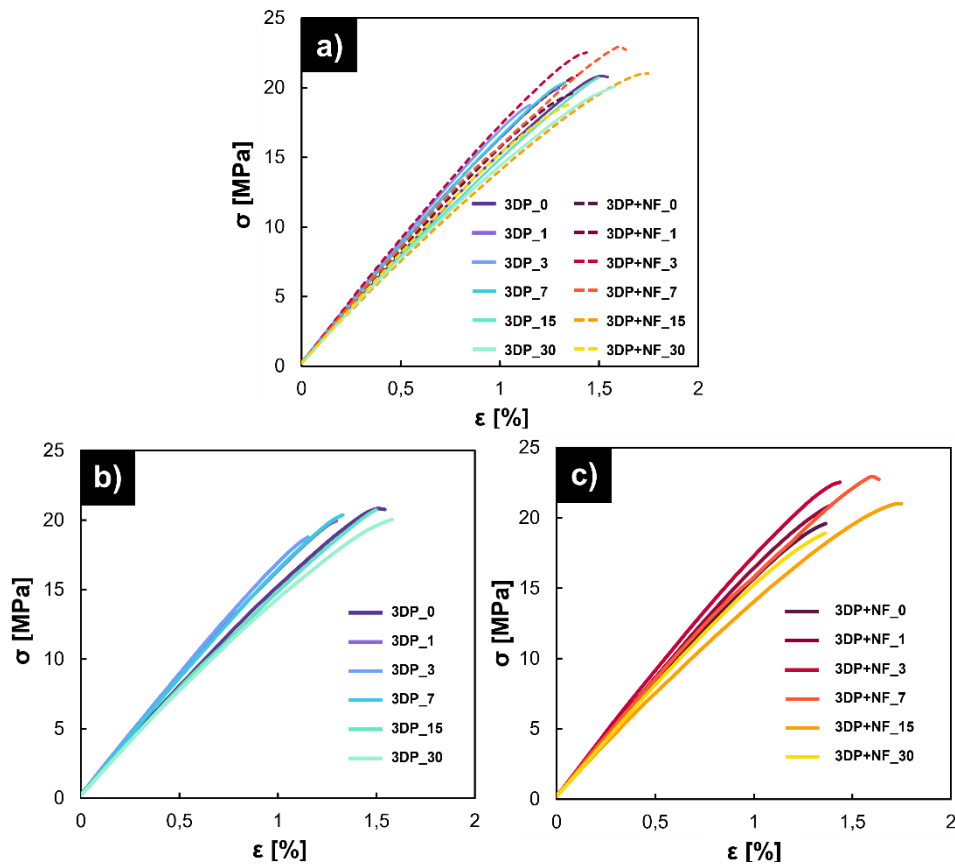
34. ábra: DMA görbék 50-65 °C-os hőmérséklettartományon

4.5. A szakítóvizsgálat eredményei

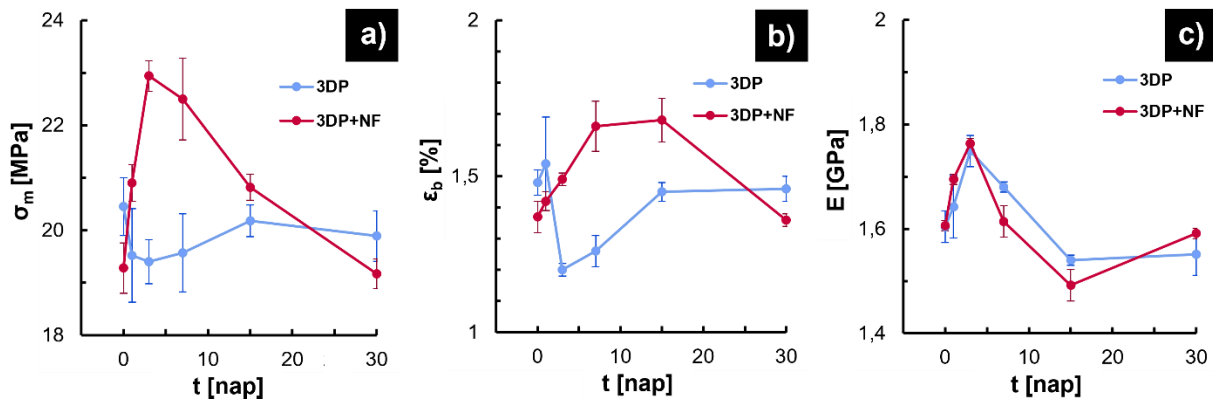
A szakítóvizsgálatnál a számított keresztmetszet nem helytálló, mivel a vizsgált szakító próbatestek terhelt keresztmetszetei nincsenek teljesen kitöltve, nagyságuk kisebb, mint a program által meghatározott téglalap területe. Ráadásul a 3DP+NF minták vastagabbak a referenciáknál – az előállítás során megemelt nyomtatófejjel történő nyomtatás következtében (3.1.3. 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 filament mennyisége nem, továbbá a nanoszálak paplan vastagsága elhanyagolható. Mivel a két mintacsoport valójában ugyanakkorra keresztmetszettel rendelkezik, a 3DP+NF minták „bruttó” keresztmetszettel meghatározott eredményeit az

összehasonlíthatóság érdekében normáltam. A 3DP és az $\bar{A}_{3DP+NF} / \bar{A}_{3DP}$ átlag keresztmetszetek arányával korrigált 3DP+NF minták jellemző szakítógörbéjét a 35. ábra mutatja.

A szakítóvizsgálatokból az egyes minták szakítószilárdságát (σ), szakadási nyúlását (ε) és húzási rugalmassági modulusát (E) határoztam meg, amelyeket a t degradációs idő függvényében a 36. ábra szemléltet. A pontos eredményeket a mellékletek 5. táblázata tartalmazza.



35. ábra: Szakítógörbék



36. ábra: A szakítóvizsgálat eredményei, a minták a): húzószilárdságának, b): szakadási nyúlásának és c): rugalmassági modulusának változása a degradációs idővel

Kezdetben a két mintának hasonló húzószilárdsága volt. A 3. napra a 3DP+NF minta jelentős szilárdságnövekedést mutatott (19,28 MPa-ról 22,94 MPa-ra). A 3. napon elért maximumot követően a 3DP+NF minták húzószilárdsága csökkenni kezdett már 7. napon, ami valószínűleg a nanoszálak gyorsabb degradációjával magyarázható. A 15. naptól a mindkét minta szilárdsága csökken, de a 3DP+NF mintáé gyorsabb ütemben. Ez abból következhet, hogy a nagyobb fajlagos felületű 3DP+NF minta nagyobb felszínen volt kitéve a PBS oldatnak és a hidrolitikus degradációra érzékenyebb ultrafinom szálak felgyorsíthatták a szerkezet degradációs sebességét. Mivel a degradáció a FFF rács és a nanoszálak közti adhéziót is érinthette, így a 30. napon a két komponens közti teherátvitel romolhatott, ami kisebb húzószilárdságot eredményezett a tisztán nyomtatott 3DP-hez képest.

A 3DP és 3DP+NF minták szakadási nyúlása eltérő trendet követ a vizsgált, 30 napos időintervallumban. Míg a 3DP csak az 1. napig, addig a 3DP+NF a 15. napig 22%-os növekedést mutat a szakadási nyúlásban (1,37%-ról 1,68%-ra). A vizsgált degradációs időtartam végére mindkét mintánál a degradáció előtti érték alá esik vissza a szakadási nyúlás.

A rugalmassági modulusban nem volt jelentős eltérés a két referencia minta között. A hidrolitikus degradáció 3. napjára a 3DP és 3DP+NF modulusa is nőtt, ami a kristályosság növekedésével magyarázható. A χ növekedésével a szerkezetek molekulaláncai kötöttebbé váltak. A 7. napra mindkét minta lágyulni kezdett és a 15. napra tovább veszítettek a merevségükből. Összességében elmondható, hogy a 30. napra a szerkezetek mechanikai tulajdonságai gyengültek a kezdeti, oldatba nem merített mintákéhoz képest.

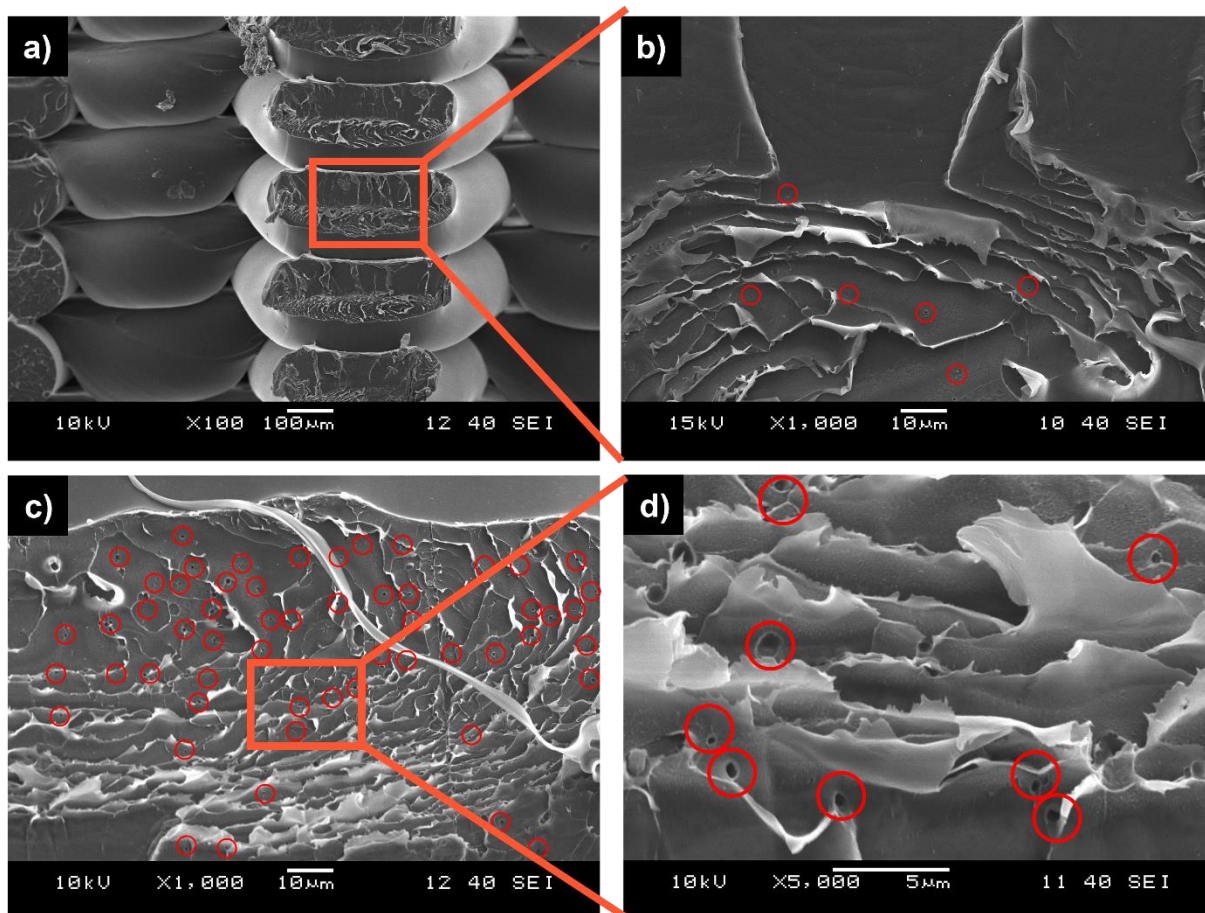
A statisztikai analízis során a 3.3.2 fejezetben leírtaknak megfelelően, F- és t-próba segítségével vizsgáltam meg, hogy jelentős különbséget mutatnak-e a 3DP és 3DP+NF minták tulajdonságai azonos inkubációs idő mellett. Az eredményeket a mellékletek 6. táblázata tartalmazza. Az eredményül kapott p-értékek alapján a nyomtatott rétegek közé helyezett szálpaplan statisztikailag igazolt módon növelte a szerkezetek húzószilárdságát 3 és 7 napos inkubációs idő után, 95%-os szignifikanciaszinten. Továbbá statisztikai számítások támasztják alá, hogy a 3, 7 és 15 napos degradációnak kitett komplex szerkezetek nagyobb nyúlást tudtak elviselni, mint az azonos ideig inkubált 3DP minták.

4.6. Töretfelületek vizsgálata

A szakítóvizsgálat során elszakított próbatestek töretfelületét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (37. a)-d) ábra). A töreteken apró lyukak láthatók, amelyek száma a degradációs idővel nőtt a 3DP és 3DP+NF mintacsoportoknál is. Az eredmények

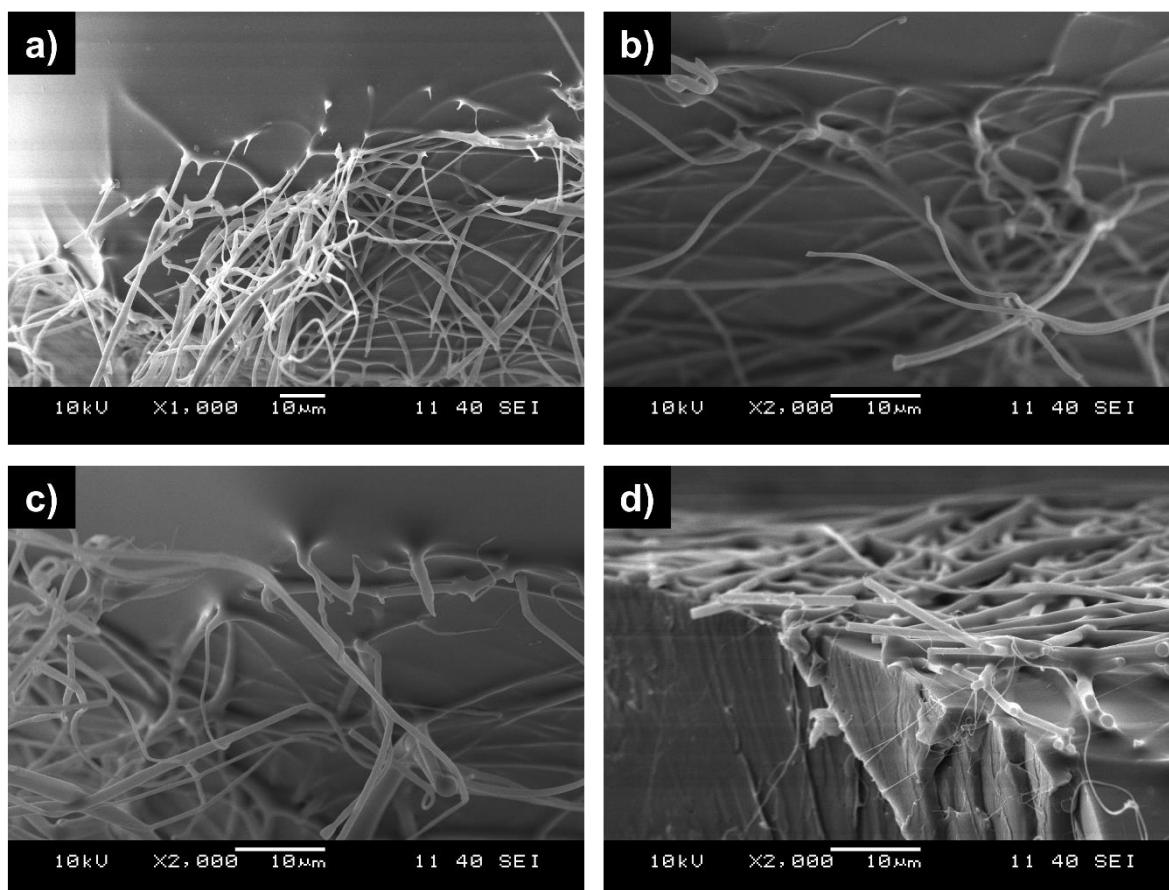
összhangban vannak a szakirodalomban olvasottak, miszerint a hidrolitikus degradáció nem csak az anyag külső felületét, hanem a belsejét is érintheti.

A vizes közegbe helyezett minták nyomtatott struktúrájába behatoló vízmolekulák az FFF komponens degradációját eredményezték. A 30. napra a nyomtatott struktúrában nagy számban megjelenő lyukak gyengíthették a szerkezeteket. Ezekkel a szerkezetben megjelenő apró hibákkal magyarázható a szakítóvizsgálattal kimutatott csökkenés a húzószilárdságban.



37. ábra: Apró lyukak a töretfelületen, a): nyomtatott rács törete, b): 3DP+NF_0, c)-d): 3DP+NF_30 különböző nagyításokban

Az 38. a)-d) ábra a töretfelületeken található törött szálakat és azoknak az FFF ráccsal való összeolvadását, egyesülését mutatja. Az elektro-szálképzett szövetek száljai a terhelés hatására nem húzódtak ki a nyomtatott struktúrából, hanem képesek voltak terhelést átvenni a nyomtatott szerkezetről [3].



38. ábra: SEM felvételek a töreteken található törött szálakról és a szálak egybeolvadásáról a nyomtatott ráccsal

5. ÖSSZEFOGLALÁS, MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

Kísérleti munkámban sikeresen állítottam elő hierarchikus, önerősített PLA szerkezeteket egy újszerű technológiával, az elektro-szálképzés és az FFF 3D nyomtatás kombinálásával. A dolgozatomban célja az előállítási paraméterek, valamint a hidrolitikus degradáció szerkezetre gyakorolt hatásának vizsgálata volt.

A SEM felvételek alapján látható, hogy a nyomtatott rétegek közé helyezett elektro-szálképzett szövetek ép maradtak a nyomtatott rácsban, az összetett struktúra komponensei között megfelelő adhézió alakult ki. DSC méréssel kimutattam, hogy vizsgált előállítási paraméterek mindegyike hatással volt a szerkezet kristályos részarányára. A legkisebb száltartalmú (2,2%) mintáknál is a nanoszálak paplan heterogén göcképzőként növelte a minták kristályos részarányát a tisztán nyomtatott PLA struktúrához képest. A száltartalom növelésével ez a kedvező hatás tovább növelhető. A nyomtatási hőmérsékletek, közül a 210 °C-on nyomtatott próbatesteknek volt a legnagyobb a kristályossága, így ezt a fűvókahőmérsékletet alkalmaztam a későbbi mintaelőállításához.

A hidrolitikus degradációvizsgálathoz 3D nyomtatott referenciákat, szálpaplant tartalmazó szerkezeteket és elektro-szálképzett szöveteket merítettem különböző időtartamokra 37 °C-os PBS oldatba. A DSC mérésekkel kimutattam, hogy már 0,15%-os száltartalom is magasabb kristályosságot eredményez a szöveteket nem tartalmazó, nyomtatott szerkezetekhez képest. A szálpaplanok kristályos részaránya a 30. napra csökkent, míg nyomtatott referenciáké és az összetett szerkezeteké fokozatosan nőtt. Előbbinél a degradáció már a kristályos részeket is érintette, míg az utóbbiaknál az amorf fázisokban ment végbe a lebomlás. A vizes közegben az inkubáció idő előrehaladtával a polimer molekulalánccok felszakadtak, amit az FTIR méréssel is kimutattam. A felszakadt molekulalánccok újrendeződésével növekedhetett a kristályos részarány a 3DP és 3DP+NF mintákban.

A DMA vizsgálatok alapján az ultrafinom szöveteket tartalmazó minták a beültethető vázanyagok felhasználási hőmérsékletén ellenállóbbak a 3D nyomtatott szerkezeteknél. Emellett a komplex szerkezetek húzószilárdsága és szakadási nyúlása a vizsgált időtartam egyes pontjaiban felülmúlta 3DP minták mechanikai tulajdonságait, amit statisztikai analízissel is igazoltam és amit a töreteken látható, az FFF ráccsal egybeolvadt szálakkal magyaráztam. A 30. nap végére referencia és szöveteket tartalmazó mintacsoportoknál is romlottak a mechanikai tulajdonságok a kezdeti értékekhez képest.

A morfológiai vizsgálat alapján az FFF struktúrák felszínét nem érintette a degradáció. Az inkubálási idővel a nagy felület-térfogatú szálakon felületi degradáció játszódott le, a

szálátmérője a 30. napra több, mint 30%-kal csökkent. A töreteken megfigyelhető a nyomtatott szálak bomlása is, a vízmolekulák struktúrába való behatolásával apró lyukak jelentek meg a szerkezetben.

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy sikerült olyan önerősített, hierarchikus PLA szerkezeteket létrehoznom, amelyek fokozott mechanikai tulajdonságaik alapján, az elektro-szálképzett szövetek sejtnövekedésre nézve kedvező tulajdonságai miatt alkalmasnak bizonyulnak szövetsebészeti alkalmazásokra.

Hogy a szerkezetek biológiailag lebomló vázanyagként beültethetők legyenek a szervezetbe, szükségeszerű a kloroformot és a DMF-t olyan, a szervezetre ártalmatlan oldószerre cserélni, amely alkalmas a szálképzésre. Továbbá a szakirodalmat megismerve belátható, hogy a polimerek degradációs viselkedésének felderítéséhez hosszú, több hónapos, éves méréseket kell elvégezni. Ebből kifolyólag a jövőben érdemes lenne különböző, magasabb hőmérsékletű oldatokban gyorsított degradációs körülményeket kialakítani vagy egy olyan módszert keresni, amellyel egy rövidebb mérésnek az eredményeit hosszú távra ki lehet terjeszteni és előrejelezni a szerkezetek bomlási tulajdonságait.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. Taib B. A. A-N., Rahman R. M., Huda bD., Kuok K. K., Hamndan S., Bakri B. K. M., Julaihi nB. M. R. M., Khan A.: A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polymer Bulletin* **80**, 1179-1213 (2023).
2. Rejeshkumar G., Seshadri S. A., Devnani G. L., Sanjay M. R., Siengchin S., S., Maran J. P., Al-Dhabi N. A., Karuppiyah P., Mariadhas V. A., Sivarajasekar N., Anuf A. R.: Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, **310**, 127483 (2021).
3. He H., Molnar K.: Fabrication of 3D printed nanocomposites with electrospun nanofiber interleaves. *Additive Manufacturing*, **46**, 102030 (2021).
4. Mayoral I., Bevilacqua E., Gomez G., Hmadcha A., Gonzalez-Loscertales I., Reina E., Sotelo J., Domínguez A., Perez-Alcantara P., Smani Y., Gonzalez-Puertas P., Mendez A., Uribe S., Smani T., Ordonez A., Valverde I.: Tissue engineered in-vitro vascular patch fabrication using hybrid 3D printing and electrospinning. *Materials Today Bio*, **14**, 100252 (2022).
5. Kun E., Marossy K.: Effect of crystallinity on PLA's microbiological behaviour. *Materials Science Forum*, **752**, 241-247 (2021).
6. Woo S.-H., Wee J.-W.: Characterization of accelerated hydrolysis degradation of poly (lactic acid) in phosphate buffered saline solution. *Polymer Degradation and Stability*, **223**, 110726 (2024).
7. 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).
8. Bhardwaj N., Kundu S.: Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, **28**, 325-347 (2010).
9. 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).
10. <https://www.nanoscience.com/techniques/electrospinning/> (2024.11.07.)
11. 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 Sciencel*, **86**, 40-84 (2018).
12. Reneker D. H., Yarin A. L.: Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, **49**, 2387-2425 (2008).
13. 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).
14. 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).
15. Koski A., Yim K., Shivkumar S.: Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, **58**, 493-497 (2004).
16. Han D., Steckl A. J.: Coaxial electrospinning formation of complex polymer fibers and their applications. *Polymer Chemistry*, **84**, 1453-1497 (2019).

17. Zhang E., Dai X., Dong Z., Qiu X., Ji X.: Critical concentration and scaling exponents of one soluble polyimide from dilute to semidilute entangled solutions. *Polymer*, **84**, 275-285 (2016).
18. Fong H., Chun I., Reneker D. H.: Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, **40**, 4585-4592 (1999).
19. Ibrahim H. M., Klingner A.: A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. *Polymer Testing*, **90**, 106647 (2020).
20. 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).
21. 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).
22. Kim. H., Oh Y., Hwang J. H., Moon S. Y., Lee M. W.: High-performance continuous carbon fiber composite filament via solution process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **115**, 466-475 (2022).
23. Pense N. W., Curry A. S., Bonvallet P. P., Bellis N. F., Rettig K. M., Reddy M. S., Eberhardt a. W., Bellis S. L.: 3D printed mesh reinforcements enhance the mechanical properties of electrospun scaffolds. *Biomaterials Research*, 23, <https://doi.org/10.1186/s40824-019-0171-0> (2019).
24. Khodabandeh A., Yousefi A. A., Jafarzadeh-Holagh S., Vasheghani-Farahani E.: Fabrication of 3D microfibrillar composite polycaprolactone/hydroxyapatite scaffolds loaded with piezoelectric poly (lactic acid) nanofibers by sequential near-field and conventional electrospinning for bone tissue engineering. *Biomaterials Advances* **166**, 214053 (2025).
25. Kara Y., Kovács N. K., Nagy-György P., Boros R., Molnár K.: A novel method and printhead for 3D printing combined nano-/microfiber solid structures. *Additive Manufacturing*, **61**, 103315 (2023).
26. Fang J., Niu H., Lin T., Wang X.: Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 53, 2265–2286, (2008).
27. Tuboly V., Kirschweg B., Horváth Zs., Imre B., Pukánszky B.: Biopolimerek az orvostudományban – Lebontható vázanyagok. *Műanyag és Gumi*, **7**, 275-279 (2014).
28. Dalton P. D., Vaquette C., Farrugia B. L., Dargaville T. R., Brown T. D., Huttmacher D. W.: Electrospinning and additive manufacturing: converging technologies. *Biomaterial Science*, 1, 171-185 (2013).
29. Gorth D., Webster T. J.: Matrices for tissue engineering and regenerative medicine. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Biomaterials for Artificial Organs*, 270-286 (2011).
30. 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).
31. Vieira A. C., Vieira J. C., Ferra J. M., Mangalhaes F. D., Guedes R. M., Marques A. T.: Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **4**, 451-460 (2011).

32. Elsayy M. A. Kim K-Y., Park J., Deep A.: Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79**, 1346-1352 (2017).
33. Siparsky G., Voorhees K. J., Miao F.: Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **6**, 31-41 (1998).
34. Agüero A., Morcillo M. C., Quiles-Carrillo L., Balart R., Boronat T., Lascano D., Torres-Giner S., Fenollar O.: Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers*, **11**, 1908-1928 (2019).
35. Duek E. A. R., Zavaglia C. A. C., Belangero W. D.: In vitro study of poly(lactic acid) pin degradation. *Polymer*, **40**, 6465-6473 (1999).
36. Zhou Z., Yi Q., Liu L., Liu X., Liu Q.: Influence of Degradation of Poly-L-lactide on Mass Loss, Mechanical Properties, and Crystallinity in Phosphate-Buffered Solution. *Journal of Macromolecular Science*, **48**, 309-317 (2008).
37. Woo S., Wee J.: Characterization of accelerated hydrolysis degradation of poly (lactic acid) in phosphate buffered saline solution. *Polymer Degradation and Stability*, **223**, 110726 (2024).
38. Leonés A., Peponi L., Lieblich M., Benavente R., Fiori S.: In Vitro Degradation of Plasticized PLA Electrospun Fiber Mats: Morphological, Thermal and Crystalline Evolution. *Polymers*, **12**, 2975-2993 (2020).
39. Yuan X., Mak A. F. T., Yao K.: Comparative observation of accelerated degradation of poly(l-lactic acid) fibres in phosphate buffered saline and a dilute alkaline solution. *Polymer Degradation and Stability* **75**, 45–53 (2002).
40. Tsuji H., Mizuno A., Ikada Y.: Properties and Morphology of Poly(L-lactide). III. Effects of Initial Crystallinity on Long-Term In Vitro Hydrolysis of High Molecular Weight Poly(L-lactide) Film in Phosphate Buffered Solution. *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1452-1464 (2000).
41. Dias J.C., Ribeiro C., Sencadas V., Botelho G., Ribelles J. L. G., Lanceros-Mendez S.: Influence of fiber diameter and crystallinity on the stability of electrospun poly(L-lactic acid) membranes to hydrolytic degradation
42. Beslikas T., Gigis I., Goulios V., Christoforides J., Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N.: Crystallization Study and Comparative in Vitro–in Vivo Hydrolysis of PLA Reinforcement Ligament. *International Journal of Molecular Sciences*, **12**, 6597-6618 (2011).
43. You Y., Min B., Lee S. J., Lee T. S., Park W. H.: In Vitro Degradation Behavior of Electrospun Polyglycolide, Polylactide, and Poly(lactide-co-glycolide). *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 193-200 (2005).
44. Mageira A., Markowski J., Pilch J., Blazewich S.: Degradation Behavior of Electrospun PLA and PLA/CNT Nanofibres in Aqueous Environment. *Journal of Nanomaterials*, **2018**, 1-15 (2018).
45. Liu H., Leonas K. K.: Weight Loss and Morphology Changes of Electrospun Poly(ϵ -caprolactone) Yarns During in vitro Degradation. *Fibers and Polymers*, **11**, 1024-1031 (2010).
46. Araque-Monrós M. C., Vidaurre A., Gil-Santos L., Bernabé S. G., Monleón-Pradas M., Más-Estellés J.: Study of the degradation of a new PLA braided biomaterial in buffer phosphate saline, basic and acid media, intended for the regeneration of tendons and ligaments. *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1563-1570 (2013).

47. Zhang Z., Cao B., Jiang N.: The Mechanical Properties and Degradation Behavior of 3D-Printed Cellulose Nanofiber/Poly(lactic Acid) Composites. *Materials*, **16**, 6197-6212 (2023).
48. Feng P., Jia J., Yu L., Min A., Yang S., Shuai C.: Accelerated Degradation of Poly(L-Lactide) Bone Scaffold: Crystallinity and Hydrophilicity. *Materials Chemistry and Physics*, **266**, 124545 (2021).
49. Liu S., Wu G., Chen X., Zhang X., Yu, J., Liu M., Zhang Y., Wang P.: Degradation Behavior In Vitro of Carbon Nanotubes (CNTs)/Poly(Lactic Acid) (PLA) Composite Suture. *Polymers* **11**, 1015-1031 (2019).
50. Naik A., Shepherd D.V., Shepherd J.H., Best S.M., Cameron R.E.: The Effect of the Type of HA on the Degradation of PLGA/HA Composites. *Materials Science and Engineering*, **70**, 824–831 (2017).
51. Salaris V., Garcia-Obergón I. S. F., López D., Peponi L.: Fabrication of PLA-Based Electrospun Nanofibers Reinforced with ZnO Nanoparticles and In Vitro Degradation Study. *Nanomaterials*, **13**, 2236-2253 (2023).
52. <https://www.mecmesin.com/standard/iso-37> (2024.10.13.)
53. Liu W., Huang C., Jin X.: Electrospinning of Grooved Polystyrene Fibers: Effect of Solvent Systems. *Nanoscale Research Letters*, **10**, 26055481 (2015).
54. Drummer D., Cifuentes-Cuéllar S., Rietzel D.: Suitability of PLA/TCP for fused deposition modeling. *Rapid Prototyping Journal*, **18**, 500–507 (2012).
55. Wang L., Gramlich W. M., Gardner D. J.: Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer*, **114**, 242-248 (2017).
56. Tábi T., Hajba S., Kovács J.G.: Effect of crystalline forms (α_0 and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties. *European Polymer Journal*, **82**, 232–243 (2016).
57. Moliner C., Finocchio E., Aratp E., Ramis G., Lagazzo A.: Influence of the Degradation Medium on Water Uptake, Morphology, and Chemical Structure of Poly(Lactic Acid)-Sisal Bio-Composites. *Materials*, **13**, 3974-3993 (2020).