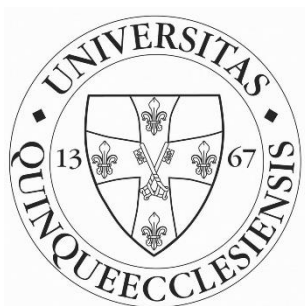


**Orvosi eszközfeszítésben használható polimerek anyagtechnológiai vizsgálata additív
gyártástechnológiák esetén**

Tézisfüzet



dr. Maróti Péter

Interdiszciplináris Orvostudományok Doktori Iskola D93

Programvezető: Prof. Dr. Sümegi Balázs

Témavezetők:

Prof. Dr. Nyitrai Miklós egyetemi tanár

Prof. Dr. Lőrinczy Dénes egyetemi tanár

Pécsi Tudományegyetem, Általános Orvostudományi Kar

Biofizikai Intézet

2019

1.) Bevezetés: A 3D nyomtatás története:

Az additív gyártástechnológiák (AM – additive manufacturing) korunk meghatározó tudományos és ipari eszközrendszerét képezik. Egyes 3D nyomtatási eljárások már a háztartásokba is beférkőztek, köszönhetően a technológia – és az ezt erősen támogató információs technológia (IT) - rohamos fejlődésének. Mind az alapkutató (például anyagtechnológiai kutatások), mind az alkalmazott kutatási területen (például orvostudományi, klinikai felhasználások, ipari, gépészeti és elektronikai felhasználások) egyre hangsúlyosabb szerepet kap. A legújabb nemzetközi tudományos eredmények rávilágítanak, hogy az additív gyártástechnológia dinamikus fejlődés alatt áll. Az újabb és újabb alapanyag- és gépgyártók megjelenése szükségessé teszi az eljárások tudományos igényű vizsgálatát, ezen vizsgálatok kritikus kiértékelését, majd az eredmények gyakorlatba történő átültetését.

Az eljárás, bár csak az elmúlt évtized folyamán kapott kiemelt hazai és nemzetközi figyelmet, már az 1980-as években megálmodásra került. Világszerte több kutatócsoport is olyan megoldáson dolgozott, amely lehetővé teszi, hogy nem „anyagelvonással” (mint például CNC – computer numerical control) jönnék létre a kívánt térbeli objektumok, hanem „anyaghozzáadással”, azaz a megalkotandó tárgy rétegről-rétegre épül fel, csökkentve az anyagvesztést, az előállítási időt, ezáltal pedig a fejlesztési, gyártási költségeket. Az első sikeres szabadalmat Charles Hull nyújtotta be az Egyesült Államokban, 1984-ben, a sztereolitográfias eljárásra (SLA – stereolithography apparatus), mely során a kiindulási alapanyag folyékony fotopolimer volt, melyet UV fény polimerizált. Az első kereskedelmi forgalomban kapható gépek (3D Systems SLA-1) is ezzel az eljárással működtek (1987). Az Egyesült Államok után, több lépésben, 1989-ig Japánban is megjelentek a sztereolitográfias 3D nyomtatók (NTT Data CMET és Sony/DMEC gyártmányai), melyet a német Electro Optical Systems (EOS) követett. Néhány évvel később, 1991-ben három újabb technológia jelent meg a piacon, a szálhúzásos 3D nyomtatás (Fused Deposit Modelling - FDM™), az úgynevezett

„solid-ground curing” (SGC, Cubital által), mely eljárás hasonlít az SLA-hoz, illetve „laminated object manufacturing” (LOM, Helisys által), mely során egymásra helyezett rétegekből lézerrel vágják ki az adott struktúrát. A következő fontos mérföldkő a szelektív lézer szinterezési (SLS) technológia megjelenése volt 1992-ben, melyet a DTM (jelenleg 3D Systems része) jegyzett. A műanyag port használó eljárás megalapozta a DMLS (Direct Metal Laser Sintering, a németországi Fraunhofer Institute ILT által) alapú rendszerek megjelenését, mely fémport használ alapanyagként. Mindkét technológia kiemelten fontos az iparban és egészségügyben egyaránt. A 3D nyomtatási technológia széleskörű elterjedésére a 1990-es évek közepétől volt lehetőség, amikor több piaci szereplő a korábbiaknál jóval alacsonyabb áron kezdett nyomtatókat gyártani és forgalmazni. Erre kiváló példa a Z. Corp Z402 nevű „inkjet”-es modellje, vagy a Schroff Development 10.000 \$ alatti papír alapú 3D nyomtatója. A 2000-es évek közepéig a bekerülési árak folyamatosan csökkentek, és újabb technológiák jelentek meg. A rohamos, ütemes fejlődés eredményeképpen ma már néhány 100 \$-os nagyságrendű befektetéssel lehet asztali, szállhúzásos 3D nyomtatót vásárolni (FFF-Fused Filament Fabrication), melyek ismert képviselői például RepRap gyártmányú berendezések. Ez a mértékű költségcsökkenés óriási hatással bírt a különböző, additív gyártástechnológiákat alkalmazó iparágakra, különösképpen az egészségügyi, orvosi felhasználások vonatkozásában. Köszönhetően a számos akadémiai és piaci start-up vállalatnak, nem csak az FFF, de a DLP és SLA berendezések ára is jelentősen csökkent az elmúlt években, illetve egyéb, elsősorban ipari technológiák elérhetősége is szélesebb körűvé vált.

2.) Elméleti alapok, célkitűzés

2.1) Additív gyártástechnológiai megoldások az egészségügyben

A 3D nyomtatási technológiák megjelenése az egészségügyben mind a prevenció, mind a diagnosztika, mind az ellátás és a rehabilitáció területén számos újítást hozott. Ezek hozzájárulnak az egészségügyi oktatás hatékonyságának növeléséhez, a diagnosztikus és intervenciós lépések rövidüléséhez, a páciensek életminőségének javulásához, ezáltal pedig a társadalmi szinten az egészségnyereség növekedéséhez.

Az egészségügyi felsőoktatásban (orvos- és egészségügyi szakdolgozó képzés) ez anatómia és patológia oktatása a legkézenfekvőbb példa, azonban kiemelten fontos terület a prevenció, a betegdukáció és az orvos-beteg kommunikáció elősegítése, támogatása is. A 3D modelleket felhasználva, biztosítva van a költséghatékony, reprodukálható gyártás, a modellek nagysága, részletgazdagsága tetszőlegesen variálható, illetve a 3D nyomtatási fájlok megoszthatók. Technológiától függően a fontosabb részek kiemelhetők (szín, nyomtatási minőség), elősegítve a hatékony vizualizációt és kommunikációt.

A személyre szabott medicina korunk meghatározó szemlélete az ellátás, terápia során. Az additív gyártástechnológiák nem csak a gyógyszer technológiai megoldásokban lehetnek segítségünkre, hanem személyre szabott fűrő- és vágósablonok előállításában is. Használják a plasztikai sebészetben, szívsebészeti és májsebészeti műtétek tervezésénél, vizualizációjánál. Jelentős terület emellett a fogorvosi felhasználás is, ahol mind láthatatlan fogszabályozás, mind az eset-specifikus fűrő- és vágósablonok kapcsán jelentős eredményeket értek el a szakemberek, illetve a maxillofaciális sebészet területén is fontos eszközzé vált az elmúlt évek során.

Az egészségügyben történő 3D nyomtatási technológiák elterjedésében kiemelt szerepe van a radiológia szakterületének, hiszen a három dimenziós esetspecifikus modellek előállításában elengedhetetlenek a CT, MRI és ultrahang berendezések, mint képalkotó eljárások. A páciens-specifikus modellek viszonylag könnyen előállíthatók a dicom (.dcm) fájlok birtokában, open source (pl.: Slicer) vagy professzionális piaci szoftver felhasználásával (pl.: Materialise Mimics).

2.3) Vizsgálataink célja, problémafelvetés

Kutatásunk célja az orvosi eszközfejlesztésben használható, 3D nyomtatási alapanyagok átfogó vizsgálata volt, mechanikai, szerkezeti és termoanalitikai szempontokból egyaránt. A 3D nyomtatási technológiák közül szinte mindegyiknek vannak orvosi, egészségtudományi vonatkozásai. Kutatócsoportunk a leggyakrabban használt szálhúzásos (FDMTM/FFF), szelektív lézer szinterezési (SLS) és fotopolimeres eljárásokat elemezte, ezen belül fókuszálva a Stratasys PolyJetTM technológiára. A vizsgálatokat gyakorlati felhasználási problémákon keresztül vezettük végig, melyek orvostechikai eszközök és segédeszközök prototípus-fejlesztése kapcsán merültek fel. A szerkezettani és mechanikai vizsgálatokat exoprotetikai és robotikai fejlesztések során végeztük el, a termoanalitikai elemzéseket olyan anyagok esetében tettük meg, ahol a hőhatás számottevő befolyásoló faktor lehet a felhasználás során. Emellett fontos kérdésként merült fel az alapanyagok kiindulási formájának (pelletek) hőtani analízise is. A fotopolimeres eljárások tekintetében pedig egy fogorvosi, szájsebészeti felhasználás volt vizsgálatunk tárgya, melyeknél a biokompatibilitás és a pontosság a meghatározó tényezők. További célkitűzésünk, hogy egy magyar nyelvű dolgozat formájában átfogó ismertetést adjunk a jelenleg hazánkban leginkább elterjedt technológiák vonatkozásában.

3.) Módszerek és alapanyagok

3.1) 3D nyomtatási technológiák, próbatestek és minták előkészítése

A polimerek és kompozitok mechanikai valamint szerkezettani vizsgálatának elvégzéséhez standard próbatesteket készítettünk, ISO és ASTM szabványok alapján. A szerkezeti vizsgálatok esetén a próbatestek törési felszíneit vizsgáltuk. Az alábbi technológiákat és anyagokat vizsgáltuk:

3.1.1) 3D nyomtatók:

- **FFF technológia:** CraftUnique, Craftbot 2 FFF nyomtató (Craftunique Kft. Magyarország, 1087, Budapest, Salgótarjáni út 12-14)
- **FDM™ technológia.** Stratasys Fortus 400 mc Large (Stratasys Ltd., Eden Prairie, Minnesota, Egyesült Államok)
- **SLS technológia:** EOS Formiga P110 (EOS GmbH – Electro Optical Systems Headquarter – Robert Stirling-Ring 1 D-82152, Krailling, Németország)
- **Fotopolimeres eljárások:** Stratasys Objet™350 Connex, Stratasys PolyJet™ J70 és Stratasys Objet™ Eden260VS Dental Advantage

3.1.2) Alapanyagok:

- **FDM™/FFF:** ABS (M30), natúr PLA, PLA-CaCO₃ kompozit (20 m/m%: „Modell” és 50 m/m%: „Gypsum” – a tömegszázalékos érték a CaCO₃ kompozitban lévő arányára utal), PLA HDT (HDT-heat deflection temperature), natúr PLA granulátum, ULTEM™ 9085
- **SLS:** poliamid (PA2200)

- **PolyJet™:** Objet™Vero Grey™, Objet™ Digital ABS és MED670 VeroDent™

A próbatestekből a vizsgálati szabványoknak megfelelően 5-5 darab készült.

3.2) DTA/TG – Termoanalitikai vizsgálatok

A termoanalitikai vizsgálatokhoz egy SC 5200 SII DTA/TG készüléket használtunk (Seiko, Japán). A hőmérsékleti és entalpia kalibráció – szabvány szerint - Indium segítségével történt (Alfa Aesar, PURA-TRONIC, Johnson Matthey CoMPany, Ward Hill, MA, USA), illetve a hőmérsékleti paramétereket is a „Thermal Applications Note TA Instruments” szabványai alapján választottuk meg (TN-11) A mintákat egy nyitott alumínium mintatartóban helyeztük el, melyek átmérője 5 mm volt. A felfűtési sebességet 10-és 40 °C/min között változtattuk, N₂ gázzal telt munkatérben, mely áramlási sebessége 50 ml/min-re volt állítva. A maximális hőmérsékleti érték 250 °C –t ért el. A hűlés folyamán külső hűtő egységet nem használtunk. A hagyományos PLA és a HDT PLA pelleteket előzetes hőkezeléssel (105 °C, 1 órán keresztül) és anélkül is vizsgáltuk, annak érdekében, hogy a kiindulási forma és az extrudált forma közötti különbségeket is feltérképezhessünk hőtani szempontból. Ezt követően a 3D nyomtató szálakat, filamenteket vizsgáltuk: PLA HDT, PLA Modell és Gypsum, natúr PLA. A minták átlagos tömege 9±1 mg volt.

A vizsgált alapanyagok a következők voltak:

- PLA pellet
- PLA – HDT pellet
- PLA (natúr)
- PLA (átlátszó)

- PLA + 20m/m % CaCO₃ kompozit (PLA Modell)
- PLA + 50m/m % CaCO₃ kompozit (PLA Gypsum)

A pellet forma esetében hőkezelt és nem hőkezelt mintákat is vizsgáltunk.

3.3) Statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok

Statikus mechanikai vizsgálatok közül a három pontos hajlító vizsgálatot végeztük el az ASTM-D 790-3 szabvány szerint (2 mm / sec hajlítási sebességgel), illetve Shore D keménységet mértünk (15 sec mérési idővel) az ASTM-D 2240-03 szabvány alapján. Utóbbi esetben minden alkalommal a nyomtatótálca felőli oldalon mértük meg a próbatesteket. Emellett szakítópróbát is végeztünk több technológia és anyag kapcsán, az ASTM-D 6378-03 szabványnak megfelelően. A vizsgálatok elemszáma minden esetben 5 db volt, a szabványoknak megfelelően. Dinamikus vizsgálatok közül Charpy ütővizsgálatot hajtottunk végre, bemetszés nélkül, az ISO 179-1 szabvány szerint. Az alapanyagok vizsgálata során az egyes tesztek a nyomtatandó tárgyak várható fizikai igénybevétele alapján választottuk meg, illetve a későbbi gyakorlati felhasználást vettük alapul. A vizsgálati helyiség hőmérséklete 27,1 °C volt, míg a relatív páratartalom 48,8 %. A vizsgálat alapanyagok a következők voltak:

- **Három pontos hajlító vizsgálat esetén:** PA, natúr PLA, PLA Gypsum, PLA Modell, Objet™ Vero Grey™, Objet™ Digital ABS, ABS M30, ULTEM™ 9085
- **Shore D vizsgálat esetén:** : PA, natúr PLA, PLA Gypsum, PLA Modell, Vero Grey™, Objet™ Digital ABS ,ABS M30, ULTEM™ 9085
- **Szakítóvizsgálat esetén:** natúr PLA, PLA Gypsum, PLA Modell

- **Charpy ütővizsgálat esetén:** : PA, natúr PLA, PLA Gypsum, PLA Modell, Objet™ Vero Grey™, Objet™ Digital ABS, ABS M30, ULTEM™ 9085

Fontos megjegyzés, hogy az PLA natúr, PLA Gypsum, PLA Modell próbatestek esetén a próbatesteket csak X orientációban nyomtattuk ki, hiszen a vizsgálatok célja kifejezetten 3D nyomtatott törésrögzítések elkészítése volt, ezek előállítása az esetek döntő többségében „fektetve” (X iránynak megfelelően) történik.

3.4) Szerkezettani vizsgálatok SEM segítségével

A szerkezettani vizsgálatot scanning elektronmikroszkópia (SEM) segítségével végeztük el, mely elterjedt vizsgálati módszer különböző alapanyagok szerkezetének jellemzéséhez. Vizsgálatainkhoz egy JEOL JSM 6300 típusú berendezést használtunk. A Charpy ütővizsgálatoknál eltört próbatestek törési felszínét arannyal vontuk be, így láthatóvá téve a struktúrát. Minden vizsgálati anyagot 15X, 60X és 200X nagyítással elemeztünk.

4.) Eredmények

4.1) DTA/TG – Termoanalitikai vizsgálatok eredményei

A vizsgálati eredmények összefoglalása az 1. és 2. számú táblázatokban láthatóak. A számolt entalpiaértékek – mely a vizsgált anyag belső rendszerétől függő, összes energiatartalmat jelentik - a hőáram-görbék alatti terület integráljából határozhatók meg. A görbéken elkülöníthetők az egyes fázisátmenetek, belső szerkezeti átalakulások. Az előzetes hőkezelés a pelletek esetében a T_g (üveg-átmeneti hőmérséklet – glass transition temperature) eltűnésével járt, minden felfűtési sebesség esetében. Érdekes megfigyelés, hogy egy váratlan exoterm átmenet figyelhető meg ezen minták esetében, melyek az irodalmi adatokban nem szerepelnek. Feltevésünk szerint ez lehet a pelletek gyártása során fellépő környezeti hatások (páratartalom, alacsony koncentrációjú szennyeződés) eredménye. A fúziós (olvadási) endoterm görbék jól mutatják a felfűtési sebességtől való abszolút függést. A lehűlés során, (mely hűlési sebessége ismeretlen, de feltehetően egyenletes), 80 °C-on hűlési kristályosodást tapasztaltunk (nem hőkezelt pellet), ahogy 58 °C-on is (10 °C min⁻¹ felfűtési sebességnél – hőkezelt pellet). Ezen hőmérsékleti tartományok kifejezetten fontosak az additív gyártástechnológiák alkalmazásánál (extrúder felfűtés, kezdeti rétegek lerakása, kamra vagy nyomtatási tálca felfűtése stb.). Az előkezelés az olvadási entalpiát növelte a jelölt felfűtési sebességen, összevetve a kezeletlen mintával. A PLA-HDT esetében a T_g értéke szintén magasabb volt a kezeletlen esetben, összevetve a hagyományos PLA-val, körülbelül 8 °C-al, az endoterm görbék csúcsa pedig körülbelül 25 °C-al magasabban helyezkedik el mindkét felfűtési sebesség esetében. A mért adatok – kiegészítve az előzetes mechanikai tesztek eredményeivel – rávilágítanak, hogy a megfelelő előkezelést alkalmazva a PLA HDT formája hőstabilabb és szerkezetileg koherensebb, mint a hagyományos PLA, annak ellenére, hogy kristályszerkezetük nagyon hasonló. A HDT-PLA 130-150 °C fokot is képes jelentős makroszkópos fizikai alakváltozás

nélkül elviselni. Ez a megfigyelés kifejezetten fontos a sterilizálható orvosi eszközök tervezése és gyártása esetén, ahol jelentős hőhatással számolhatunk. A PLA szál esetében jól látszanak az ismert folyamatok: üvegátmenet (60-65 °C között, felfűtési sebességtől függően), kristályosodás, majd olvadás. 40 °C min⁻¹ felfűtési sebességnél kristályosodást nem figyelhettünk meg. Az eredményekből (táblázatok) jól látszik, hogy a mért adatok összefüggnek a felfűtési és hűlési sebességgel. Érdekes megfigyelés, hogy a fúziós átmeneti hőmérsékletek a CaCO₃-at tartalmazó kompozitok esetén eltért a natúr PLA-tól. Ez a 20 m/m%-os anyag esetében növekedést okozott, míg az 50%-os esetében pedig csökkenést, 10 °C min⁻¹ felfűtési sebességen. Elmondható, hogy az alacsonyabb CaCO₃ koncentráció magasabb hőmérséklet tőrést és ellenállóbb belső struktúrát eredményez, mely visszaköszön a mechanikai tesztekénél is. A strukturális stabilitás és hőmérsékleti paraméterek közötti szoros összefüggés másik fontos jele, hogy 40 °C min⁻¹ felfűtési sebességen nem láthatunk kristályosodást (110 °C környékén). A fúziós entalpia-csúcsok szignifikánsan kisebbek, mint a hagyományos PLA-nál, de csökkenésük a felfűtési sebességgel hasonló tendenciát mutat. Az átlátszó PLA eredményei nagyban hasonlítottak a natúr PLA esetében kapott eredményekre, ezáltal valószínűsíthető, hogy belső struktúrájuk is nagyrészt megegyezik, ezért potenciális felhasználási területükben sincs eltérés. A hiányzó hűlési kristályosodás (spontán hűlés esetén) és a szignifikáns emelkedés az olvadási entalpiában arra utal, hogy körültekintően kell megválasztani az alkalmazási területeket – például az anyaggal nem célszerű sterilizálásra szánt eszközöket fejleszteni, készíteni.

	Csúcs integrálok (J/g)		
	Felfűtés		Hűtés
	Exot. csúcs	Endot. csúcs	Exot. csúcs
PLA pellet 10°C/min	-	37,93	-0,60
PLA pellet 40°C/min	-	38,17	-
PLA pellet 10°C/min (kezelt)	-	40,48	0,68
PLA pellet 40°C/min (kezelt)	-	38,90	-
PLA HDT pellet 10°C/min	-	38,17	0,95
PLA HDT pellet 40°C/min	-	27,84	-
PLA HDT pellet 10°C/min (kezelt)	-	40,97	-0,38
PLA HDT pellet 40°C/min (kezelt)	-	29,18	-1,67
PLA 10°C/min	-17,39	34,41	-0,32
PLA 40°C/min	-0,11	2,46	-3,08
PLA + 20% CaCO ₃ 10°C/min	-21,88	17,75	-2,71
PLA + 20% CaCO ₃ 40°C/min	-0,05	1,76	-1,78
PLA + 50% CaCO ₃ 10°C/min	-12,07	24,56	-5,00
PLA + 50% CaCO ₃ 40°C/min	-	2,37	3,65
PLA Transzparens 10°C/min	-5,63	7,79	-
PLA Transzparens 40°C/min	-0,02	17,14	-0,50

1. táblázat: Entalpia értékek a vizsgált PLA minták fűtési és hűlési ciklusai során. Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA

	Felfűtés					Hűtés		
	Üvegátmenet					Kristályosodás		
	T _{on} (°C)	T _g (°C)	T _{end} (°C)	T _{mexo} (°C)	T _{mendo} (°C)	T _{on} (°C)	T _m (°C)	T _{end} (°C)
PLA pellet 10°C/min	54,10	57,40	60,40	-	151,00	118,30	79,70	48,80
PLA pellet 40°C/min	61,00	66,20	71,50	-	155,70	-	-	-
PLA pellet 10°C/min (kezelt)	-	-	-	-	152,10	69,10	58,40	47,00
PLA pellet 40°C/min (kezelt)	-	-	-	-	156,50	-	-	-
PLA HDT pellet 10°C/min	61,70	66,10	71,00	-	176,30	57,10	44,30	41,30
PLA HDT pellet 40°C/min	67,70	73,80	79,30	-	180,70	-	-	-
PLA HDT pellet 10°C/min (kezelt)	-	-	-	-	175,70	79,20	59,30	49,90
PLA HDT pellet 40°C/min (kezelt)	-	-	-	-	176,10	111,40	104,80	87,40
PLA 10°C/min	56,16	60,10	62,63	117,68	150,45	76,12	61,44	48,85
PLA 40°C/min	60,66	64,91	71,54	-	152,42	121,60	94,30	46,57
PLA + 20% CaCO ₃ 10°C/min	61,72	64,75	68,36	105,58	176,68	109,01	90,68	66,65
PLA + 20% CaCO ₃ 40°C/min	61,61	65,85	71,55	-	150,26	76,41	72,05	60,06
PLA + 50% CaCO ₃ 10°C/min	54,84	57,74	59,75	113,12	149,22	87,73	73,13	62,17
PLA + 50% CaCO ₃ 40°C/min	59,18	63,93	70,57	-	151,62	87,74	75,74	61,68
PLA Transzparens 10°C/min	55,06	57,77	60,13	119,00	149,99	-	-	-
PLA Transzparens 40°C/min	55,00	65,67	75,74	-	153,75	-	-	-

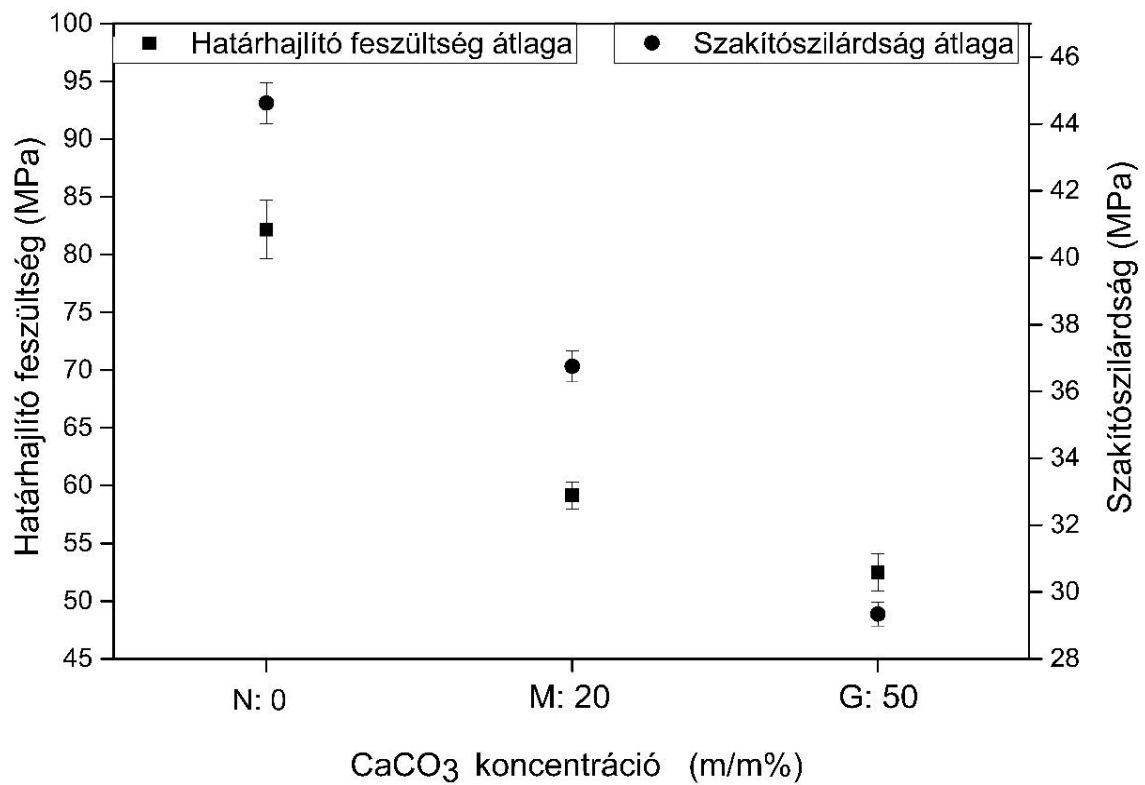
2. táblázat: Termikus analízis eredményei a vizsgált PLA minták esetében, felfűtési és hűtési ciklusok során. (T_{on}: vizsgálat kezdete, T_{end}: vizsgálat vége. T_g: üvegesedési hőmérséklet, T_{mexo}: kristályosodás felfűtésnél, T_m: kristályosodás hűlésnél.) Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA

4.2) Statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok eredményei

4.2.1) Statikus anyagtani mérések:

A statikus mérések eredményei alapján jól látszik, hogy az SLS technológiát használva nincs szignifikáns eltérés a különböző nyomtatási orientációk értékei között. A három pontos hajlítóvizsgálat elvégzése során X nyomtatási irányban $40,5 \pm 1,5$ MPa értéket kaptunk, míg Y esetében $45,3 \pm 1,2$ MPa-t, Z esetében pedig $40,1 \pm 1,9$ MPa-t. A többi technológia és anyag esetén jelentős különbségeket láthatunk az egyes orientációk között. Az FDM™ és PolyJet™ esetében ez szembetűnő az Z irány esetében, ahol szignifikánsabban kisebb eredményeket mértünk, összevetve a többi iránnyal. Az anyagok összehasonlítása során megfigyelhettük, hogy a PolyJet™ technológia alapanyagainak (Vero Grey™ és Digital ABS) eredményei között nincs számottevő eltérés orientációnként. Az ipari FDM™ technológiát használva az összes alapanyag és felbontás közül minden esetben az Y orientációban nyomtatott próbatestek határhajlító feszültség értékei a legmagasabbak, $53,6 \pm 2,2$ MPa 0,178-mm-es felbontással. Az ABS próbatestek esetében, míg az érték $57,6 \pm 1,9$ MPa volt 0,330 mm-es felbontással. Az ULTEM™ kimagasló, $86,6 \pm 0,8$ MPa-os eredményt mutatott. A Shore D keménységmérés orientációfüggetlennek mutatkozott, és megegyezett a technikai adatlapokon szereplő értékekkel, valamint irodalmi adatokkal. Az asztali, szálhúzásos 3D nyomtatóval nyomtatott próbatestek CaCO₃-PLA kompozitok és natúr PLA összehasonlító vizsgálatánál a statikus paraméterek közül a három pontos hajlítóvizsgálatnál a határhajlító feszültség értéke a Gypsum esetében $52,5 \pm 1,6$ MPa volt, míg a Model esetében $59,2 \pm 1,2$ MPa. Ezek szignifikánsan kisebb értékek, mint a natúr PLA-é, mely $82,2 \pm 5,7$ MPa értéket mutatott. A szakítópróba eredményei hasonló tendenciát mutattak. (1. számú ábra). Mind a szakítás, mind a három pontos hajlítóvizsgálat esetén relatív megnyúlást is mértünk, mely értéke csökkent a CaCO₃

koncentráció emelésével A Shore D mérések eredményei között itt sem mértünk szignifikáns eltérést (77,0-77,9 értéket mutattak).



1. ábra: Statikus vizsgálatok eredményei PLA-CaCO₃ kompozitok esetén N: natúr PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. Varga et al 2019: Novel PLA-CaCO₃ Composites in Additive Manufacturing of Upper Limb Casts And Orthotics – A Feasibility Study

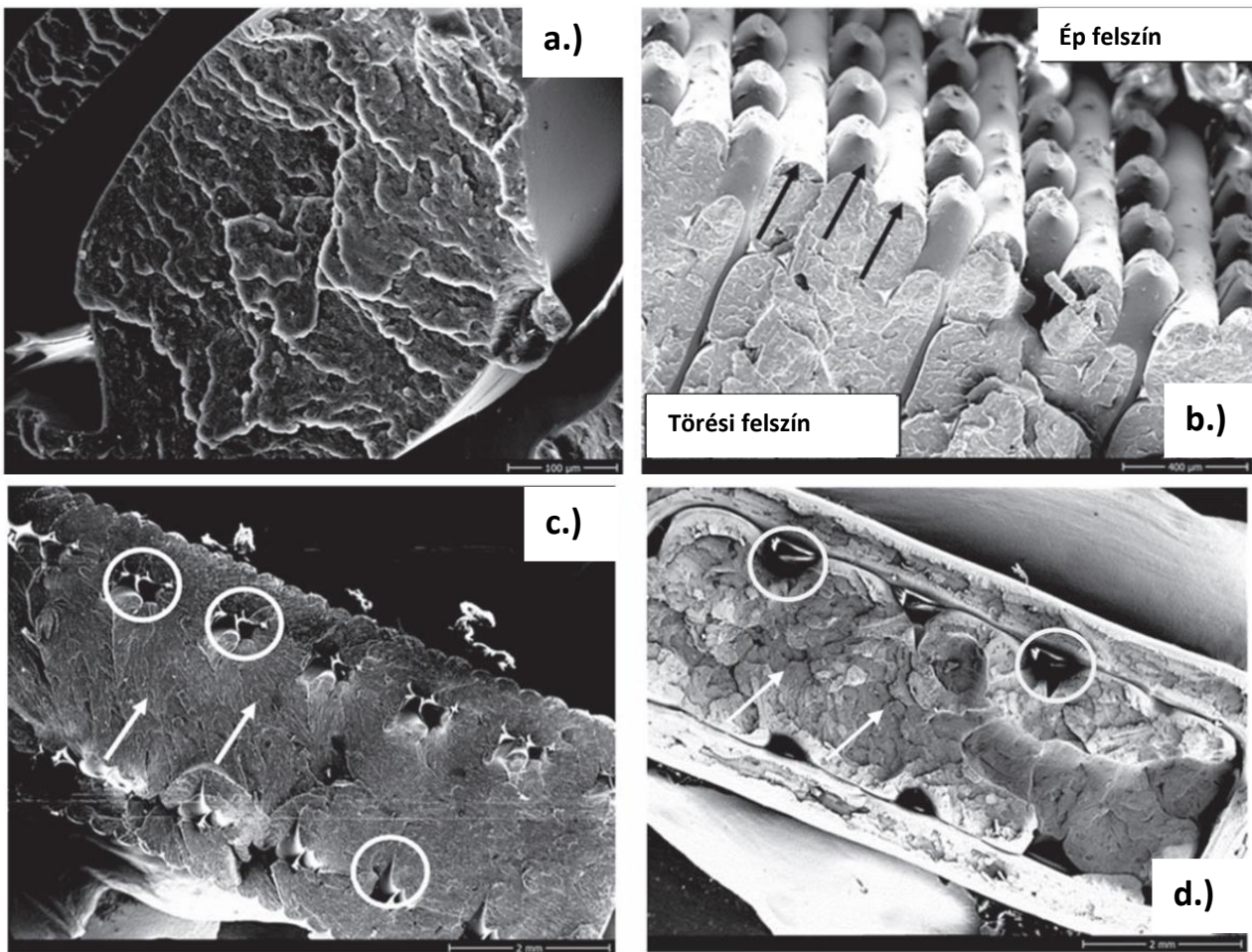
4.2.2) Dinamikus mérések eredményei:

A dinamikus mérések közül a Charpy ütővizsgálatot végeztük el. Hasonlóan a statikus mérések esetében tapasztaltakhoz, a Z orientáció volt minden esetben a leggyengébb. Az ULTEM™ alapanyagnál kimagasló értéket láthatunk a X orientáció esetében ($36,7 \pm 0,5 \text{ kJ m}^{-2}$). A poliamid próbatetek mechanikai szempontból ellenállóbbnak bizonyultak minden esetben, mint a PolyJet™ alapanyagai, melyeknél a legalacsonyabb értéket a Vero Grey™ mutatta, ez $2,3 \pm 0,1 \text{ kJ m}^{-2}$ volt X, $2,2 \pm 0,2 \text{ kJ m}^{-2}$ Y, és $1,2 \pm 0,1 \text{ kJ m}^{-2}$ Y orientációnál. Az SLS technológia eredményei a dinamikus teszt esetében is kisebb szórást mutattak, bár a Z orientációnál mért érték szignifikánsan kisebb, mint Y és X orientáció esetében. Érdekes megfigyelés, hogy az ABS alapanyagok közül, melyet PolyJet™ és FDM™ technológiával is előállítottunk, a legmagasabb értéket a 0,330 mm-el nyomtatott FDM™-es próbateteknél mérhettük, X orientációban, mely $24,9 \pm 0,7 \text{ kJ m}^{-2}$ volt. Ez az egyetlen eset a Charpy ütővizsgálatoknál, ahol az Y irány magasabb értéket mutat, mint az X. Fontos megfigyelés, hogy a dinamikus mérésnél a 0,330 mm-es rétegfelbontás erősebb struktúrát eredményez, mint a finomabb, részletgazdagabb 0,178 mm-es. A CaCO₃-PLA kompozitok esetében az ütőmunka a 20 m/m% CaCO₃-at tartalmazó anyag esetében $3,8 \pm 0,3 \text{ kJ m}^{-2}$ volt, az 50 m/m%-osnál $3,1 \pm 0,5 \text{ kJ m}^{-2}$. Összehasonlítva a natúr PLA-val, ezek az értékek szignifikánsan kisebbek, mivel itt $6,0 \pm 0,1 \text{ kJ m}^{-2}$ értéket kaptunk.

4.3) SEM kiértékelése

A törési felszínek vizsgálata fontos információkkal szolgált a 3D nyomtatott próbatetek belső szerkezetét illetően, demonstrálva az egyes technológiák jellemzőit. A mechanikai tesztek alapján látható, hogy az Y orientációban nyomtatott testek esetében nagyobb szilárdság érhető

el, mint a Z vagy X orientációban nyomtattak esetén. Az ABS M30 (FDM™) Y minták esetében kisebb hézagokat (0,3-0,4 mm) láthatunk a rétegek között 15X nagyítással, míg a Z



2. ábra: FDM™ ABS 0,178 mm-es rétegvastagsággal nyomtatott minták SEM képei a.) FDM™ nyomtatás (ABS M30, 0,178 mm): lemezes törési felszíne, 200X nagyítás. B.) Törési és ép), a fekete nyilak a keresztben fekvő rétegeket, oszlopokat jelölik. 60X nagyítás c.) Y orientációban nyomtatott próbatest térösi felszíne. A fehér körök a rétegek közötti hézagokat, a nyilak a jellegzetes lemezes törési felszínt jelölik. 15X nagyítás d.) Z orientációban nyomtatott próbatest térösi felszíne. A körök a rétegek közötti hézagot jelölik, a nyilak pedig az egymástól egyben elvált rétegeket.. 15X nagyítás . Forrás: Maróti et al 2019: Printing Orientation Defines Anisotropic Mechanical Properties in Additive Manufacturing of Upper Limb Prosthetics

orientációban ezek nagyobbak (0,65-0,85 mm). Ez a megfigyelés általánosan igaz minden FDM™ és FFF technológiával készült nyomtatásra, ide értve az ULTEM™ alapanyagot is. A 330 mikrométeres felbontással készült minták közötti rétegkapcsolatok kifejezettebbek, mint a 178 mikrométereseknél megfigyelt kapcsolatok (2. számú ábra). Az egyes rétegek 90°-ban el

vannak egymáshoz képest fordulva, mely a nagyobb stabilitást hivatott biztosítani. Az egyes rétegeket alkotó „oszlopok” felszínét 200 X nagyítással vizsgálva lemez törési felszínét figyelhetünk meg, illetve az „oszlopok” deformálódását, mely vélhetően az extrúderből történő kifolyást követő hűlés eredménye. Az FFF technológia esetén a natúr PLA törési felszíne teljes hasonlóságot mutat a FDM™ technológiával. Az egyes oszlopok jól elkülöníthetők egymástól. A CaCO₃-PLA kompozitoknál azonban jóval egységesebb, homogénebb struktúrát láthatunk. A PLA Modell esetében az oszlopok jobban kivevők, vélhetően a megváltozott reológiai paramétereknek köszönhetően, melyek a CaCO₃ koncentrációval vannak összefüggésben. A Gypsum minták esetében az oszlopos szerkezet eltűnik, helyette egy jóval porotikusabb felszín láthatunk. A pórusok mérete 30-50 mikrométeres nagyságrendbe esik. A kompozitok esetében a CaCO₃ szemcsék is kivevők. A szerkezet magyarázza az anyagok mechanikai viselkedését. A fotopolimeres minták jóval ridegebbnek bizonyultak, melyre üvegszerű törési mintázatuk magyarázat lehet. 60X nagyításnál jól kivehető, hogy a felszín szinte teljesen egységes, hézagmentes, homogén, ezt alátámasztják a nagyobb, 200X nagyítással készült felvételek is. Az egyes orientációk esetén számottevő eltérést nem tapasztaltunk. A poliamid minták esetében, a lézerrel történő összeolvasztás miatt a belső szerkezet X, Y és Z orientációban is megegyezik, mely összhangban van a mechanikai tesztek eredményével. Az egyes rétegek között nem látható hézag, azonban az anyagra általánosságban porotikus szerkezet jellemző, ez jól kivehető 60x nagyítással.

5.) Eredmények összefoglalása

Vizsgálatsorozatunk lehetővé tette az orvostechnológiai fejlesztésekben leggyakrabban használt additív gyártástechnológiai eljárások részletes és objektív jellemzést anyagtechnológiai szempontból, illetve fontos gyakorlati kérdések megválaszolására is lehetőségünk nyílt. A korábban, nemzetközi szinten publikált tanulmányok adatainak és saját eredményeink tükrében elmondható, hogy az FDM™, FFF, SLS és PolyJet™ technológiák külön-külön és kombináltan is alkalmasak orvosi eszközök, gyógyászati segédeszközök fejlesztésére, kis szériás gyártására. Az irodalmi adatokra alapozva kutatócsoportunk is megállapította az egyes nyomtatási eljárások orientációfüggését, kiterjesztve a vizsgálatokat statikus és dinamikus módszerekre is, illetve az egyes eljárások egymáshoz való viszonyítását is sikeresen elvégezte. A mechanikai tesztek kiegészítése pásztázó elektron mikroszkópos vizsgálatokkal csak részben valósult meg a nemzetközi szinten publikált tanulmányokban. CaCO₃ 3D nyomtatásra szánt kompozitok termoanalitikai vizsgálatát korábban egy kutatócsoport sem végezte el, ahogy a vizsgált anyagokat sem jellemezték gyakorlati felhasználás szempontjából (például: költséghatékonysági elemzés, gyárthatóság, pre-klinikai vizsgálatok), annak ellenére, hogy több publikáció is elérhető 3D nyomtatott felső végtagi protézisek, orthézisek fejlesztéséről, valamint fogorvosi alkalmazásokról egyaránt.

Kutatásunk eredményei alapján az alábbi főbb megállapításokat tehetjük az általunk vizsgált, orvosi eszközfejlesztésben használható, polimerekkel és kompozitokkal dolgozó additív gyártástechnológiai megoldásokról:

5.1) Gyakorlati felhasználhatóság:

- Az FDM™, FFF, SLS és PolyJet™ technológiák mindegyike sikeresen felhasználható az orvosi eszközfejlesztésben, köszönhetően a viszonylag széles alapanyag-

választéknek, az ebből fakadó széles spektrumú mechanikai, termikus és szerkezeti jellemzőknek.

- Vizsgálataink során nemzetközi szinten első alkalommal készítettünk komplex, átfogó orvosi eszközfejlesztésben érintett anyagtechnológiai vizsgálatot több additív gyártástechnológiai megoldást is bevonva, gyakorlati problémákon keresztül vezetve
- Vizsgálatunk során több új orvostechnológiai termék, segédeszköz született meg (Phoenix Smart Orthosis, fogorvosi fűrőfeltét).
- A vizsgált technológiák a kezdeti modellgyártásban, termék/ötlet vizualizációban, prototípus-gyártásban és kis szériás gyártásban egyaránt használhatók. Az FFF technológia elsősorban a modellezésben és a korai fázisú prototípus-gyártásban előnyös, FDM™ technológiával ipari alapanyagokat használva (pl.: ULTEM™) kis szériás gyártás is megvalósítható. Az SLS előnyei a funkcionális prototípus-gyártásban és kis szériás gyártásban mutatkoznak meg elsősorban, míg a PolyJet™ a nagyon részletes, finom struktúrák kialakításában előnyös.
- Az elkészített és gyakorlatban készített eszközök mindegyike potenciálisan használható az egészségügyi felsőoktatásban vagy a klinikai gyakorlatban. A megkezdett fejlesztések klinikai tesztelése megkezdődhet a közeljövőben, a megfelelő etikai engedélyek birtokában, hiszen gyakorlati kipróbálásuk sikeresen megtörtént.

5.2) Anyagtechnológiai és gyártástechnológiai jellemzők:

- Szálhúzásos (FDM™ és FFF) technológiák esetén mind a statikus, mind a dinamikus paraméterek esetén kedvezőbb az X és Y orientáció alkalmazása, ez általános megállapítás minden orvosi eszköz és segédeszköz fejlesztése során. Egyes alkatrészek, modellek, melyek nyomtatása csak Z orientációban tud megtörténni és ipari technológiák használatát igényelhetik (pl.: SLS vagy FDM™ ULTEM™ alapanyaggal).

- Kutatócsoportunk elsőként tesztelte mechanikai és termoanalitikai szempontból a 3D nyomtatásban használható PLA-CaCO₃ kompozitokat (PLA Modell, PLA Gypsum).
- A nagyobb rétegfelbontás erősebb belső struktúrát eredményez, ezáltal mechanikailag stabilabb munkadarabot kapunk, hatékonyabb gyártási folyamatok mellett (idő, költséghatékonyság), mely a protézisfejlesztésben és gyártásban egyaránt fontos szempont.
- Adalékanyagok – esetünkben CaCO₃ – hozzáadása a thermoplasztikus polimer bázisanyaghoz nagyban befolyásolja a statikus és dinamikus mechanikai paramétereket. A törésrögzítések esetén ez kisebb rugalmasságot, megnyúlást jelent, ezáltal potenciálisan hatékonyak lehetnek a felső végtagi törések fixálásában, és páciens-barát felhasználásában.
- A termikus analízis eredményei rávilágítottak, hogy a vizsgált PLA-CaCO₃ kompozitok potenciálisan alkalmazhatók törésrögzítések előállítására, illetve a HDT PLA kifejezetten alkalmas hősterilizációs eljárásokkal készült eszközök fejlesztésére. A strukturális vizsgálatok is ezt támasztották alá.
- Elmondható, hogy a Shore D keménység, mint statikus paraméter, a nyomtatási orientációtól független.
- A költséghatékonysági elemzések a törésrögzítések és a fogorvosi fűrőfeltétek esetében rávilágítottak, hogy a technológia viszonylag rövid időn belül alkalmazható lehet a napi szintű klinikai tevékenységben.
- Komplex eszközök (például: végtagprotézisek) előállítása során több eltérő technológia és/vagy nyomtatási paraméter együttes alkalmazása lehet javasolt, az egyes alkatrészek mechanikai igénybevételének és a funkcionalitásnak figyelembevételével.

6.) Saját közlemények, konferenciárészvételek listája:

6.1) A dolgozat alapjául szolgáló közlemények listája

- 1.) P. Maróti, P. Varga, A. Ferencz, Z. Ujfalusi, M. Nyitrai, D. Lőrinczy, Testing of innovative materials for medical additive manufacturing by DTA, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2019;136:2041-48.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7839-x>
IF: 2,209
- 2.) P. Maroti, P. Varga, H. Abraham, G. Falk, T. Zsebe, Z. Meiszterics, S. Mano, Z. Csernatony, S. Rendeki, M. Nyitrai, Printing orientation defines anisotropic mechanical properties in additive manufacturing of upper limb prosthetics, *Materials Research Express* (2018)
DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf5a9>
IF: 1,449
- 3.) J. Szalma, B.V. Lovász, E. Lempel, P. Maróti, Three-Dimensionally Printed Individual Drill Sleeve for Depth-Controlled Sections Third Molar Surgery, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* (2018)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joms.2018.11.028>
IF: 1,779
- 4.) P. Varga, D. Lorinczy, L. Toth, A. Pentek, M. Nyitrai, P. Maroti, Novel PLA-CaCO₃ composites in additive manufacturing of upper limb casts and orthotics—A feasibility study, *Materials Research Express* 6(4) (2019) 045317

DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafdbc>

IF: 1,448

6.2) A dolgozat alapjául nem szolgáló saját közlemények és konferenciák:

6.2.1) Publikációk, posztterek:

1.) Horváth Orsolya, Maróti Péter

3D Nyomtatott fegyverek – Vélt vagy valós veszélyek?

PÉCSI HATÁRŐR TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK 20. p. 73 (2018)

2.) Henter I, Figler M, Maróti P, Berényi K

A praxisközösségi működés tapasztalatai a dietetikus szemszögéből

NÉPEGÉSZSÉGÜGY 95 : 1 pp. 47-51. , 5 p. (2017)

3.) Keresztes Dóra, Woth Gábor, Nagy Bálint János, Farkas József, Németh Zsuzsanna,

Maróti Péter, Rendeki Máttyás, Rendeki Szilárd: Kárhelyszíni elsősegélynyújtás - a

disaster medic képzés első tapasztalatai tűzoltók körében: VédelemTudomány online folyóirat II/1 2017.03

4.) An International Association for Medical Education (AMEE) Conference 2016,

Barcelona, Spain, - poster presentation: Adam Tibor Schlegl MD, Peter Varga MD,

Peter Maroti MD, Ian O’Sullivan MD, Csaba Vermes MD, Peter Than MD: Patient specific 3D printed hip models for easier understanding the total hip arthroplasty in

developmental dysplasia of the hip

5.) An International Association for Medical Education (AMEE) Conference 2015,
Glasgow -e poszter: Peter Maroti, Adam Tibor Schlegl MD, Peter Varga, Szilard
Rendeki MD: Multidisciplinary simulations to improve teamwork and medical skills
at the same time – e-poster presentation

6.) 3rd International Interdisciplinary 3D Conference: The Role of Additive
Manufacturing in Upper Limb Prosthetic Development V. Potári, A. Péntek, P. Varga,
M. Bene, D. Berki, Á. Árvai, P. Maróti, M. Nyitrai

6.2.2) Konferenciák:

1.) 1st International Interdisciplinary 3D Conference - alapító és főszervező, workshop
előadó – 2015

2.) 2nd International Interdisciplinary 3D Conference - főszervező, ISBN 978-963-429-
066-7 – 2016

3.) 3rd International Interdisciplinary 3D Conference - szervező ISBN 978-963-429-165-
7 – 2017

4.) 2nd International Interdisciplinary 3D Conference: The mechanical and structural
effects of printing orientation in 3D printed upper limb prosthetics: Péter Maróti ,János
Móczár, Péter Varga, Zoltán Meiszterics,Tamás Zsebe,Hajnalka Ábrahám, Miklós
Nyitrai

- 5.) 2nd International Interdisciplinary 3D Conference: Anastomosis Quality Analysis
Using 3D Technologies: B Gasz, P Varga and P Maróti
- 6.) PTE Grastyán Endre Szakkollégium VII. International and XIII. National
Interdisciplinary Conference – 2015- Maróti Péter, Schlégl Ádám Tibor, Varga Péter:
A simulation based method to improve medical skills in emergency situations -
legjobb előadás díja
- 7.) PTE Grastyán Endre Szakkollégium VII. International and XIII. National
Interdisciplinary Conference – 2015 - Peter Maroti, Szilard Rendeki: A possible
reaction to CBRN threats, involving the Operational Medicine Concept
- 8.) NATO RWS 267 Advanced Medical Training Workshop, 2016, Romania, Bukarest -
Advanced Medical Technologies of Training" lecutre, Szilard Rendeki MD, Peter
Varga MD, Peter Maroti MD, Brief Introduction to Simulation Education in
Operational Medicine
- 9.) An International Association for Medical Education (AMEE) Conference 2016,
Barcelona, Spain, Patil Teaching In Innovation Award előadás - Peter Maroti MD,
Peter Varga MD, Miklos Nyitrai MD, Adam Tibor Schlegl MD, Robert Pilisi, Szilard
Rendeki MD: 3D Printing in Cost Effective Simulation Education – Intraosseus
Trainer – lecture