

Elektro-szálképzéssel előállított nanoszálak kompozitipari alkalmazásai

Molnár Kolos PhD hallgató

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.
molnar@pt.bme.hu

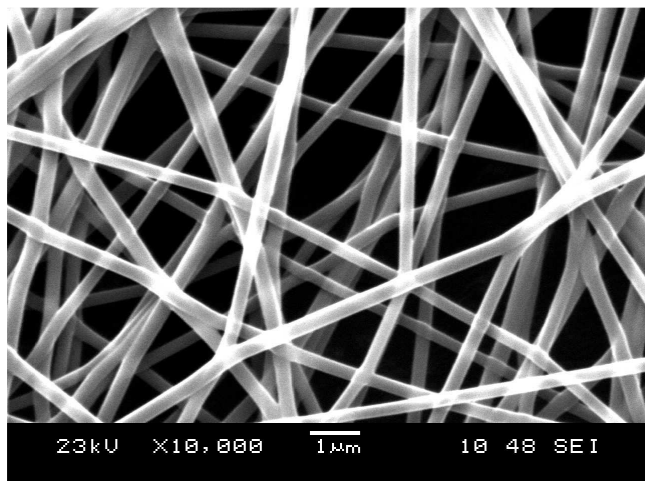
1. Bevezetés

Az elektro-szálképzés (elektrosztatikus szálképzés, electrospinning) és nanoszálás termékei alapvetően a nanotechnológia tudományterületéhez tartoznak. Nanotechnológia bármilyen olyan technológiai folyamat, amit a nano mérettartományban végeznek és aminek a valós életben létezik alkalmazása [1]. Ez a definíció olyanira igaz, hogy ma már a mérnökök gyakran az anyagok nanoszerkezetét is tudatosan tervezik meg (nanocső erősítésű kompozitok [2], nanokristályos anyagok [3] stb.) és ezáltal a nanoanyagok már nemcsak különleges alkalmazási területeken jelennek meg, hanem egyre több hétköznapi használati tárgyban (autóipar, sporteszközök, stb.) is egyre nagyobb teret nyernek.

A nanoszálak előállítására számos módszert fejlesztettek ki, mint például lézeres szuperszónikus szálképzés, „sziget a tengerben” típusú konjugált ömledékes szálképzés, ömledékfűvás stb. de a gyakorlatban leginkább az elektro-szálképzés terjedt el.

A legelső szabadalom [4], amit az elektro-szálképzés legelső mai formájában való megjelenésének tekintenek 1934-ben jelent meg, a korszerű vizsgálati módszerek és a potenciális felhasználási területek hiánya miatt azonban az eljárás csak az elmúlt két évtizedben nyert érdeklődést szélesebb körben.

Az eljárással kerámia és polimer prekursor szálak állíthatók elő előre tervezhető méretben 1 nm-től egészen a néhány mikrométeres átmérőig [5]. A termék alakját tekintve rendszerint kétdimenziós szövetek, egyfajta szálfátyol (a műanyagiparban elterjedt szóhasználat: „szálpaplan”) szerkezet (1. ábra), de módosított berendezések segítségével előállíthatók egyéb termékek, például szálkötegek, fonalak, térbeli szerkezetek is.



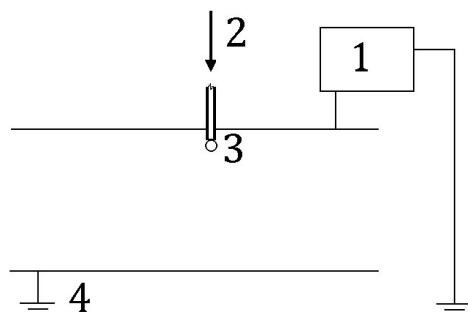
1. ábra. Nanoszálás szövetek elektronmikroszkópi képe

Az összefüggő szálpaplan szerkezet nem jelent szilikózis veszélyt és rákkeltő hatása sem ismeretes, ellenében egyéb nanorészecskékkel (pl. szén nanocsövek, azbeszt) [6], így kiválóan alkalmazhatók a szűrőtechnikában, gyógyászati eszközökben, szenzorok anyagaként. A nanoszálak nagy felület/tömeg arányuk miatt is különlegesnek mondhatók, és potenciálisan alkalmazhatók lehetnek a kompozitiparban is.

2. Az elektro-szálképzés működési elve

Az elektro-szálképzési eljárásnál a legjelentősebb eltérés a hagyományos eljárásokhoz képest, hogy a folyadék állapotban kialakult filamentek nyújtására nem mechanikai, hanem elektrosztatikus erőket használnak fel. Az elektro-szálképzés talán legnagyobb előnye, hogy a szálak képződése és a szálakból létrejövő szerkezet kialakulása (terítékképzés) időben és térben nem választható el egymástól, éppen úgy, mint ahogyan a szálak közötti kötésponatok kialakulása sem, így lényegében egyetlen lépésben kialakul a végtermék.

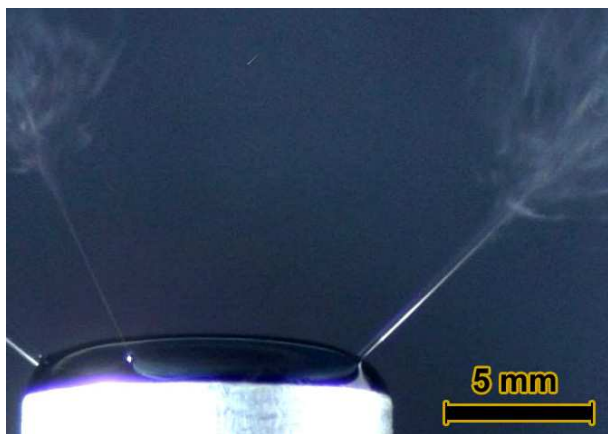
A szálképzésre szánt alapanyag, rendszerint elektromosan jól vezető polimer oldat, nagyfeszültségű elektródán helyezkedik el (2. ábra, 3), a végtermék összegyűjtésére általában földelt kollektort, más néven szálgyűjtőt alkalmaznak (2. ábra, 4). A potenciálkülönbséget nagyfeszültségű tápegység (2. ábra, 1) hozza létre.



2. ábra. Elektrosztatikus szálképzés vázlata. 1: nagyfeszültségű tápegység, 2: oldat vagy ömledék bevezetése (opcionális), 3: szálképzésre szánt folyadékcsepp a szálképző fejen, 4: szálgyűjtő (földelt)

Az elektrosztatikus erőterben fellépő elektrosztatikus erők igen könnyen kölcsönhatásba tudnak lépni elektromosan vezető folyadékokkal. Ennek hatására a folyadékcsepp feszíne kúp alakot vesz fel, amit – Taylornak a folyadékfelszín matematikai leírásában elért eredményei [7] iránti tiszteletből – gyakran Taylor-kúpnek neveznek. Ennek a kúpnek a csúcsából egy, vagy több vékony folyadéksugár lép ki, ami az elektromos töltéseket magával szállítja. A folyadékoszlop az elektrosztatikus erők hatására tovább vékonyodik, miközben halad a szálgyűjtő felé. A

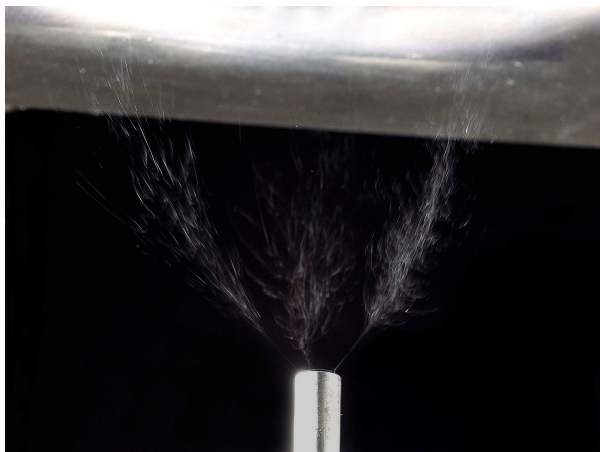
3. ábra a csepp felszínén kialakuló Taylor-kúpokat és a vékonyodó sugárnyalábot mutatja be.



3. ábra. A polimer oldat felszínén kialakuló Taylor-kúpok

A szálak felszínére vándorló töltések miatt a folyadéksugár különböző hajlító és ostorozó mozgások révén instabilitásokat szenved, aminek eredményeképpen a párhuzamosan képződő szálak összecsavarodnak, átfonják egymást, szabálytalan szerkezetet hozva létre. A lejátszódó folyamat igen összetett, számos erő és tenzorikus feszültség játszik szerepet benne. Az erő és feszültség egyensúly ugyan felírható, azonban megoldása még a legegyszerűbb esetekben sem egyszerű [8].

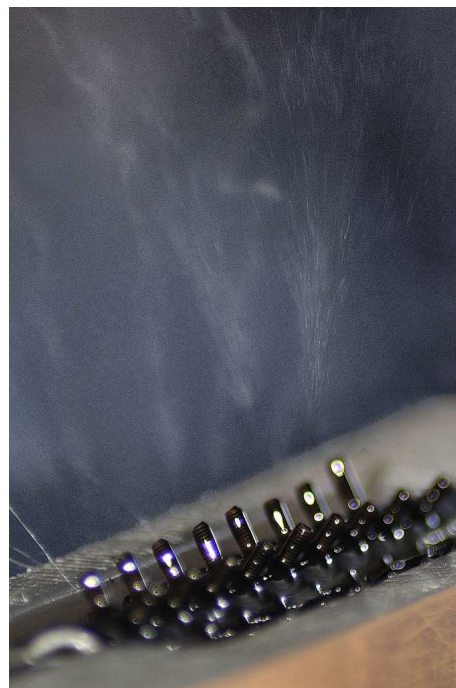
Általánosságban elmondható, hogy a folyadéksugarat a saját felületi feszültsége stabilizálja, míg az elektrosztatikus erők a nyújtásért felelősek. A kettő hányadosa az ún. hasadási index, amit Rayleigh definiált még 1882-ben [9]. Amennyiben a felületi feszültség dominál, a folyadéksugár nem tördelődik, hosszú szálak alakulnak ki. A nyújtó erők (elektrosztatikus taszítóerők, gravitációs erő stb.) pedig a folyadék szakadozását okozzák és szálak helyett cseppek alakulnak ki. Ha a sugár szálak formában szilárdul meg, elektro-szálképzésről, ha pedig csepp vagy film formában, akkor elektroporlasztásról beszélünk. Az oldószer folyamatosan párolog a folyadéksugárból és a töltések is a levegő inoizációja révén távoznak, így a szálgyűjtő elektródára rendszerint már megszilárdult formában érkezik az anyag. A 4. ábra egy elektro-szálképző berendezés szálképző terét mutatja.



4. ábra. Nanoszálak előállítás elektro-szálképző berendezéssel

Érdeemes megfigyelni, hogy a 4. ábrán bemutatott berendezés függőleges elrendezésű és a szálképzés a gravitációs térrel szemben történik. A kialakuló folyadéksugarak átfonják egymást, a szálgyűjtő elektródán pedig kiválóan látszik a fehér késztermék is (felül).

Ma már lehetőség van arra is, hogy nanoszálal anyagokat nagyobb volumenben, szabványos textilipari szélességekben állítsunk elő, amire számos eljárást dolgoztak ki. Az egyik ilyen mutatja be az 5. ábra, ami Libereci Műszaki Egyetem fejlesztése és NanoSpider néven került kereskedelmi forgalomba [10].



5. ábra. Szálképzés NanoSpider elektro-szálképző berendezéssel

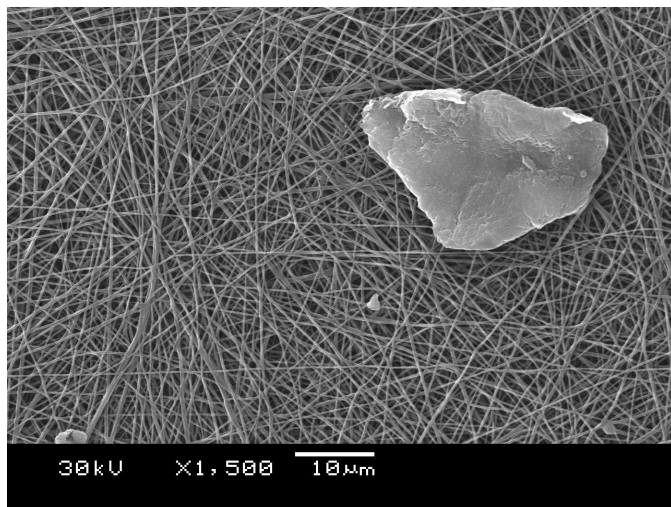
A NanoSpider egy olyan módosított eljárás, amely-nél a csepp szerepét egy forgó elem felszínén létrehozott folyadékfilm veszi át. A forgó elem (az 5. ábra alsó részén) részben egy tartályba merül, ahonnan lényegében maga viszi fel az oldatot a saját felszínére. A forgó rész geometriája legegyszerűbb esetben henger, de ez módosítható, például tűskék elhelyezésével is (lásd az ábrán) a nagyobb termelékenység érdekében.

3. A nanoszálal anyagok alkalmazási területei

A szabálytalan nanoszövetékek jelenlegi elsődleges felhasználását a **szűrés-technika** jelenti. A kereskedelmi forgalomban kapható anyagokat előszeretettel használják fel ipari szűrőkben, levegő- és víztisztításban. Ezek a szűrők ma már kereskedelmi forgalomban is kaphatók (NanoCeram®). Egy másik típusnál (Disruptor™) a nanoszálak 33 m/m% tartalmaznak aktív szenet, így a szűrő nemcsak szubmikronos részecskéket, hanem vegyi anyagokat is képes közvetlenül kiszűrni [11]. A nanoszálal szövetek (pl. PS) ioncserélőként is működhet [12]. A hagyományos granuláris rendszerekhez képest lényegesen gyorsabb kinetikával rendelkeznek.

A nanoszálak közötti nano- és mikropórusokon a legkisebb porszemek éppúgy nem férnek át (6. ábra), mint a baktériumok és egyéb kórokozók. A baktériu-

mokat sem eresztik át – amelyek nagyjából összemérhetők egy porszem méretével –, ellenben a bőrfelületet hagyják lélegezni. Az anyag ilyen értelemben biológiai szűrő is, ami előre vetíti az orvostechikai alkalmazásokat is: alkalmazhatók mechanikai és égési sérülések gyógyításában [13-14].



6. ábra. Nanoszálak szövedék és egy kiszűrt porszem

Az **orvostechikai alkalmazások** három csoportba sorolhatók: szintetikus protézisek, szabályozott gyógyszerleadású rendszerek és szervátültetések [15]. Szintetikus protézisek esetén elsősorban érprotézisekre kell gondolni. Elképzelhető, hogy a jövőben a ma használatos PET és PTFE alapanyagú, körkötéssel, körszövessel vagy habosítással előállított érprotézisek mellett elterjednek az elektro-szálképzéssel előállított protézisek is. Különböző vitaminok [5] és gyógyszerek [16] a nanométeres nagyságrendbe eső pórusokban nagy mennyiségben megköthetők. Elképzelhető, hogy magában a szál alapanyagában van a hatóanyag, és az a szálak oldódásával kerül a véráramba. A szerkezet kedvezően nagy felület/térfogat aránya a hatóanyagok gyors felszívódását teszi lehetővé. A finom pórusokban a sejtek is könnyen megtapadnak [17-18], így akár idegsebészeti alkalmazásokban is elképzelhető nanoszálak alapú tömlők [19] alkalmazása.

A nanoszálak anyagok **egyéb felhasználása** ezeken kívül is igen széles területet ölel fel: nanoszálak nap-elemek, kondenzátorok, akkumulátorok, szenzorok, épületszerkezeti akusztikai anyagok, de ezek az iparban jellemzően még nem jelentek meg.

4. Lehetséges kompozitipari alkalmazások

Az elektrosztatikus szálképzéssel kapcsolatosan előállított kompozitok lényegében három csoportba sorolhatók: 1. nanorészecskékkel erősített nanoszálak, 2. díszített nanoszálak (olyan nanoszálak, melyek felületéhez nanorészecskéket kötnék), valamint 3. nanoszálakkal és szálaplanokkal erősített kompozitok [20].

4.1. Nanorészecskékkel erősített nanoszálak

Mivel a szén nanocsöveknek különleges tulajdonságai vannak (kimagaslóan nagy szilárdságuk és moduluszúak, kis sűrűségűek, jó hő és elektromos vezetők), ezért szívesen használják ezeket kompozitok

erősítőanyagaként. Mivel szilárdságuk két nagyságrenddel is magasabb lehet, mint egyes más erősítő szá-laké, ezért ezek használatával elméletileg már kis térfogatarányban is jelentős szilárdságnövekedés érhető el [1]. Mivel a szén nanocsövek átmérője egy-két nagyságrenddel kisebb a nanoszálak átmérőjénél, ezért nanoszálak belsejébe helyezhetők el. Az ilyen nanoszálak tehát önmagukban is kompozitoknak tekinthetők és hibrid kompozitok erősítőanyagává válhatnak. A szén nanocsöveket a polimer oldatba keverik. A jó eloszlítás érdekében gyakran alkalmaznak ultrahangos, és egyéb nagy nyíró igénybevételeket előidéző mechanikus keverőket [21]. A jól diszpergált nanocsövek szál irányban orientálódnak és egyes esetekben a szál molekuláinak orientációját is kedvezően befolyásolják. A szén nanocsövek mellett egyéb nanorészecskék is használatosak: korom, hántolt grafit, montmorillonit stb. [20].

4.2. Díszített nanoszálak

A harmadik csoportot az exokompozitok alkotják, amiket gyakran díszített szá-laknak is hívnak. Ezek elsődleges szerepe gyógyszeradagoló készülékek-nél van, mivel igen gyors hatóanyag-kioldódást tesznek lehetővé. A szálak felületére úgy viszik fel a nanorészecskéket, hogy a szálképzést „poros” környezetben végzik, vagy elektroporlasztással kombinálják a szálképzési el-járást, de a merítés, mint nedves eljárás is megjelenik [20].

Hou és Reneker [22] CVD eljárással nanocsöveket in situ hoztak létre szén nanoszálak felszínén. Ezzel lényegében áthidalták a szén nanocsövek diszpergálásának problémáját, mivel így a szén nanocsövek képtelenek nagyobb agglomerátumokká összeállni.

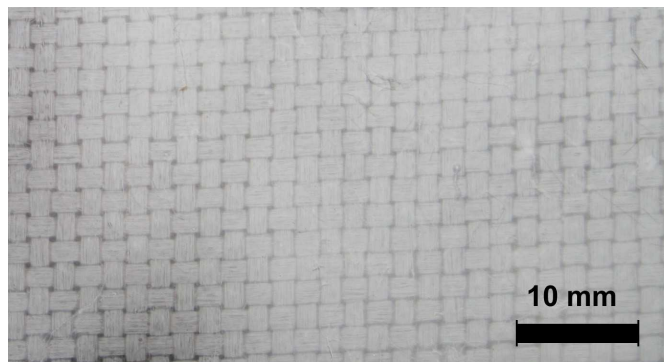
4.3. Nanoszálakkal és szálaplanokkal erősített kompozitok

Nanoszálakkal erősített kompozitokról akkor beszélünk, ha a nanoszálakat befoglaló mátrixba ágyazzák. Liu és társai [23], illetve Sihm és társai [24] kimutatták, hogy üvegszál erősítésű poliészter gyanta kompozitokba a rétegek közé laminált egy-egy vékony réteg nanoszálak szálaplan nem növeli meg a kompozit lap töme-gét számottevően, viszont a delaminációs hajlamot képes szignifikánsan csökkenteni. A nanoszálak és nano-pórusok kiválóan gátolják a repedések terjedését [25] is. A termoplasztikus nanoszálak szilárdsága általában egy nagyságrenddel kisebb, mint a mikroszálak erősítő-anyagoké, így ezekben a konstrukciókban a nanoszálak inkább a repedések terjedésének meggátolását szolgál-ják, semmint erősítenek. A rossz nedvesítés hatására kialakuló kedvezőtlen beágyazás miatt azonban az is előfordulhat, hogy a nanoszálak szerkezet rontja a me-chanikai tulajdonságokat [26].

Amennyiben a szálak átmérőjét további két nagy-ságrenddel tudjuk csökkenteni, vagyis ha nanoszálakat állítunk elő a húzószilárdság és modulusz elméletileg többszörösére növekszik. További előny, hogy minél ki-sebb a szál átmérője, annál nagyobb a molekulaláncok szálon belüli orientációja az elektrosztatikusan előállí-tott szál irányának megfelelően [27]. Egy makro-szinten rövidnek tekinthető, néhány mikrométeres nanoszál *hossz/átmérő* alaktényezője a 10^3 nagyságrendbe esik, így elméletileg rosszabb határfelületi adhézió esetén is megfelelő tapadás érhető el a szálas erősítőanyag és a mátrix között.

5. Nanoszálak kompozitok kutatása a BME Polimertechnika Tanszéken

A BME Polimertechnika Tanszékén egyik kutatásunk [28] célja, hogy kimutassuk a nanoszálak kompozit lapok rétegek közötti tulajdonságaira gyakorolt hatását. Unidirekcionális szénszálak kelmét és vászonkötésű szövetet vontunk be PAN nanoszálakkal (7. ábra) teljes felületén NanoSpider szálképző segítségével, néhány mikrométeres vastagságban.



7. ábra. Nanoszálakkal bevont szénszálak szövet képe [28]

A nanoszálak rendezetlen képződési és terítékképzési mechanizmusuknak megfelelően előfordulhat az is, hogy a nanoszálak a mikroszálak erősítőanyag szálait körülölelik (8. ábra), ami azért előnyös, mert így a szénszálakat mintegy behorgonyozzák a mátrix anyagba.



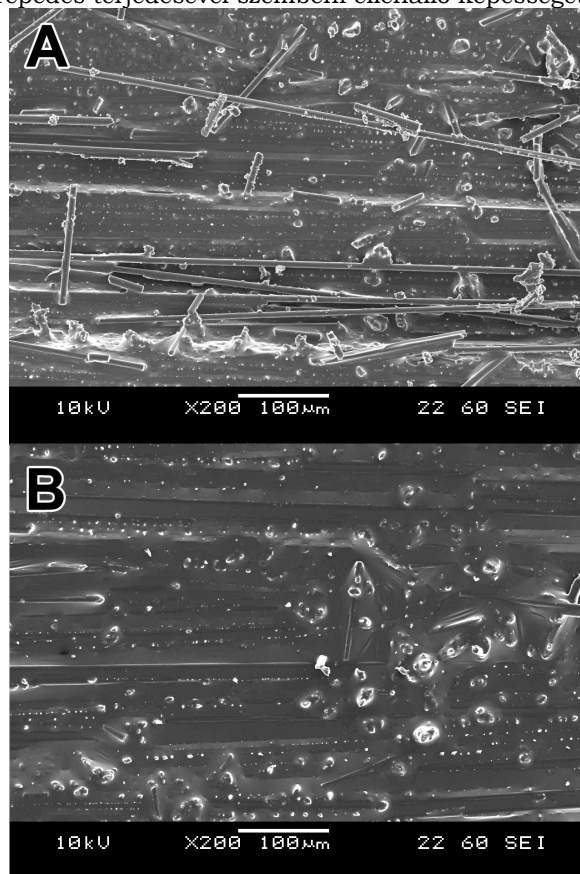
8. ábra. Szénszálak és PAN nanoszálak pásztázó elektronmikroszkópi képe [28]

A kompozit lapokat kézi laminálással állítottuk elő és ezt követően vákuumpréssel próbáltuk meg biztosítani, hogy a gyanta a nanopórusokba is bejusson.

Az eredmények a rétegek közötti nyírószilárdság enyhe, de nem szignifikáns javulását mutatták a referencia anyaghoz képest, ugyanakkor érdemes megfigyelni, hogy a nanoszálakkal társított és azoktól mentes minták töretfelülete eltér egymástól (9. ábra).

A kompozit mintákat dinamikus behatással szemben is vizsgáltuk a lapra merőleges irányban (ejtődárdás vizsgálat). A nanoszálak minta perforációs energiája mintegy 40%-os, szignifikáns növekedést mutatott a referencia mintához képest. A nanoszálak tehát po-

tenciálisan javíthatják a szál-mátrix közötti adhéziót és a repedés terjedésével szembeni ellenálló képességet.



9. ábra: Rétegek közötti nyíróvizsgálati próbatestek elektronmikroszkópi képe. A: Hagyományos szénszál/epoxi kompozit; B: PAN nanoszálakkal társított szénszál/epoxi kompozit [28]

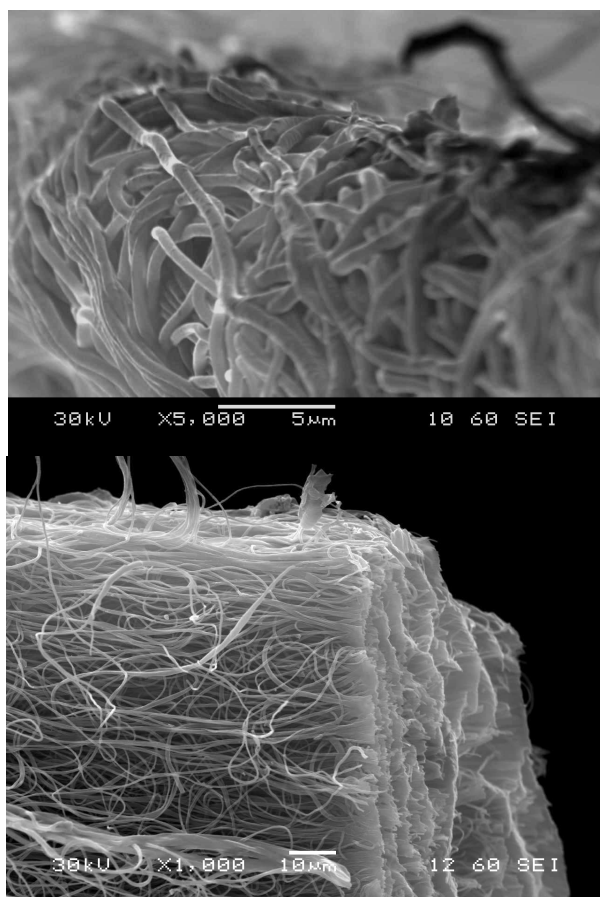
Igen fontos probléma, hogy az elemi nanoszálak mechanikai tulajdonságait csak bonyolult eljárásokkal, gyakran költséges berendezésekkel lehet meghatározni (atomerő mikroszkóp, mikromanipulátorok stb.). A BME Polimertechnika Tanszékén kifejlesztett szálköteg modellezési eljárás [29] egy lehetséges alternatívát jelenthet, mivel segítségével becsülni lehet az elemi nanoszálak főbb mechanikai tulajdonságait. Ezen felül a hagyományos szakítóvizsgálatokon keresztül a teljes tönkremeneteli folyamatot sikerült mikro-szinten is feltárni. Modellezési eredményeink azt mutatják, hogy az elemi nanoszálak húzószilárdsága akár 50%-kal is meghaladhatja a tömbi anyagét.

Hőre keményedő rendszerekben a termoplasztikus nanoszálak önmagukban nem használhatók valódi erősítőanyagként, hiszen szilárdságuk alig haladja meg a mátrix szilárdságát, a repedésterjedést azonban képesek gátolni. Talán éppen ezért merült fel az ötlet számos kutatóban, hogy a klasszikus kompozit erősítőanyagokból nanoszálakat kíséreljenek meg előállítani.

A hagyományos szénszálgyártás során leggyakrabban poliakrilonitril (PAN) vagy mezofázisú kátrány alapú prekursorzt használnak. Az előbbi esetben a szálakat oldatból, az utóbbi esetben olvadékból állítják elő. Ezt követi a szálak stabilizálása, majd karbonizálása és grafitizálása. A szálakat ezután felületkezelik, majd a szál-mátrix adhézióját javító kapcsolószerekkel vonják be [30]. Az elektrosztatikus szálképzéssel PAN pre-

kurzor előállítása a gyakoribb, de van példa a mezofázisú szurok ömledék vagy oldat használatára is [31]. PAN nanoszálak, mint prekursorok előállítására van példa a szakirodalomban [32], éppen úgy, mint annak karbonizálására is [33-35], ismereteink azonban koránt sem teljesek. A létrehozott szerkezetet pedig általában csak szakaszos üzemmódban tudják előállítani.

A BME Polimertechnika Tanszékén kifejlesztett eljárással folytonos üzemben állíthatók elő nanoszálak szálkötegek és fonalak. Az eljárás termelékenysége a labor körülményeknek megfelelően jelenleg igen csekély, de a technológia maga ígéretes. Sikeresen állítottunk elő nanoszálak fonalat poliakrilnitril alapanyagból. Egy ilyen minta elektronmikroszkópi képeit mutatja a 10. ábra.



10. ábra. Poliakrilnitril nanoszálak fonal elektronmikroszkópi képei

A fejlesztés alatt álló roving illetve fonal termék lehetőségét ad arra, hogy a jövőben ilyen irányú kutatásokat is végezzünk és szén nanoszálakat állítsunk elő. A berendezés paramétereinek beállításával széles tartományban változtatható a nanoszálak átlagos átmérője, a szálak szálkötegen belüli orientációja és az előállított fonal lineáris sűrűsége is. Eddigi tapasztalatainkat részletesebben a közeljövőben tervezzük publikálni.

Köszönetnyilvánítás

A munka az Országos Kutatási Alapprogram (OTKA K68438) és a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal (TéT CZ-07/2009) támogatásával készült. Szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell

kidolgozása a Műegyetemen” c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÚMFT TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

A szerző ezúton is köszönetet mond a Libereci Műszaki Egyetem Nemszött Textiliák Tanszéke munkatársainak, különös tekintettel Eva Košťákovának és Jiří Chvojkának a munka megvalósulásához nélkülözhetetlen segítségükért.

Felhasznált irodalom

1. Bhushan B.: Springer Handbook of Nanotechnology. Springer-Verlag, Berlin (2004).
2. Moniruzzaman M., Winey K.I.: Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39, 5194-5205 (2006).
3. Bagchi V., Bandyopadhyay D.: In situ generation of palladium oxide nano-crystals. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 1259-1262 (2009).
4. Formhals A.: Process and apparatus for preparing artificial threads. US patent 1975504 (1934).
5. Tripatanasuwan S., Zhong Z., Reneker D.H.: Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of Poly(ethyleneoxide) aqueous solution. *Polymer*, 48, 5742-5746 (2007).
6. Rutledge G. C., Fridrikh S.V.: Formation of fibers by electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59, 1384-1391 (2007).
7. Taylor G.: Electrically Driven Jets. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 313, 453-475 (1969).
8. Reneker D.H., Yarin A.L.: Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49, 2387-2425 (2008).
9. Rayleigh L.: On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine*, 14, 182-184 (1882).
10. Elmarco s.r.o. honlapja: <http://www.elmarco.cz/> (2010.12.20.)
11. Rodney K.: Four commercial applications for electroadsorptive filter media in water filtration. *Nanofibers For the 3rd Millenium - Nano for Life™ Conference Proceedings*, 168-171 (2009).
12. Jaromir M., Milan B.J., Luděk J.: Cation and anion exchangers from nanofibrous polystyrene for fast water treatment, *Nanofibers For the 3rd Millennium - Nano for Life™ Conference Proceedings*, 177-182 (2009).
13. Ishii D., Lee W. K., Kasuya K. I., Iwata T.: Fine structure and enzymatic degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and stereocomplexed poly(lactide) nanofibers. *Journal of Biotechnology*, 132, 318-324 (2007).
14. Kenawy E.R., Bowlin G.L., Mansfield K, Layman J., Simpson D.G., Sanders E.H.: Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic) and a blend. *Journal of Controlled Release*, 81, 57-64 (2002).
15. Schek M.R., Wilke N.E., Hollister J.S., Krebsbach H.P.: Combined use of designed scaffolds and adenoviral gene therapy for skeletal tissue engineering. *Biomaterials*, 27, 1160-1166 (2006).
16. Chunder A., Sarkar S., Yu Y., Zhai L.: Fabrication of ultrathin polyelectrolyte fibers and their controlled release properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58, 172-179 (2007).
17. Xu Y. C., Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S.: Aligned biodegradable nanofibrous structure - a potential scaffold for blood vessel engineering. *Biomaterials*, 25, 877-886 (2004).
18. Khanam N., Mikoryak C., Draper R.K., Balkus K.J.: Electrospun linear polyethyleneimine scaffolds for cell growth. *Acta Biomaterialia*, 3, 1050-1059 (2007).
19. Bini T.B., Gao S, Tan T.C., Wang S., Lim A., Hai L.B., Ramakrishna S.: Electrospun poly(L-lactide-co-glycolide)

- biodegradable polymer nanofibre tubes for peripheral nerve regeneration. *Nanotechnology*, 15, 1459-1464 (2004).
20. Andraday A. L.: Science and technology of polymer nanofibers. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2008).
 21. Kostakova E, Meszaros L, Gregr J.: Composite nanofibers produced by modified needleless electrospinning. *Materials Letters*, 63, 2419-2422 (2009).
 22. Hou H.Q., Reneker D.H.: Carbon nanotubes on carbon nanofibers: a novel structure based on electrospun polymer nanofibers. *Advanced Materials*, 16, 69-73 (2004).
 23. Liu L., Huang Z.-M. He C.L. Han X.J.: Mechanical performance of laminated composites incorporated with nanofibrous membranes. *Materials Science and Engineering: A*, 435-436, 309-317 (2006).
 24. Sihm S., Kim R.Y., Huh W. Lee K.-H., Roy A.K.: Improvement of damage resistance in laminated composites with electrospun nano-interlayers. *Composites Science and Technology*, 68, 673-683 (2008).
 25. Tian M., Gao Y., Liu Y., Liao Y., Xu R., Hedin N.E., Fong H.: Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun Nylon 6 nanocomposite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals. *Polymer*, 48, 2720-2728 (2007).
 26. Kelkar A.D., Mohan R., Bolick R., Shendokar S.: Effect of nanoparticles and nanofibers on Mode I fracture toughness of fiber glass reinforced polymeric matrix composites. *Materials Science and Engineering B*. 168, 85-89 (2010).
 27. Kim C., Cho Y.J., Yun W.Y., Ngoc B.T.N., Yang K.S., Chang D.R., Lee J.W., Kojima M., Kimd Y.A., Endo M.: Fabrications and structural characterization of ultra-fine carbon fibres by electrospinning of polymer blends. *Solid State Communications*, 142, 20-23 (2007).
 28. Molnár K., Košťáková E., Vas L.M.: Preparation of Composites Reinforced with 'In Situ' Electrospun Fibres. 14th European Conference on Composite Materials ECCM-14. Budapest, p7 (2010).
 29. Vas LM, Tamás P. Modelling Size Effects of Fibrous Materials Using Fibre-Bundle-Cells. 14th European Conference on Composite Materials ECCM-14. Budapest, p11 (2010).
 30. Fitzer E., Heine M.: Carbon fibre manufacture and surface treatment. In: Bunsell A.R.: Fibre reinforcements for composite materials. Elsevier, Amsterdam/Oxford/New York/Tokyo, 73-148 (1988).
 31. Park S.H., Kim C., Jeong Y.I., Lim D.Y., Lee Y.E., Yang K.S.: Activation behaviors of isotropic pitch-based carbon fibers from electrospinning and meltspinning. *Synthetic Metals*, 146, 207-212 (2004).
 32. Gu S.Y., Ren J., Vancso G.J.: Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers. *European Polymer Journal*, 41, 2559-2568 (2005).
 33. Gu S.Y., Wu Q., Ren J.: Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors. *New Carbon Materials*, 23, 171-176 (2008).
 34. Moon S., Farris R.J.: Strong electrospun nanometer-diameter polyacrylonitrile carbon fiber yarns. *Carbon*, 47, 2829-2839 (2008).
 35. Zussman E., Chen X., Ding W., Calabri L., Dikin D.A., Quintana J.P., Ruoff R.S.: Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon*, 43, 2175-2185 (2005).