

<https://doi.org/10.24060/2076-3093-2025-15-4-364-375>

Разработка фотополимерных суспензий на основе гидроксипатита для 3D-печати в медицине

Биялов Азат Ринатович — к.м.н., доцент, кафедра травматологии и ортопедии, orcid.org/0000-0002-1273-9430

А.Р. Биялов, С.Г. Карчевский, А.А. Тихонов, М.Ф. Галаутдинов, В.Н. Акбашев, К.В. Данилко, С.В. Пятницкая, И.Ш. Ахатов, Д.В. Джуринский, Р.В. Абдрахимов, И.В. Буренина, Р.Р. Ишемгулов*

Башкирский государственный медицинский университет, Россия, Республика Башкортостан, Уфа

Карчевский Станислав Геннадьевич — лаборатория аддитивных технологий, orcid.org/0000-0001-6778-4872

* **Контакты:** Биялов Азат Ринатович, e-mail: azat.biyalov@gmail.com

Тихонов Андрей Александрович — лаборатория аддитивных технологий, orcid.org/0000-0003-3372-5393

Аннотация

Введение. Аддитивное производство керамики на основе гидроксипатита (ГА) рассматривается как перспективный подход к созданию персонализированных костных имплантатов, однако высоконагруженные фотополимерные суспензии требуют точного подбора состава и режимов засветки для обеспечения стабильной печати и качества изделий. Целью работы явилась разработка фотополимерной суспензии на основе гидроксипатита собственного синтеза для аддитивного производства керамических имплантатов методом DLP-3D-печати.

Галаутдинов Марс Флоритович — лаборатория аддитивных технологий, orcid.org/0000-0003-4284-5696

Материалы и методы. Гидроксипатит синтезировали методами соосаждения и гидротермального синтеза из водных растворов солей кальция и фосфатов, проводили помол и фракционирование порошка, морфологию оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии, элементный состав — методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. На основе синтезированного гидроксипатита была разработана фотополимерная суспензия с массовой долей неорганической фазы 60%, содержащая акрилатные мономеры, фотоинициаторную систему и диспергирующие добавки. Также исследовали фотополимеризацию на DLP-3D-принтере при различной мощности ультрафиолетового излучения и времени экспозиции. **Результаты и обсуждение.** Было показано формирование хорошо кристаллизованного гидроксипатита с пластинчатой и наноструктурированной морфологией и развитой пористостью, подтверждено преобладание кальция и фосфора без значимых токсичных примесей. При мощности излучения 40 мВт/см² оптимальное время экспозиции 6–10 с обеспечивало формирование равномерно отвержденных слоев толщиной около 0,7–0,9 мм и выход на плато по толщине при дальнейшем увеличении выдержки. **Заключение.** Полученные данные свидетельствуют, что сочетание контролируемой морфологии гидроксипатита и специально подобранной фотополимерной матрицы обеспечивает достаточную глубину полимеризации и стабильность слоев, необходимых для DLP-печати изделий сложной геометрии. Высокая удельная поверхность и пористость ГА дополнительно повышают его потенциал в тканевой инженерии. Разработанная фотополимерная суспензия на основе ГА собственного синтеза демонстрирует пригодность для DLP-3D-печати и может быть использована как основа для создания персонализированных керамических имплантатов в травматологии, ортопедии, нейрохирургии и челюстно-лицевой хирургии.

Акбашев Владислав Николаевич — кафедра травматологии и ортопедии, orcid.org/0009-0000-7070-217X

Данилко Ксения Владимировна — к.б.н., доцент, лаборатория клеточных культур, orcid.org/0000-0002-4374-2923

Пятницкая Светлана Викторовна — к.м.н., доцент, лаборатория биопринтинга, orcid.org/0000-0002-4317-8146

Ахатов Искандер Шаукатович — д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, лаборатория математического моделирования, orcid.org/0000-0003-4772-2302

Джуринский Дмитрий Викторович — к.т.н., доцент, старший научный сотрудник, лаборатория математического моделирования, orcid.org/0000-0003-0256-0645

Абдрахимов Руслан Вахитович — кафедра урологии и онкологии, orcid.org/0000-0002-2311-4452

Буренина Ирина Валерьевна — д.э.н., профессор, кафедра экономики и менеджмента, orcid.org/0000-0002-9530-516X

Ишемгулов Руслан Радикович — к.м.н., доцент, кафедра урологии и онкологии, orcid.org/0000-0001-9521-4957

Ключевые слова: 3D-печать, керамика, имплантаты, DLP, гидроксипатит, гидротермальный синтез, фотополимерная суспензия

Информация о конфликте интересов. Конфликт интересов отсутствует.

Информация о спонсорстве. Данная работа выполнена в рамках приоритетного прикладного научного исследования, выполняемого в рамках государственного задания Минздрава России. Номер государственного учета в ЕГИСУ НИОКТР — 124121700079-8.

Вклад авторов. Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Для цитирования: Биялов А.Р., Карчевский С.Г., Тихонов А.А., Галаутдинов М.Ф., Акбашев В.Н., Данилко К.В., Пятницкая С.В., Ахатов И.Ш., Джуринский Д.В., Абдрахимов Р.В., Буренина И.В., Ишемгулов Р.Р. Разработка фотополимерных суспензий на основе гидроксипатита для 3D-печати в медицине. Креативная хирургия и онкология. 2025;15(4):364–375. <https://doi.org/10.24060/2076-3093-2025-15-4-364-375>

Поступила в редакцию: 22.09.2025

Поступила после рецензирования и доработки: 31.10.2025

Принята к публикации: 10.11.2025

Development of Photopolymer Hydroxyapatite Suspensions for 3D Printing in Medicine

Azat R. Bilyalov*, Stanislav G. Karchevsky, Andrey A. Tikhonov, Mars F. Galautdinov, Vladislav N. Akbashev, Ksenia V. Danilko, Svetlana V. Piatnitskaia, Iskander Sh. Akhatov, Dmitry V. Dzhurinskiy, Ruslan V. Abdrakhimov, Irina V. Burenina, Ruslan R. Ishemgulov

Bashkir State Medical University, Ufa, Russian Federation

*Correspondence to: Azat R. Bilyalov, e-mail: azat.bilyalov@gmail.com

Abstract

Introduction. Additive manufacturing of hydroxyapatite (HA) ceramics is considered a promising approach to creating personalized bone implants. However, highly loaded photopolymer suspensions assume precise composition and exposure conditions to ensure stable printing and product quality. The present study aims to develop a photopolymer suspension based on HA of in-house synthesis for the additive production of ceramic implants using DLP 3D printing. **Materials and methods.** HA is synthesized by coprecipitation and hydrothermal synthesis methods in aqueous solutions of calcium and phosphate salts. The powder is milled and fractionated for assessing the morphology and element composition using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray fluorescence analysis, respectively. A photopolymer suspension with 60 wt. % of the inorganic phase, developed based on the synthesized HA, contains acrylate monomers, photoinitiating system and dispersing additives. In addition, photopolymerization is studied on a DLP 3D printer at different UV radiation powers and exposure times. **Results and discussion.** The synthesized well-crystallized HA has lamellar and nanostructured morphology, as well as developed porosity; the predominance of calcium and phosphorus without significant toxic impurities is confirmed. At a radiation power of 40 mW/cm², the optimal exposure time of 6–10 s ensures the formation of uniformly hardened layers with a thickness of about 0.7–0.9 mm and a thickness plateau at a further increase in exposure time. **Conclusion.** The obtained data indicate that the combination of controlled HA morphology and specially selected photopolymer matrix provides sufficient polymerization depth and layer stability required for DLP printing of complex geometries. High specific surface area and porosity of HA further enhance its potential in tissue engineering. The developed photopolymer suspension based on HA of in-house synthesis demonstrates suitability for DLP 3D printing and can be used as a basis for creating personalized ceramic implants in traumatology, orthopedics, neurosurgery, and maxillofacial surgery.

Keywords: 3D printing, ceramics, implants, DLP, hydroxyapatite, hydrothermal synthesis, photopolymer suspension

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Sponsorship data. The work was carried out as part of a priority applied scientific research project carried out within the framework of a state assignment from the Russian Ministry of Health. State registration number in EGISU NIOKTR — 124121700079-8.

Author contributions. The authors contributed equally to this article.

For citation: Bilyalov A.R., Karchevsky S.G., Tikhonov A.A., Galautdinov M.F., Akbashev V.N., Danilko K.V., Piatnitskaia S.V., Akhatov I.Sh., Dzhurinskiy D.V., Abdrakhimov R.V., Burenina I.V., Ishemgulov R.R. Development of photopolymer hydroxyapatite suspensions for 3D printing in medicine. *Creative Surgery and Oncology*. 2025;15(4):364–375. <https://doi.org/10.24060/2076-3093-2025-15-4-364-375>

Received: 22.09.2025

Revised: 31.10.2025

Accepted: 10.11.2025

Azat R. Bilyalov — Cand. Sci. (Med.), Assoc. Prof., Department of Traumatology and Orthopedics, orcid.org/0000-0002-1273-9430

Stanislav G. Karchevsky — Laboratory of Additive Technologies, orcid.org/0000-0001-6778-4872

Andrey A. Tikhonov — Laboratory of Additive Technologies, orcid.org/0000-0003-3372-5393

Mars F. Galautdinov — Laboratory of Additive Technologies, orcid.org/0000-0003-4284-5696

Vladislav N. Akbashev — Department of Traumatology and Orthopedics, orcid.org/0000-0009-0000-7070-217X

Ksenia V. Danilko — Cand. Sci. (Biol.), Assoc. Prof., Laboratory of Cell Cultures, orcid.org/0000-0002-4374-2923

Svetlana V. Piatnitskaia — Cand. Sci. (Med.), Assoc. Prof., Bioprinting Laboratory, orcid.org/0000-0002-4317-8146

Iskander Sh. Akhatov — Dr. Sci. (Phys. and Math.), Prof., Chief Researcher, Laboratory of Mathematical Simulation, orcid.org/0000-0003-4772-2302

Dmitry V. Dzhurinskiy — Cand. Sci. (Engineering), Assoc. Prof., Senior Researcher, Laboratory of Mathematical Simulation, orcid.org/0000-0003-0256-0645

Ruslan V. Abdrakhimov — Department of Urology and Oncology, orcid.org/0000-0002-2311-4452

Irina V. Burenina — Dr. Sci. (Economics), Prof., Department of Economics and Management, orcid.org/0000-0002-9530-516X

Ruslan R. Ishemgulov — Cand. Sci. (Med.), Assoc. Prof., Department of Urology and Oncology, orcid.org/0000-0001-9521-4957

ВВЕДЕНИЕ

Заболевания опорно-двигательной системы, травмы и дефекты становятся все более распространенной медицинской проблемой в эпоху старения населения и увеличения случаев травматизации. Для восполнения дефектов костной ткани традиционно применялись аутогенные и аллогенные трансплантаты, однако наличие ограничений — риск иммунного отторжения, недостаток донорского материала, сложные хирургические манипуляции — подталкивает исследователей к поиску новых синтетических материалов, обеспечивающих необходимую биосовместимость и функциональность. Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) — основной неорганический компонент костей — считающийся «золотым стандартом» среди всех биоматериалов, получил особое распространение благодаря химической инертности, выраженной остеокондуктивности и способности способствовать интеграции с живой тканью [1–5]. Традиционные методы формирования изделий из керамики, такие как прессование и изостатическое литье, не позволяют создавать сложные трехмерные структуры и ограничены по возможностям индивидуализации — как в размере, так и в распределении пор. Это объективно снижает потенциал внедрения керамики в области персонализированной медицины, регенеративной хирургии, имплантологии, реконструктивной стоматологии и протезирования [1, 6–9].

Активизация исследований в области аддитивных технологий и 3D-печати открыла новые горизонты в костной инженерии и создании индивидуальных синтетических трансплантатов. В частности, фотополимеризация (SLA/DLP) как наиболее перспективная и технологичная методика среди современных аддитивных процессов позволяет получать конструкции сложной архитектуры, обладающие требуемыми механическими, физико-химическими и морфологическими характеристиками. Направленное формирование биоматериала под контролем программного обеспечения обеспечивает высокое совпадение конечного изделия с виртуальным шаблоном, позволяет варьировать пористость, размеры и пространственное распределение пор, что особенно актуально для травматологии и ортопедии [1, 2, 5, 6, 8–10].

Использование гидроксиапатита расширило спектр возможностей тканевой инженерии: с одной стороны, материал проявляет превосходную совместимость с костной тканью, с другой — подвержен биодеградации с выделением ионов Ca и PO_4 , стимулирующих остеогенез. Обратной стороной гидроксиапатита является его хрупкость и относительно низкая механическая прочность по сравнению с металлическими конструкциями или некоторыми композитами [4, 6, 9, 11–13].

Кроме того, формирование достаточного объема межзерновых пор в изделиях на базе ГА становится определяющим фактором для ангиогенеза, регенерации сосудистого русла и миграции клеток в зону трансплантации. Именно поэтому одной из ключевых задач разработки биоматериалов на основе ГА становится тонкое управление архитектурой пористой структуры,

морфометрическими параметрами, а также обеспечение контролируемых характеристик механики и деградации [2, 6, 8].

Методы фотополимеризации (в частности, SLA и DLP) основаны на управляемой полимеризации жидкой композитной смеси под действием направленного света заданной длины волны (обычно в диапазоне UV, 365–405 нм). Классическая фотополимерная суспензия представляет собой дисперсию неорганических частиц твердой фазы (гидроксиапатит, оксид алюминия, оксид циркония) в смеси органических мономеров и олигомеров, способной к отверждению под влиянием света. Эффективная работа системы во многом определяется количеством и размером твердых частиц, их степенью диспергирования, вязкостью, а также светопрозрачностью и поглощением света в толще материала [4, 7, 13–17].

Сложность заключается в том, что высокая концентрация гидроксиапатита (>40–50 об.%) необходима для получения керамики с минимальной усадкой и достаточной конечной прочностью, но это приводит к росту вязкости и повышению вероятности агрегации, уменьшению глубины проникновения света и риску получения недостаточно отвержденных слоев. Для решения этих проблем используются специальные поверхностно-активные вещества, молекулярные аддитивы, а также фоточувствительные компоненты, способные регулировать энергетические параметры полимеризации [2, 4, 13–16].

Последние три года ознаменованы бурным ростом публикаций, посвященных созданию фотополимерных керамических суспензий, оптимизации их свойств и внедрению в регенеративную хирургию, протезирование, стоматологию и нейрохирургию. Рассматриваются ключевые параметры керамической аддитивной технологии, такие как:

— влияние размера, морфологии и природы частиц ГА на их распределение и стабильность суспензии, оптические свойства, чувствительность к фотополимеризации, а также на итоговую микроструктуру и прочность керамики [2, 3, 7, 18];

— подбор и роль мономеров и олигомеров, таких как диакрилат полиэтиленгликоля (PEGDA), триметилпропан триакрилат (TMPTA), пентаэритритол тетраацетат (PETIA) и др., организация связи «ГА — органическая матрица», влияние различных хемоиндуцированных радикалов на ход цепной полимеризации [16, 19];

— роль диспергаторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) (олеиновая кислота, полиакрилаты, поликарбоксилаты, поверхностные ионогенные и неионогенные соединения), их влияние на реологию, стабильность, оседание частиц [14, 15];

— фотоинициаторы, оптические абсорберы, скорость реакции и перенос света в толще материала — параметры, критически важные для возможности печати слоев толщиной 50–200 мкм без дефектов сцепления по Z, со стабильной геометрией и однородной микроструктурой [4, 16, 17, 20];

— аппаратная составляющая: параметры DLP (Digital Light Processing, цифровая обработка светом) и SLA

(Stereolithography, лазерная стереолитография) DLP/SLA-принтеров, формирование светового паттерна, оптимизация экспозиции [1, 6, 9, 21];

— постпроцессинг: очистка от неполимеризованной смолы, дефекты, возникающие при очистке от связующего, многоступенчатые температурные режимы термического удаления органических составляющих с контролем целостности материала, технологические особенности и механизмы спекания гидроксиапатита [22, 23];

— оценка механических свойств, микроструктуры, биологической совместимости, *in vitro* испытания с клетками костной ткани и перспективы внедрения технологии аддитивного производства в клинику [6, 8, 11, 24–26].

Исходя из актуальности описанных вызовов и тенденций, в данной работе были поставлены задачи разработки оптимальной рецептуры фотополимерной суспензии (основанной на ГА собственного синтеза, акрилатах и современных дисперсантах) с максимальной объемной долей неорганической фазы для DLP-принтеров стандартного разрешения печати.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве минерального наполнителя фотополимерной суспензии использован гидроксиапатит лабораторного синтеза, обеспечивающий биологическую совместимость, остеокондуктивность и схожесть по составу с минеральной фазой человеческой кости.

Методы синтеза гидроксиапатита существенно влияют на свойства получаемого материала и его пригодность для применения в фотополимерных суспензиях для 3D-печати. Наиболее распространенными являются четыре основных метода: твердофазный (твердотельный), осаждения (соосаждения), золь-гель и гидротермальный.

Твердотельный метод синтеза гидроксиапатита основан на смешивании и спекании исходных порошков при высоких температурах. Преимущества — простота,

низкая стоимость и возможность получения стехиометрического ГА, однако метод требует высоких температур (часто выше 1000 °С) и длительной термообработки, приводит к агломерации и росту кристаллитов, что затрудняет диспергирование в фотополимерных суспензиях для 3D-печати (табл. 1).

Метод осаждения (соосаждения) осуществляется путем смешивания солей кальция и фосфатов в растворе с контролем pH, температуры и скорости перемешивания. Позволяет получать ГА наночастицы с регулируемой морфологией, чистотой и минимальным количеством побочных соединений (чаще всего продуктом реакции является вода). Однако требуется строгий контроль условий, чтобы избежать образования Са-дефицитного ГА, и продукт чувствителен к параметрам синтеза. Метод широко применяется для создания суспензий для 3D-печати и обсуждается в многочисленных работах, включая недавние международные обзоры [27].

Золь-гель подход применяется для получения высокочистого нанодисперсного гидроксиапатита при сравнительно низких температурах. Его основные достоинства — гибкий контроль размеров частиц и структуры, высокая гомогенность распределения, что положительно сказывается на стабильности фотополимерных суспензий. К минусам относят чувствительность к условиям процесса и необходимость дополнительного термоотжига. Метод хорошо охарактеризован в зарубежных публикациях, анализирующих его потенциал в аддитивных технологиях [28].

Гидротермальный синтез осуществляется в автоклаве при повышенных температуре и давлении, что обеспечивает получение материала высокой кристалличности и специфичной морфологии, пригодной для биомедицинского применения. Требуется сложное оборудование, энергозатратен, процесс длительный. Его преимущества для производства ГА с управляемой морфологией и высокой однородностью особо подчеркиваются в обзорах последних лет, особенно для

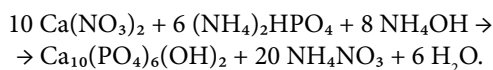
Метод синтеза	Преимущества	Недостатки	Источники
Твердотельный	Легко выполнимый; недорогой; образуется стехиометрический гидроксиапатит (ГА)	Требует высокой температуры спекания; длительное время обработки	[29–32]
Осаждения (соосаждения)	Может производить наночастицы гидроксиапатита (ГА); возможное промышленное производство; вода является единственным побочным продуктом	Трудности получения стехиометрического гидроксиапатита (ГА); требуется высокая кислотность (pH), чтобы предотвратить образование кальций-дефицитного гидроксиапатита; необходима высокая температура спекания для формирования кристаллического гидроксиапатита; продукт очень чувствителен к условиям реакции, таким как pH, скорость перемешивания, температура сушки и др.	[33, 34]
Золь-гель	Может производить наночастицы гидроксиапатита (ГА); происходит однородное молекулярное смешивание; требуется низкая температура обработки; повышенный контроль над чистотой фаз	Сложность гидролиза фосфата; дорогостоящие исходные химикаты	[35–37]
Гидротермальный	Хорошо кристаллизованный и однородный порошок; наногидроксиапатит (нано-ГА) был синтезирован	Агломерация порошков гидроксиапатита (ГА) является обычным явлением; для обработки требуются высокие давления	[37–40]

Таблица 1. Преимущества и недостатки некоторых методов синтеза ГА

Table 1. Advantages and disadvantages of some methods for hydroxyapatite synthesis

задач тканевой инженерии и персонифицированных имплантов, например у P. Nasker и соавт. (2022).

Для наполнения фотополимеризуемой композиции для керамической печати мы применяли ГА, который синтезировали самостоятельно двумя различными методами. Синтез ГА осуществляли из прекурсоров — нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и гидрофосфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) в щелочных условиях методами соосаждения (А) и гидротермального синтеза (Б) по уравнению:



Методически способ А (соосаждение) осуществляли следующим образом:

1. Подготовка растворов. Подготавливали 2 водных раствора: нитрата кальция и фосфата аммония. Молярное отношение кальция к фосфору задавали 5:3 (1,67), что соответствует стехиометрии гидроксиапатита.
2. Процесс соосаждения проводили в реакционном сосуде с мощным перемешиванием магнитной мешалкой. Первым подавали раствор нитрата кальция, затем по каплям, со скоростью не более 2 мл/мин, вводили раствор фосфата аммония при непрерывном перемешивании, чтобы обеспечить гомогенное смешивание. Температуру реакции обычно поддерживали в диапазоне комнатной температуры (до 40 °С). Кислотно-основное состояние с $\text{pH} > 10$ поддерживали гидроксидом аммония (NH_4OH).
3. После окончания добавления растворов полученный осадок оставляли для выдержки (старения) в маточном растворе на 24 часа при комнатной температуре, что способствовало формированию и кристаллизации гидроксиапатита.
4. Образовавшийся осадок фильтровали с использованием фильтрации под вакуумом. Затем проводили промывку осадка дистиллированной водой для удаления побочных веществ, примесей и солей (pH -промывки не ниже 7,0).



Рисунок 1. Установка для гидротермального синтеза гидроксиапатита
Figure 1. Hydrothermal plant for hydroxyapatite synthesis

5. Промытый осадок сушили при температуре 80 °С в течение 48 часов. Высушенный порошок прокаливали при температуре 600 °С в течение 2 часов для улучшения кристалличности и удаления органических остатков.

6. Для измельчения и получения наночастиц использовали планетарную мельницу с шарами из оксида циркония.

Методика синтеза гидроксиапатита гидротермальным способом (Б) основана на реакции в водной среде при повышенных температурах (200 °С) и давлениях, которые достигаются в герметичной автоклавной среде.

Растворы перемешивают до получения гомогенной смеси, после чего помещают в реактор (автоклав). Реакция проводится под гидротермальными условиями при температуре 190 °С, давлении 1,55 МПа и времени 24 часа. Магнитная мешалка была выставлена на 326 об/мин. В ходе реакции происходит термическое разложение кальциевых комплексов и формирование гидроксиапатитных кристаллов с контролируемой морфологией (рис. 1).

По окончании синтеза проводили охлаждение автоклава до комнатной температуры, после чего полученную суспензию фильтровали деионизированной водой и спиртом (в объемном соотношении 1:1) для удаления растворенных примесей.

Полученный осадок сушили при температуре около 80 °С в течение 48 часов.

Эта методика обеспечивает получение чистого высоко кристаллизованного гидроксиапатита с заданной формой кристаллов и высокой биосовместимостью [41].

Приготовление фотополимерной суспензии

Работы по созданию фотополимерной пасты проводились при освещении желтым светом, что обеспечивало предотвращение преждевременного отверждения и стабильность исходных компонентов. Желтый свет имеет более длинную волну (>590 нм) и не активирует фотоинициаторы, чувствительные к более коротковолновому излучению, что предотвращает нежелательное начало полимеризации. Это позволяет безопасно проводить подготовительные операции с фотополимерными системами в условиях лаборатории без риска нехарактерного отверждения.

Перед началом работ все реактивы и материалы проходили внутренний контроль качества, включая визуальный осмотр, проверку целостности упаковки, проверку срока годности и однородности смеси.

Получение стабильной, высоконагруженной и пригодной для фотополимеризации суспензии на основе гидроксиапатита — ключевая технологическая задача, требующая последовательного и поэтапного смешивания компонентов по специально разработанному протоколу. Помимо достижения равномерного распределения минерального наполнителя в органической фазе, особое внимание уделяется минимизации агрегации частиц, предотвращению всплывания и оседания, устранению воздушных пузырей, а также обеспечению сохранения рабочих свойств суспензии в течение не менее 7 суток.

Перед введением в суспензию порошок ГА дегидратировали в вакуумном сушильном шкафу при температу-

ре 80 °С 12–16 ч, затем охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе. При необходимости проводилась дополнительная диспергация сухого порошка в планетарной шаровой мельнице для разрушения агломератов и выравнивания диапазона D10–D90. Порошок просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм.

Доля ГА в создаваемой фотополимерной суспензии составляла 60% по массе. Акрилатные и метакрилатные мономеры смешивали в стеклянной посуде в пропорциях согласно рецептуре (базовый мономер — поли(этилен гликоль) диакрилат (PEGDA_{400–500}) — 25%, со-мономер — поли(пропилен гликоль) диакрилат — 5%, 4-гидроксипропан триакрилат — 5%, сшивающий агент — триметилпропан триакрилат — 5%) при комнатной температуре в течение 20 минут на магнитной мешалке. Далее добавляли фотоинициатор — дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксид, а в качестве соинициатора — 2-гидрокси-2-метилпропионфенон в соотношении 3:1, предварительно разведенные в небольшом объеме базового мономера для лучшего распределения. При необходимости добавляли ограничитель роста цепи.

После достижения требуемого распределения мономеров добавляли порошок ГА небольшими порциями (по 1–2 г) при постоянном перемешивании на механической верхней мешалке (стержневая лопатка, 150 об/мин) в подготовленную органическую фазу при 22–25 °С. После каждой порции смесь перемешивали до исчезновения визуально определяемых агломератов. Общая продолжительность этапа загрузки для партии 100 г суспензии — 25–35 мин.

При высокой нагрузке (~60 об.%) последние порции порошка вводили крайне медленно, анализируя увеличение вязкости визуально и по реакциям на вращение лопасти. Суспензию перемешивали еще не менее 1 часа для полного взаиморастворения компонентов.

Удаление пузырей и дегазацию проводили в вакуумной установке (20–50 мбар) на 15–25 мин с периодическим (через 5 мин) ручным встряхиванием емкости или коротким слабым перемешиванием. Это предотвращало вспенивание и позволило удалить микропузырьки, которые негативно влияют на фотополимеризацию и механические свойства в готовых изделиях.

После дегазации суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте 10–20 мин. Следили за однородностью внешнего вида (отсутствие осадка, ровная консистенция), возможное образование пленки на поверхности устраняли аккуратным снятием лопаткой.

Готовую суспензию фасовали в темные флаконы из полиэтилентерефталата при комнатной температуре, хранили в холодильнике (4–8 °С) не более 10 дней. Перед подачей в картридж принтера производили перемешивание вручную (или встряхивание 2 мин) для возврата исходной консистенции.

Оценка фотополимеризующейся суспензии и операций 3D-печати. Тест на фотополимеризацию

Первоначально оценивалась эффективность полимеризации суспензии. Круглые капли, нанесенные на предметное стекло, формировали объекты размером

до 1 см. На каждое покрывное стекло наносили 3 капли пасты. Капли не растирали и не выравнивали дополнительно. Всего подготовлено 18 образцов. Для каждого теста использовали по 9 образцов пасты.

Засветка проводилась на 3D-принтере AM-Tech C-100 (Россия) (рис. 2 А). Время экспозиции для серии образцов изменялось ступенчато: 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20 секунд. Было выполнено два теста: тест 1 — мощность УФ-излучения 3,5 мВт/см²; тест 2: мощность УФ-излучения 40 мВт/см² (значение, используемое при рутинной печати керамическими суспензиями). Параметры принтера (приведены для воспроизводимости): высота подъема — 200 мкм; толщина слоя — 50 мкм; итоговая высота — 6000 мкм; скорость — 40 мм/с; скорость L5–83,33 мм/с; скорость L0–0,33 мм/с.

Сразу после засветки проводили механическую очистку образцов от неполимеризованных мономеров и ГА с помощью кисточки (рис. 2 В), а затем их помещали в ультразвуковую ванну ВУ-09-Я-ФП-01 (ООО «Ферропласт Медикал», Россия) с изопропиловым спиртом на 3 минуты для полной очистки (рис. 2 С). Сушка после очистки проводилась естественным образом.

В процессе всего экспериментального цикла осуществлялось осушение воздуха в лаборатории промышленным осушителем «Par-Tuman EAL PT-90 Д» (Россия) с воздухообменом 750 м³/ч.

Толщина полимеризованного слоя измерялась цифровым штангенциркулем TUNDRA (погрешность ±0,02 мм). Для каждого образца выполняли 3 независимых измерения в трех различных точках образца. Для каждой комбинации «паста — время экспозиции — мощность» вычислялись средние значения толщины по трем измерениям внутри образца. Каждый набор условий тестировался на трех образцах (рис. 2D и 2E).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) порошка гидроксиапатита после синтеза необходима для детального изучения морфологии и микроструктуры частиц. Этот метод позволяет визуализировать размер, форму, распределение и агломерацию частиц на нанометровом и микрометровом уровне, что напрямую влияет на свойства и поведение материала в дальнейшем применении. Кроме того, СЭМ помогает выявить однородность полученного порошка, наличие дефектов, пористость и текстуру поверхности, что существенно для оценки качества синтезированного гидроксиапатита. СЭМ является критически важным методом контроля и подтверждения успешности синтеза гидроксиапатита, обеспечивая ценные данные для оптимизации технологии и обеспечения качества конечного продукта.

Перед проведением микроскопии образцы покрывали золотом на настольной установке магнетронного напыления DSR1 (Nanostructured coatings Co, Иран). Образцы закрепляли на алюминиевые стебы для СЭМ диаметром 1 см с помощью электропроводящей ленты. Далее на образцы наносили слой золота толщиной 20–30 Å с помощью напылительной установки в автоматическом режиме.

Анализ ГА проводили с помощью СЭМ на сканирующем электронном микроскопе KYKY-EM6900LV, KYKY Technology Co., Ltd. (Китай). Устанавливали режим

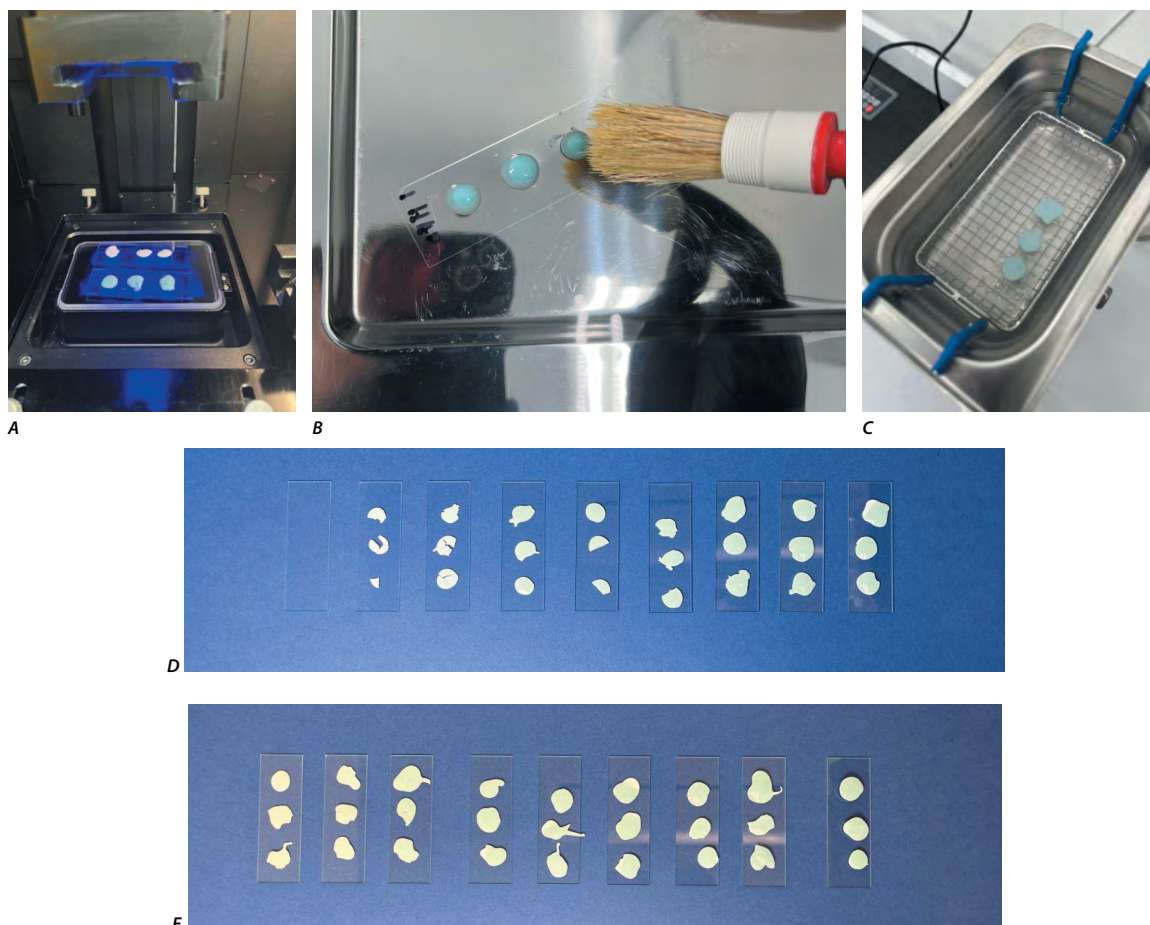


Рисунок 2. Проведение теста на фотополимеризацию суспензии: А — расположение тестовых стекол в принтере; В — этап механической очистки; С — промывка в ультразвуковой ванне; D — тест на 3 Вт/см²; E — тест на 40 Вт/см²
Figure 2. Suspension photopolymerization test: A — location of test glasses in the printer; B — mechanical cleaning stage; C — ultrasonic bath rinsing; D — test at 3 W/cm²; E — test at 40 W/cm²

высокого вакуума, напряжение 11–13 В, рабочее расстояние 10–14 мм, использовали детектор SE электронов (Secondary Electron Imaging).

Рентгенофлуоресцентный спектрометрический анализ (РФА)

Анализ образцов гидроксиапатита на настольном энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Xenometrix X-Calibur выполняли по стандартной методике для порошковых материалов с учетом требований производителя прибора и литературных данных по EDXRF-анализу гидроксиапатита.

Порошок гидроксиапатита предварительно сушили до постоянной массы при умеренной температуре для удаления сорбированной влаги и летучих примесей. Затем материал диспергировали в агатовой ступке до получения однородного порошка и при необходимости просеивали через сито (<60 мкм), чтобы минимизировать эффект зернистости и обеспечить воспроизводимость результатов.

Полученный порошок засыпали в стандартные пластиковые кюветы/ячейки РФА, дно которых закрывали тонкой пленкой, обеспечивающей механическую

устойчивость и минимальное собственное поглощение излучения. Порошок аккуратно уплотняли трамбовкой или легким прессованием до получения ровной поверхности без растрескиваний, после чего кюветы герметизировали крышкой для предотвращения просыпания и загрязнения.

Измерения проводили на настольном EDXRF-спектрометре Xenometrix X-Calibur, оснащенный рентгеновской трубкой с анодом Rh/Ag/Pd (50 Вт) и кремниевым дрейфовым детектором (SDD), обеспечивающим регистрацию характеристического излучения элементов от Na до U. Для порошковых образцов гидроксиапатита использовали режим возбуждения в воздушной атмосфере с подбором фильтров трубки, оптимизированных для одновременного определения Ca, P и возможных примесных элементов.

Параметры облучения подбирали таким образом, чтобы обеспечить достаточное соотношение сигнал/шум и избежать перегрузки детектора: типично напряжение 15–50 кВ, ток до нескольких миллиампер и время измерения 100–300 с на точку. Для каждого образца выполняли не менее трех повторных измерений в разных зонах поверхности порошка, что позволяло оценить

однородность распределения элементов и статистическую погрешность.

Обработку спектров выполняли штатным ПО спектрометра: автоматическое вычитание фона, коррекция вкладов побочных пиков и наложения линий, последующая аппроксимация пиков и пересчет интенсивностей в массовые доли элементов. Для гидроксиапатита рассчитывали массовые доли Са и Р, определяли мольное отношение Са/Р и, при необходимости, количественно оценивали содержание примесных элементов на уровне ppm-мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные в ходе исследования, показывают, что повышение мощности УФ-излучения с 3,5 до 40 мВт/см² значительно улучшает процесс фотополимеризации суспензии на основе гидроксиапатита, что проявляется в увеличении степени отверждения и толщины сформированного слоя (рис. 3). При мощности 40 мВт/см² оптимальное время экспозиции для суспензии ГА составляет 6–10 секунд, что позволяет получать стабильный слой толщиной около 0,7–0,9 мм. Дальнейшее увеличение времени экспонирования незначительно влияет на толщину, указывая на выход процесса на плато, когда все доступные для реакции фотоинициаторы исчерпаны или достигается максимальная степень затвердевания.

Это подтверждает хорошую фоточувствительность суспензии и ее пригодность для печати на DLP-принтерах, которые полагаются на точное управление мощностью УФ-света для формирования слоев. Ключевой вывод состоит в том, что существует тесная связь между энергией света (произведенной мощностью и временем экспозиции) и глубиной полимеризации: увеличение энергии облегчает более глубокое проникновение света в суспензию и активирует фотоинициаторы на большей глубине, что ведет к более толстым и прочным слоям.

При этом плато по толщине слоя говорит о том, что сверх оптимальных условий дополнительные фотоинициаторы уже не активируются, что важно для контроля качества печати и предотвращения избыточного отверждения с побочными эффектами — например снижением детализации или внутренними напряжениями в слое. Такие результаты типичны для фотополимерных суспензий в DLP-печати, где выдержка времени и мощность должны быть оптимизированы для баланса между точностью, скоростью и качеством.

В целом эти тесты подтверждают, что выбранная фотополимерная суспензия ГА подходит для быстрой и качественной послойной печати, а измерение плотности отверждения в зависимости от экспозиции и световой мощности позволяет эффективно настроить параметры процесса 3D-печати для достижения заданных характеристик деталей. Применение мощного УФ-излучения в сочетании с тщательно подобранным временем экспозиции соответствует современным представлениям о фотополимеризации в DLP-технологиях и способствует высокой производительности и качеству изделий на этом уровне мощности и времени.

Сканирующая электронная микроскопия

Результаты проведения СЭМ зафиксировали два принципиально различных морфологических типа частиц, что позволяет сделать вывод о формировании кристаллического гидроксиапатита с выраженной анизотропией роста и последующей дезагрегацией крупных агломератов в процессе помола.

На снимках хорошо видны крупные изометричные и удлиненные пластинчатые кристаллы с четко очерченными гранями и ступенчатым рельефом, характерным для кристаллического гидроксиапатита, растущего по призматическому и пластинчатому механизму в водной среде. На отдельных частицах наблюдаются сколы и клиновидные выступы, свидетельствующие о хрупком разрушении по плоскостям спайности при механическом

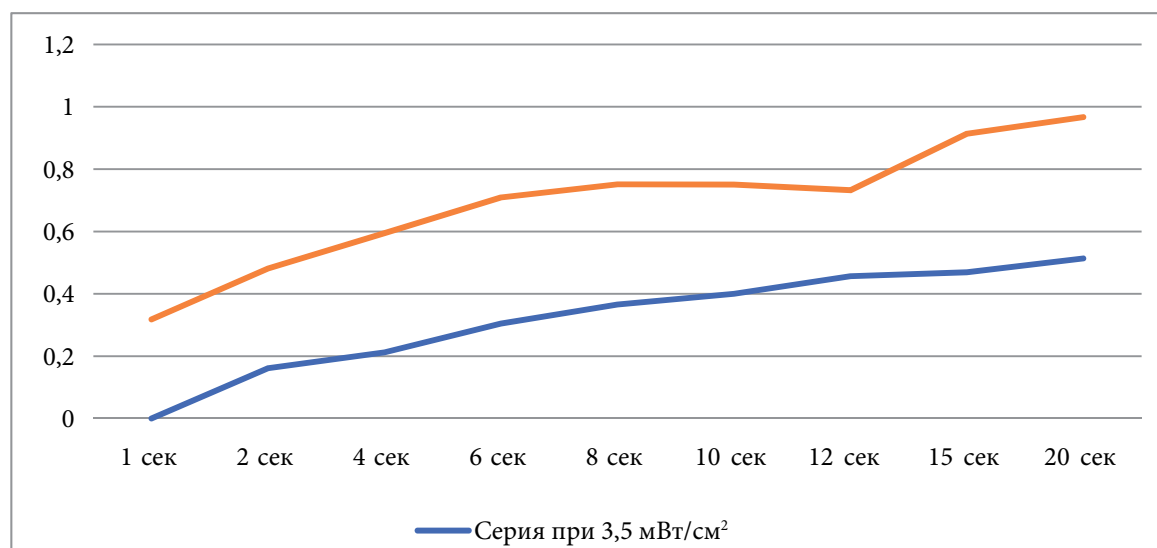


Рисунок 3. График зависимости толщины полимеризации суспензии ГАП от времени экспозиции и мощности засветки
Figure 3. Polymerization thickness of hydroxyapatite suspension vs exposure time and UV power

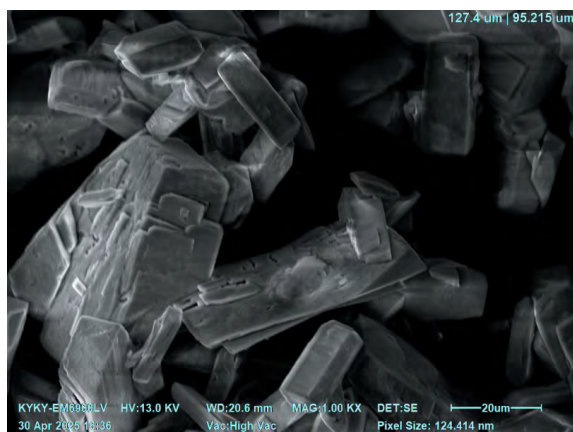


Рисунок 4. Исходная кристалломорфология синтезированного гидроксиапатита до помола

Figure 4. Initial crystal morphology of synthesized hydroxyapatite before milling

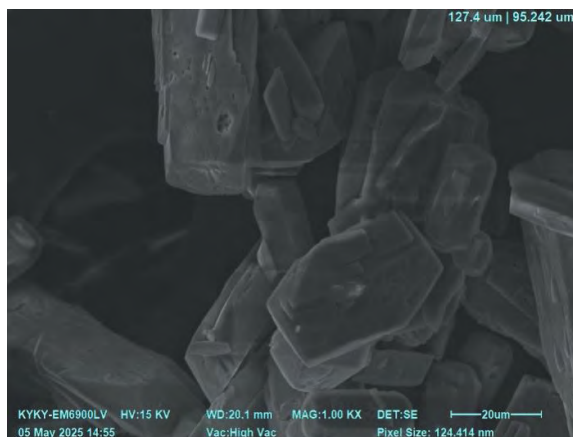


Рисунок 5. Агломерат пластинчатых кристаллов, частично ориентированных и перекрывающих друг друга, образуя пространственный «каркас» с системой межкристаллических пор и каналов

Figure 5. Agglomerate of partially oriented plate crystals overlapping each other to form a spatial "framework" with a system of intercrystalline pores and channels

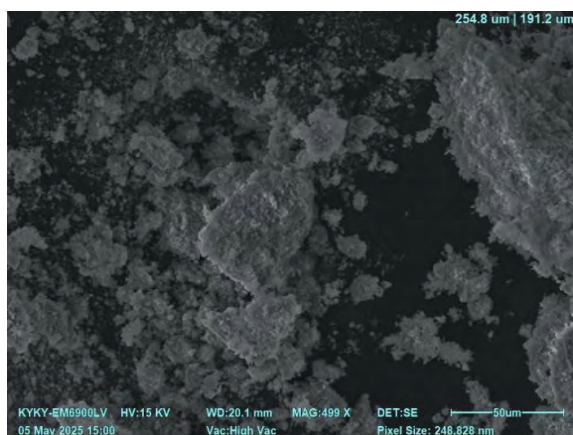


Рисунок 6. Визуализируются крупные кристаллические частицы гидроксиапатита неправильной, преимущественно пластинчатой, формы, образующие рыхлые агломераты с развитой межчастичной пористостью

Figure 6. Large crystalline hydroxyapatite particles of irregular, predominantly lamellar shape in loose agglomerates with developed interparticle porosity

воздействию. Размеры отдельных кристаллов достигают десятков микрометров по длине и нескольких микрометров по толщине, что указывает на относительно медленный рост кристаллов и отсутствие жестких ограничений по перенасыщению раствора.

На низком увеличении (порядка 500×) порошок представлен рыхлыми агрегатами неправильной формы с развитой пористостью и крупными межагломератными порами темного контраста (рис. 4). Такие структуры типичны для осажденного гидроксиапатита после сушки и прокаливания, когда первичные кристаллы сцепляются между собой по контактными гранями. Наличие как массивных агломератов, так и более мелких сыпучих фрагментов указывает на неравномерную прочность межкристаллитных связей и подтверждает эффективность последующего стадийного помола для получения фракций с контролируемым размером частиц (рис. 5).

На изображении с увеличением 5000× видны сильно диспергированные частицы, образующие губчатые конгломераты из субмикронных и нанометрических кристаллитов. Края частиц размыты, отдельные кристаллы фрагментированы, что соответствует интенсивному механическому измельчению исходных пластинчатых кристаллов. Уменьшение характерного размера до единиц сотен нанометров в сочетании с высокой удельной поверхностью свидетельствует о формировании наноструктурированного гидроксиапатита, перспективного для применения в биорезорбируемых покрытиях и композиционных матрицах.

Частицы имеют форму удлиненных и изометричных пластин и блоков с четкими гранями и плоскими фасетками, что свидетельствует о направленном кристаллическом росте в условиях контролируемого перенасыщения раствора. На ряде кристаллов прослеживаются ступенчатые участки и сколы по плоскостям, характерным для анизотропного роста.

Наличие крупных межагломератных пор указывает на потенциально высокую смачиваемость и хорошую пропитку связующим при дальнейшем введении в фотополимеризующую суспензию.

Агломераты формируют сеть мелких пор и каналов, обеспечивающих очень высокую удельную поверхность и потенциально высокую активность материала (ускоренная растворимость, улучшенная сорбционная способность, повышенная реакционная способность при спекании) (рис. 6). Такая морфология подтверждает эффективность стадии помола для перехода от крупнокристаллического к наноструктурированному гидроксиапатиту и делает данный порошок перспективным для применения в биоактивных покрытиях и наполнителях для полимерных матриц (рис. 7).

Совокупность морфологических признаков позволяет заключить, что выбранные условия синтеза обеспечивают формирование хорошо кристаллизованного гидроксиапатита с выраженной анизотропией роста кристаллов и последующей возможностью регулировать дисперсность методом механического помола. Наличие как крупных пластинчатых кристаллов, так и их субмикронных фрагментов указывает на сохранение фа-

зовой однородности материала при изменении размера частиц, что важно для воспроизводимости свойств в дальнейшем.

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ образца гидроксиапатита

EDXRF, выполненный на настольном спектрометре Xepemetrix X-Calibur, показал, что спектр представлен интенсивными пиками элементов кальция и фосфора при энергиях их характеристических линий K-серии. Это подтверждает, что основой материала является фосфат кальция апатитного типа и что матрица образца химически однородна по основным катиону и аниону (рис. 8).

Помимо основных элементов, в низкоэнергетической области спектра регистрируются сигналы кислорода и углерода, связанные, соответственно, с оксидной природой фосфата кальция и возможными следами углеродсодержащих примесей или остаточного органического компонента подготовительного этапа (табл. 2). Пики легких элементов имеют меньшую интенсивность и более широкий профиль, что согласуется с ограниченной чувствительностью EDXRF-метода к элементам с низким атомным номером и не указывает на существенное отклонение от стехиометрического состава гидроксиапатита.

В спектре также идентифицируются слабые линии примесных элементов (например, Al, Sr и др.), амплитуда которых существенно ниже по сравнению с основными пиками Ca и P. Наличие этих сигналов может быть обусловлено как особенностями исходных реагентов или модифицирующих добавок, так и вкладом матрицы подложки или элементов конструкции ячейки спектро-

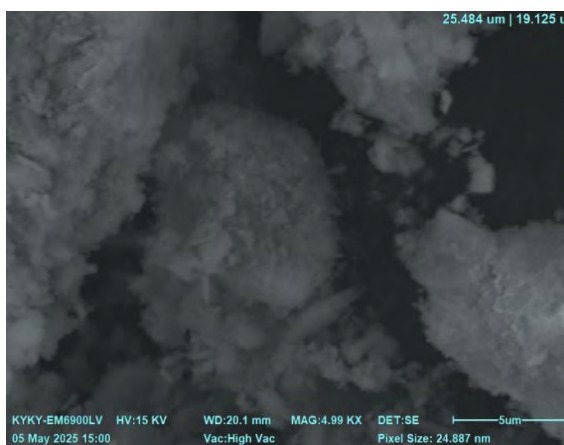


Рисунок 7. На высоком увеличении наблюдаются сильно измельченные частицы гидроксиапатита, сгруппированные в рыхлые губчатые агрегаты

Figure 7. Highly crushed hydroxyapatite particles grouped into loose spongy agglomerates at high magnification

метра; их суммарная доля в составе образца оценивается как незначительная.

Отсутствие выраженных пиков тяжелых и потенциально токсичных элементов (Pb, Cd и др.) свидетельствует о высокой химической чистоте синтезированного гидроксиапатита и отсутствии критичных по биомедицинским требованиям загрязнений. Полученный спектр в целом характерен для высококачественного гидроксиапатита, а соотношение интенсивностей линий Ca и P соответствует ожидаемому для материала с близкой к стехиометрической мольной долей Ca/P, что подтверждает корректность выбранных условий синтеза и термообработки образцов.

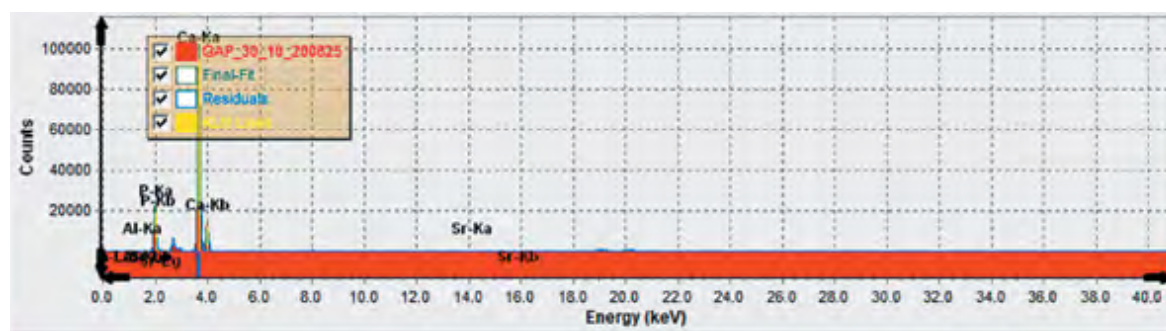


Рисунок 8. Результаты энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа образца гидроксиапатита

Figure 8. Results of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of a hydroxyapatite sample

Элемент	Линия	Интенсивность	Концентрация	Ед. измер.
Al	Ka	4,000	1,539	wt. %
P	Ka	1678,650	41,343	wt. %
Ca	Ka	9709,880	57,098	wt. %
Sr	Ka	15,140	0,020	wt. %
Общее			100,000	

Таблица 2. Элементный состав синтезированного гидроксиапатита по данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

Table 2. Elemental composition of synthesized hydroxyapatite according to energy-dispersive X-ray fluorescence analysis

Соотношение кальция к фосфору в образце составило 1,38, что ниже стехиометрического значения 1,67, характерного для гидроксиапатита натуральной кости. Это указывает на то, что полученный гидроксиапатит не полностью соответствует минералу костной ткани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы разработан и апробирован протокол синтеза гидроксиапатита методами соосаждения и гидротермального синтеза, обеспечивающий получение высокодисперсного порошка с контролируемой морфологией и высокой степенью кристалличности, подтвержденной СЭМ и РФА-анализом. На основе полученного гидроксиапатита создана высоконагруженная фотополимерная суспензия с массовой долей неорганической фазы 60%, стабильная при хранении и пригодная для DLP-3D-печати при стандартных режимах экспоненции.

Установлена важнейшая роль молекулярной организации органической матрицы и дисперсантов: благодаря их оптимизации удалось одновременно достичь высокой вязкости и устойчивости к агрегации, несмотря на большую объемную концентрацию заполнителя. Такое свойство обеспечивает оптимизацию светового окна для печати даже при ~60 об. % ГА, несмотря на известные трудности просвечивания.

Реализация тонкого контроля фотохимических параметров (выбор инициатора, абсорбера, рекомбинация световых импульсов) позволяет избежать неполного отверждения, расслоения и дефектов межслойной адгезии.

Показано, что увеличение мощности УФ-излучения до 40 мВт/см² и подбор оптимального времени экспозиции (6–10 с) обеспечивают формирование равномерно полимеризованных слоев толщиной порядка 0,7–0,9 мм без признаков неполного отверждения, что свидетельствует о высокой фоточувствительности системы и ее пригодности для послойного формирования керамических изделий сложной геометрии. Морфологические и элементные характеристики синтезированного гидроксиапатита, отсутствие токсичных примесей и возможность тонкой настройки реологических и оптических свойств суспензии подтверждают перспективность предложенной композиции для создания персонализированных керамических имплантатов в стоматологии, челюстно-лицевой и ортопедической хирургии.

Выводы

1. Синтез гидроксиапатита методами соосаждения и гидротермального синтеза позволил получить хорошо кристаллизованный порошок с контролируемой морфологией, широким диапазоном размеров частиц (от нанометрового до десятков микрометров) и развитой пористой структурой, что подтверждено данными СЭМ. Такая морфология обеспечивает высокую удельную поверхность, хорошую смачиваемость и перспективна для использования в фотополимерных суспензиях и биоматериалах.

2. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ показал, что образец характеризуется преобладанием кальция и фосфора при близком к стехиометрическому соотношению Са/Р и отсутствием значимых токсичных примесей, что подтверждает соответствие синтезированного гидроксиапатита требованиям к биомедицинским материалам.

3. Разработана рецептура высоконагруженной (60% масс.) фотополимерной суспензии на основе акрилатных и метакрилатных мономеров, фотоиницирующей системы и диспергированного гидроксиапатита, обеспечивающая технологичную вязкость, устойчивость к агрегации и отсутствие выраженного оседания частиц при хранении. Подобранный протокол дегазации и фасовки позволяет сохранять однородность суспензии и предотвращать дефекты, связанные с пузырьками воздуха.

4. Установлено, что при мощности УФ-излучения 40 мВт/см² оптимальное время экспозиции 6–10 с обеспечивает формирование равномерно отвержденных слоев толщиной около 0,7–0,9 мм при достижении плато по толщине полимеризации. Это указывает на эффективное использование фотоинициаторов, достаточную глубину проникновения излучения и пригодность суспензии для DLP-печати слоев с типичной технологической толщиной.

5. Показано, что разработанная фотополимерная композиция на основе гидроксиапатита совместима с режимами работы DLP-принтера и обеспечивает стабильное формирование образцов без выраженных дефектов сцепления по оси Z. Полученные данные создают основу для последующей оптимизации режимов термообработки, исследования микроструктуры спеченной керамики, ее механических характеристик и биосовместимости с целью внедрения технологии в клиническую практику (стоматология, челюстно-лицевая хирургия, травматология и ортопедия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- 1 Bose S., Akdogan E.K., Balla V.K., Ciliveri S., Colombo P., Franchin G., et al. 3D printing of ceramics: Advantages, challenges, applications, and perspectives. *J Am Ceram Soc.* 2024;107:7879–920. DOI: 10.1111/jace.20043
- 2 Duque-Urbe C., López Vargas V., Moreno Florez A.I., Pelaez-Vargas A., Ossa A., Cárdenas-Ramírez C., et al. Obtaining biocompatible ceramic scaffolds of calcium phosphates through ceramic stereolithography. *J Mater Sci Mater Med.* 2025;36(1):52. DOI: 10.1007/s10856-025-06903-5
- 3 Fruhstorfer J., Aneziris Ch.G. Influence of particle size distributions on the density and density gradients in uniaxial compacts. *Ceramics Intern.* 2017;43(16):13175–84. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.011
- 4 Nguyen M.T.H., Kim J.H., Jang W.T., Jung Y.J., Park E.J., Ha T.H., et al. Role of GO and photoinitiator concentration on curing behavior of PEG-based polymer for DLP 3D printing. *ACS Omega.* 2024;9(3):3287–94. DOI: 10.1021/acsomega.3c05378
- 5 Nam J., Kim M. Advances in materials and technologies for digital light processing 3D printing. *Nano Converg.* 2024;11(1):45. DOI: 10.1186/s40580-024-00452-3
- 6 Bai Y., Wu N., Li X., Liu Z., Li K., Jiao T., et al. Recent progress of 3D printed responsive scaffolds for bone repair: A review. *Mater Today Bio.* 2025;35:102351. DOI: 10.1016/j.mtbio.2025.102351
- 7 Kennedy B.M., De Barra E., Hampshire S., Kelleher M.C. Investigation of oleic acid as a dispersant for hydroxyapatite powders for use in ceramic filled photo-curable resins for stereolithography. *J Eur Ceramic Soc.* 2023;43(15):7146–66. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.028

- 8 Khan A.R., Grewal N.S., Jun Z., Tawfiq F.M.O., Tchier F., Muhammad Zulqarnain R., et al. Raising the bar: progress in 3D-printed hybrid bone scaffolds for clinical applications: a review. *Cell Transplant.* 2024;33:9636897241273562. DOI: 10.1177/09636897241273562
- 9 Roohani I., Newsom E., Zreiqat H. High-resolution vat-photopolymerization of personalized bioceramic implants: new advances, regulatory hurdles, and key recommendations. *Int Mater Rev.* 2023;68(8):1075–97. DOI: 10.1080/09506608.2023.2194744
- 10 Long C., Liu Z., Liu C., Chen Z. Ceramic additive manufacturing via vat photopolymerization. *Mater Sci Addit Manuf.* 2025;4(3):025200031. DOI: 10.36922/MSAM025200031
- 11 Morrell R. A national measurement good practice guide No. 12: Biaxial flexural strength testing of ceramic materials. Teddington; 1998.
- 12 Niu Y., Jiang W., Yang L., Guan F., Yang Zh., Fan Z. Preparation of low-cost high strength soluble ceramic cores using heavy calcium carbonate by binder jetting and vacuum impregnation. *J Eur Ceram Soc.* 2023;43(16):7714–20. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.019
- 13 Mkhitarian L., Baghdasaryan L., Khachatryan Zh., Aghayan M., Rodriguez M.A., Rstakyan V. Optimization of hydroxyapatite-PEGDA slurry for vat polymerization: Microstructure and mechanical properties of 3D printed bioscaffolds. *Bol Soc Esp Cerám Vidrio.* 2025;64(5):100459. DOI: 10.1016/j.bsecv.2025.100459
- 14 Lai H., Peng X., Li L., Zhu D., Xiao P. Novel monomers for photopolymer networks. *Progress Polymer Sci.* 2022;128:101529. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101529
- 15 Liu M., Wang Y., Zhang H., Liu X., Wei Q., Li M., et al. Effects of dispersant concentration on the properties of hydroxyapatite slurry and scaffold fabricated by digital light processing. *J Manufact Processes.* 2024;109:460–70. DOI: 10.1016/j.jmapro.2023.12.040
- 16 Setter R., Schmöler S., Rudolph N., Moukhina E., Wudy K. Thermal stability and curing behavior of acrylate photopolymers for additive manufacturing. *Polym Eng Sci.* 2023;63(7):2180–92. DOI: 10.1002/pen.26355
- 17 Voet V.S.D., Strating T., Schnelting G.H.M., Dijkstra P., Tietema M., Xu J., et al. Biobased acrylate photocurable resin formulation for stereolithography 3D printing. *ACS Omega.* 2018;3(2):1403–8. DOI: 10.1021/acsomega.7b01648
- 18 Hayek El J., Belaid H., Cornette de Saint Cyr L., Chawich El G., Coy E., Iatsunskiy I., et al. 3D printed bioactive calcium silicate ceramics as antibacterial scaffolds for hard tissue engineering. *Mater Adv.* 2024;5:3228–46. DOI: 10.1039/D3MA01088K
- 19 Bennett J. Measuring UV curing parameters of commercial photopolymers used in additive manufacturing. *Addit Manuf.* 2017;18:203–12. DOI: 10.1016/j.addma.2017.10.009
- 20 Niedźwiedz M.J., Demirci G., Kantor-Malujdy N., El Fray M. Influence of photoinitiator type and curing conditions on the photocuring of soft polymer network. *Materials (Basel).* 2023;16(23):7348. DOI: 10.3390/ma16237348
- 21 Zhang F., Zhou S., You H., Zhang G., Yang J., Shi Y. 3D printing of ceramic matrix composites: Strengthening and toughening strategies. *Composites Part B: Engineering.* 2025;297(4):112335. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112335
- 22 Sim J.-H., Koo B.-K., Jung M., Kim D.-S. Study on debinding and sintering processes for ceramics fabricated using digital light processing (DLP) 3D printing. *Processes.* 2022;10(11):2467. DOI: 10.3390/pr10112467
- 23 Jiang X., Liu J., Wang Y., Ding Z., Liu J., Ji L., et al. Prediction model for sintering shrinkage in micro-nano ceramic 3D printing of triply periodic minimal surface structures. *Materials Design.* 2025;260:115053. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.115053
- 24 Li C., Chen G., Wang Y., Xu W., Hu M. Indirect co-culture of osteoblasts and endothelial cells in vitro based on a biomimetic 3D composite hydrogel scaffold to promote the proliferation and differentiation of osteoblasts. *PLOS ONE.* 2024;19(3):e0298689. DOI: 10.1371/journal.pone.0298689
- 25 Subramaniam D., Sekaran S. In vitro biocompatibility assessment of a novel membrane containing magnesium-chitosan/carboxymethyl cellulose and alginate intended for bone tissue regeneration. *Cureus.* 2024;16(2):e54597. DOI: 10.7759/cureus.54597
- 26 Wang S., Lin J., Jin H., Yang Y., Huang G., Wang J. Photopolymerization-based three-dimensional ceramic printing technology. *3D Print Addit Manuf.* 2024;11(1):406–14. DOI: 10.1089/3dp.2022.0132
- 27 Vijayan A., Vishnu J., A R., Shankar B., Sambhudevan S. A review on hydroxyapatite fabrication: from powders to additive manufactured scaffolds. *Biomater. Sci.* 2025;13(4): 913–45. DOI: 10.1039/D4BM00972J
- 28 Mondal S., Park S., Choi J., Vu T.T.H., Doan V.H.M., Vo T.T., et al. Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials. *Adv Colloid Interface Sci.* 2023;321:103013. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013
- 29 Huang Y.T., Imura M., Nemoto Y., Cheng C.H., Yamauchi Y. Block-copolymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticles with high surface area and uniform size. *Sci Technol Adv Mater.* 2011;12(4):045005. DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/045005
- 30 Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *J Biomed Mater Res.* 2002;62(4):600–12. DOI: 10.1002/jbm.10280
- 31 Ma M.G., Zhu Y.J., Chang J. Monetite formed in mixed solvents of water and ethylene glycol and its transformation to hydroxyapatite. *J Phys Chem B.* 2006;110(29):14226–30. DOI: 10.1021/jp061738r
- 32 Wang Y.J., Lai C., Wei K., Chen X., Ding Y., Wang Z.L. Investigations on the formation mechanism of hydroxyapatite synthesized by the solvothermal method. *Nanotechnology.* 2006;17:4405–13. DOI: 10.1088/0957-4484/17/17/020
- 33 Kim, MS; Kim, YJ. Synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite in the presence of amphiphilic triblock copolymer. *Mater. Lett.* 2012;66(1):33–5. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.08.050
- 34 Wang P., Li C., Gong H., Jiang X., Wang H., Li K. Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. *Powder Technol.* 2010;203:315–21. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.05.023
- 35 Müller F.A., Gbureck U., Kasuga T., Mizutani Y., Barralet J.E., Lohbauer U. Whisker-reinforced calcium phosphate cements. *J Am Ceram Soc.* 2007;90(11):3694–7. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01967.x
- 36 Jokić B., Mitrić M., Radmilović V., Drmanić S., Petrović R., Janacković D. Synthesis and characterization of monetite and hydroxyapatite whiskers obtained by a hydrothermal method. *Ceram. Int.* 2011;37(1):167–73. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.08.032
- 37 Zhang H., Darvell B.W. Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide. *Acta Biomater.* 2010;6(8):3216–22. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.011
- 38 Gopi D., Bhalaji P.R., Prakash V.C.A., Ramasamy A.K., Kavitha L., Ferreira J.M.F. An effective and facile synthesis of hydroxyapatite powders using oxalic acid-ethylene glycol mixture. *Curr Appl Phys.* 2011;11(3):590–3. DOI: 10.1016/j.cap.2010.10.003
- 39 Gshalaev V.S., Demirhan A.C. (editors) *Hydroxyapatite: synthesis, properties, and applications.* Nova Science Publishers; 2012.
- 40 Li C., Zhao L., Han J., Wang R., Xiong C., Xie X. Synthesis of citrate-stabilized hydrocolloids of hydroxyapatite through a novel two-stage method: a possible aggregates-breakdown mechanism of colloid formation. *J Colloid Interface Sci.* 2011;360(2):341–9. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.04.059
- 41 Orlovskii V.P., Komlev V.S., Barinov, S.M. Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics. *Inorganic Materials.* 2002;38:973–84. DOI: 10.1023/A:1020585800572

- © Биялов А.Р., Карчевский С.Г., Тихонов А.А., Галаудинов М.Ф., Акбашев В.Н., Данилко К.В., Пятницкая С.В., Ахатов И.Ш., Джуринский Д.В., Абдрахимов Р.В., Буренина И.В., Ишемгулов Р.Р., 2025
- © Bilyalov A.R., Karchevsky S.G., Tikhonov A.A., Galautdinov M.F., Akbashaev V.N., Danilko K.V., Piatnitskaia S.V., Akhatov I.Sh., Dzhurinskiy D.V., Abdrakhimov R.V., Burenina I.V., Ishemgulov R.R., 2025