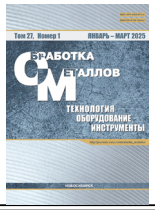
Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2025 Том 27 № 1 с. 172–191
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.1-172-191

НГТУ НЭТИ

Обработка металлов
(технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Разработка и исследование композиционных материалов из акрилата с ПЭЭК для изготовления имплантатов тазобедренного сустава методом аддитивного производства (DLP 3D-печать)

Йогирадж Дама [1, a], ***Бхагван Джоги*** [1, b, *], ***Раджу Паваде*** [1, c], ***Шибам Пал*** [2, d], ***Йогеш Гаиквад*** [2, e]

[1] Технологический университет доктора Бабасахеба Амбедкара, Лонере, Райгад, Махараштра, 402103, Индия
[2] Национальная химическая лаборатория CSIR, Пашан, Пуна, Махараштра, 411008, Индия

[a] https://orcid.org/0009-0008-5404-4347, yogirajdama@dbatu.ac.in; [b] https://orcid.org/0000-0003-2099-7533, bfjogi@dbatu.ac.in;
[c] https://orcid.org/0000-0001-7239-625X, rspawade@dbatu.ac.in; [d] https://orcid.org/0000-0002-3681-5039, shibampal123456@gmail.com;
[e] https://orcid.org/0009-0003-3211-0861, ym.gaikwad@ncl.res.in

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 678.8

История статьи:
Поступила: 26 ноября 2024
Рецензирование: 14 декабря 2024
Принята к печати: 06 января 2025
Доступно онлайн: 15 марта 2025

Ключевые слова:
3D-печать
Биоматериалы
FDM
Имплантат
Направление печати
PLA
Износостойкость

АННОТАЦИЯ

Введение. Замена тазобедренного сустава является наиболее сложной и критически важной ортопедической операцией по сравнению с заменой коленного и плечевого суставов. За последние несколько десятилетий произошло значительное развитие технологии замены тазобедренного сустава, а различные биоматериалы были существенно усовершенствованы. Все больше операций по замене тазобедренного сустава проходят успешно, что помогает людям восстановить нормальную повседневную активность и трудовую деятельность, приближенную к состоянию до перелома. Однако необходимость повторной операции уже по замене имплантата у активных пациентов по-прежнему наблюдаются через несколько лет после первичной операции. Это подчеркивает необходимость разработки долговечных биоматериалов и индивидуализированных имплантатов тазобедренного сустава для снижения износа имплантата и риска вывиха. В данном исследовании разработан новый композиционный биоматериал на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) в акрилате с различным массовым содержанием ПЭЭК (0, 5 и 10 %) в акрилатном базовом материале. Проведены испытания для определения его свойств, биосовместимости и возможности 3D-печати. На основе разработанного материала методом 3D-печати изготовлены стержни (в соответствии со стандартом ASTM) для последующего изучения скорости изнашивания. Возможность использования разработанных композиционных материалов для изготовления эндопротезов также была тщательно исследована. **Цель работы.** Целью данного исследования является разработка и изучение нового композитного биоматериала на основе ПЭЭК в акрилате с различным массовым содержанием ПЭЭК (0, 5 и 10 %) в акрилатном базовом материале. В рамках исследования проведена оценка свойств, биосовместимости и возможности 3D-печати материала. На 3D-принтере с использованием технологии печати цифровым проектором (DLP) при комнатной температуре были напечатаны стержни, соответствующие стандарту ASTM. Проведено экспериментальное исследование износостойкости в условиях сухого трения скольжения полученных образцов для определения влияния массовой доли ПЭЭК на скорость изнашивания и прочность разработанного материала при трении о диск из стали SS 316. Для анализа структуры поверхности и распределения элементов в материале использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС). **Методы исследования.** Для 3D-печати стержней, соответствующих стандарту ASTM, и ацетабулярного вкладыша с различным массовым содержанием ПЭЭК в акрилате использовали технологию 3D-печати, основанную на спекании полимера цифровым светодиодным проектором (DLP). Испытания на сухое трение скольжения проводили с использованием машины трения, реализующей схему «стержень – диск». В ходе испытаний варьировали скорость вращения диска и нормальную нагрузку на стержень. Исследования были спланированы для определения влияния входных параметров на скорость изнашивания. Проведено 9 экспериментов на дистанции скольжения 4 км для каждого варианта массового содержания ПЭЭК. Диапазон нагрузки составлял 20…100 Н, а скорость скольжения варьировали от 450 до 750 об/мин. Структура поверхности и распределение элементов были проанализированы методами энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). **Результаты и обсуждение.** Данное исследование демонстрирует преимущества варьирования массовой доли ПЭЭК в акрилате для биоматериалов, изготовленных методом DLP. Анализ результатов СЭМ, ЭДС и испытаний на изнашивание показал, что композит с 10 масс. % ПЭЭК в акрилате обладает превосходной микроструктурной целостностью, однородностью элементов и значительно более высокой износостойкостью. Композиционный материал из акрилата с 10 масс. % ПЭЭК, полученный с помощью DLP 3D-печати, пригоден для биомедицинских имплантатов и использования в здравоохранении.

Для цитирования: Разработка и исследование композиционных материалов из акрилата с ПЭЭК для изготовления имплантатов тазобедренного сустава методом аддитивного производства (DLP 3D-печать) / Й.Б. Дама, Б.Ф. Джоги, Р. Паваде, Ш. Пал, Й.М. Гаиквад // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2025. – Т. 27, № 1. – С. 172–191. – DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.1-172-191.

Введение

Имплантаты тазобедренного сустава играют ключевую роль в современной ортопедической хирургии и широко применяются для лечения заболеваний, таких как остеоартрит,

***Адрес для переписки**
Джоги Бхагван Фатру, профессор
Технологический университет доктора Бабасахеба Амбедкара,
Лонере, Райгад,
402103, Махараштра, Индия
Тел.: +91 942-116-6370, **e-mail:** bfjogi@dbatu.ac.in

ревматоидный артрит, переломы шейки бедра и врожденные деформации [1]. Эти имплантаты предназначены для замены поврежденного тазобедренного сустава, восстановления двигательной функции и снижения болевого синдрома [2]. В связи с ответственной функцией поддержания массы тела и обеспечения движений материалы для тазобедренных имплантатов должны обладать превосходными механическими свойствами, биосовместимостью и долговечностью [3]. Аддитивные технологии (АТ), или 3D-печать, коренным образом изменили биомедицинскую инженерию, открыв возможности для создания сложных геометрических форм и персонализированных имплантатов, адаптированных к индивидуальной анатомии пациента [4]. В частности, методы аддитивного производства позволяют использовать пористые титановые сплавы, что способствует улучшению остеоинтеграции и минимизации разницы в жесткости между имплантатом и костью, обеспечивая тем самым благоприятные долгосрочные результаты для пациентов [5]. В настоящем исследовании проводится оценка механических свойств, биосовместимости и общей эффективности имплантатов тазобедренных суставов, изготовленных как из традиционных материалов, так и с применением аддитивных технологий [6]. Целью работы является изучение потенциала аддитивного производства для улучшения результатов лечения пациентов посредством преодоления ограничений, присущих классическим имплантатам, таких как эффект «экранирования» от нагрузки и недостаточная интеграция с костной тканью [7].

Среди всего спектра полимерных биоматериалов полиэфирэфиркетон (ПЭЭК, PEEK) выделяется своей пригодностью для 3D-печати, превосходя другие материалы, используемые в ортопедической имплантологии [8]. ПЭЭК (PEEK) находит применение в традиционных производственных процессах при создании различных биомедицинских имплантатов [9]. Он характеризуется высокой прочностью и модулем Юнга, близким к соответствующему показателю кости человека, что позволяет минимизировать эффект «экранирования» от нагрузки и повысить стабильность имплантата. Благодаря этим свойствам ПЭЭК (PEEK) является перспективным материалом для изготовления несущих элементов, таких как чашки тазобедренного сустава [10]. ПЭЭК (PEEK) обладает высокой термической стабильностью и температурой плавления около 343 °C. Это позволяет ему выдерживать процессы стерилизации, необходимые для медицинских имплантатов, без деградации, что обеспечивает сохранение свойств на протяжении всего срока службы в организме [11]. Кроме того, ПЭЭК (PEEK) демонстрирует исключительную химическую стойкость к широкому спектру веществ, включая растворители, кислоты и основания, что гарантирует его долговечность и стабильность в условиях организма без возникновения нежелательных реакций [12]. Биосовместимость ПЭЭК (PEEK) как надежного материала для биомедицинских применений подтверждена многочисленными исследованиями [13, 14].

Для адекватной оценки применимости ПЭЭК (PEEK) в несущих ортопедических имплантатах ключевое значение имеют механические испытания и исследования износостойкости. В частности, Редди и др. (Reddy et al.) [15] исследовали механические свойства напечатанных образцов ПЭЭК (PEEK), предназначенных для зубных имплантатов, и установили, что образцы, изготовленные при угле растра (45°/−45°), демонстрируют улучшенные показатели прочности на растяжение, сжатие и изгиб. Это свидетельствует о перспективности ПЭЭК (PEEK) как альтернативы титану и диоксиду циркония в стоматологии. Чжан и др. (Zhang et al.) [16] в своих исследованиях композитного имплантата ПЭЭК-Ti_6Al_4V, в рамках проведения механических испытаний, оценивали прочность на сжатие и износостойкость в соответствии со стандартными протоколами ASTM. Ду и др. (Du et al.) [17] изучали механические характеристики каркасов из композиционного материала ПЭЭК-SiN.

Анализ ПЭЭК-имплантатов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволяет получить ценные сведения о морфологии поверхности и микроструктурных особенностях материала. Так, Лим и др. (Lim et al.) в 2019 году [18] использовали СЭМ для оценки пористости различных напечатанных конструкций из ПЭЭК и титана. Результаты показали, что размер пор около 1,2 мм наиболее соответствует структуре губчатой кости человека. Доказано, что данный оптимальный размер пор улучшает

остеоинтеграцию, поскольку СЭМ-изображения демонстрируют, что шероховатая текстура поверхности пористых структур способствует увеличению силы отрыва и в целом повышению способности к костной интеграции [19]. С другой стороны, СЭМ-анализ, проведенный Карпентером и др. (Carpenter et al.) в 2018 году [20], выявил существенные различия между пористыми ПЭЭК- и титановыми имплантатами. В 2020 году Вирпе и др. (Virpe et al.) [21] провели анализ полимерных композитов, продемонстрировавший успешное внедрение углеродных наполнителей в матрицу PLA с использованием FDM 3D-печати.

В то же время взаимосвязь между микроструктурными характеристиками, определенными методом СЭМ, и их влиянием на механизмы изнашивания при испытаниях по схеме «стержень – диск» остается недостаточно изученной [22, 23]. Отмечается, что не все полимерные биоматериалы, такие как СВМПЭ (UHMWPE), ПЭВП (HDPE) и ПЭ (PE), легко поддаются 3D-печати, что обусловливает необходимость применения альтернативных полимеров, включая ПЭЭК (PEEK), ПЛА (PLA), а также композитных полимерных материалов, которые были бы пригодны для 3D-печати и соответствовали требованиям, предъявляемым к имплантатам [24]. Таким образом, исследование характеристик скорости изнашивания имплантатов тазобедренного сустава является важной задачей, в связи с чем проводятся дополнительные исследования параметров изнашивания с использованием разнообразных полимерных биоматериалов, композитов и биоматериалов с покрытиями [25]. Различные методы испытаний, применяемые для оценки износостойкости и механических свойств полимерных материалов, могут быть успешно использованы и в области биоматериалов [27, 28].

В рамках данной работы предпринята попытка исследования ПЭЭК (PEEK) в составе биоматериала на основе акрилатного полимера для разработки тазобедренных имплантатов, которые возможно изготавливать посредством 3D-печати при комнатной температуре [26]. ***Задачи исследования*** включают в себя изучение влияния степени армирования на микроструктурную целостность, распределение элементов и характеристики износа, что внесет вклад в создание материалов на основе ПЭЭК (PEEK) для ортопедических целей. Кроме того, планируется проведение триботехнических испытаний напечатанных стержней, соответствующих стандарту ASTM, по схеме «штифт – диск» для оценки характеристик скорости изнашивания.

Для проведения исследований было использовано оборудование для 3D-печати цифровым проектором (DLP), предоставленное Национальной химической лабораторией (NCL) в Пуне, штат Махараштра, Индия, а также оборудование для испытаний на изнашивание, расположенное на кафедре машиностроения VIIT в том же городе.

Методы

Подготовка материалов

Составы композиционных материалов включали 0, 5 и 10 % ПЭЭК (PEEK) (по массе) в акрилатном основном материале. Композитные смолы готовили путем смешивания ПЭЭК-акрилатной смолы с различным содержанием ПЭЭК (PEEK) (5 и 10 % по массе). На рис. 1 представлена схема процесса приготовления смолы для 3D-печати и последующего изготовления физических объектов методом 3D-печати. Предварительная подготовка смолы заключалась в растворении реакционноспособных разбавителей, таких как трицикло[5.2.1.0^{2-6}]декандиметанол диакрилат (TCDDA), этоксилированный бисфенол А диметакрилат (BPAEDMA), и фотоинициаторов в акрилатном связующем.

Полученная смоляная смесь загружалась в DLP 3D-принтер, где процесс печати инициировался посредством послойного отверждения материала.

При 3D-печати цифровым проектором (DLP), как показано на рис. 2, *а*, этот проектор используется для формирования изображения целого слоя печатаемого объекта на поверхности ванны с жидким фотополимером. Под воздействием проецируемого изображения происходит селективное затвердевание фотополимерной смолы, соответствующее форме слоя. После отверждения каждого слоя платформа построения поднимается, отделяя сформированный слой от ванны со смолой, и формируется объемная 3D-модель объекта. Для очистки полученного изделия и окончательной полимеризации смолы исполь-

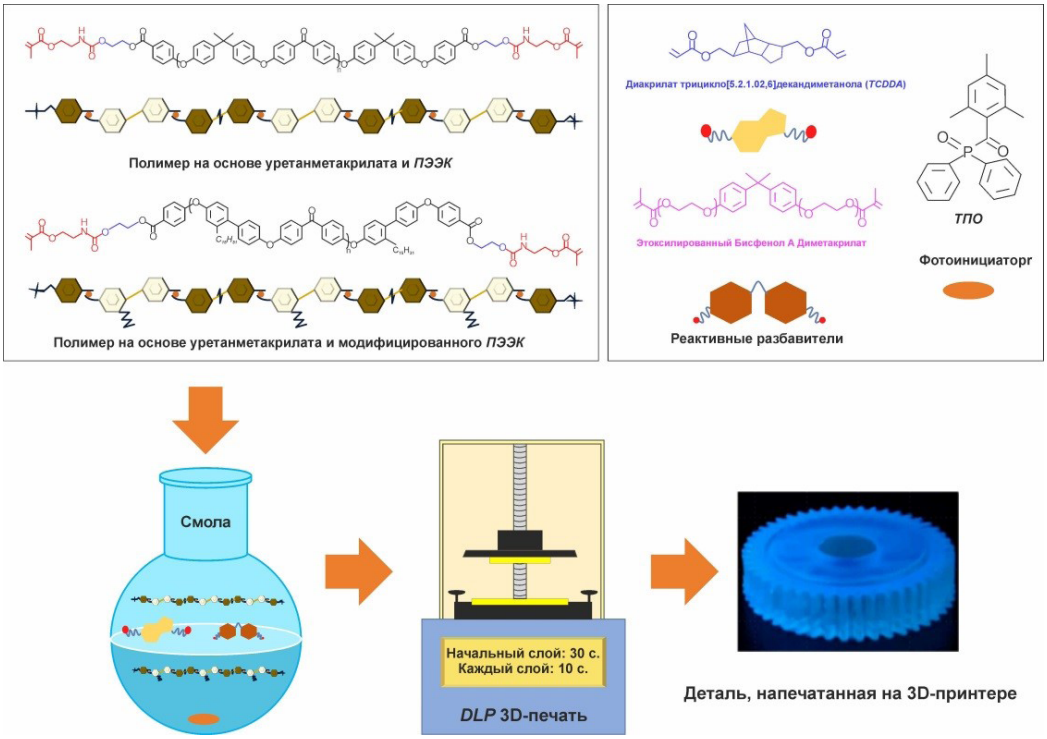
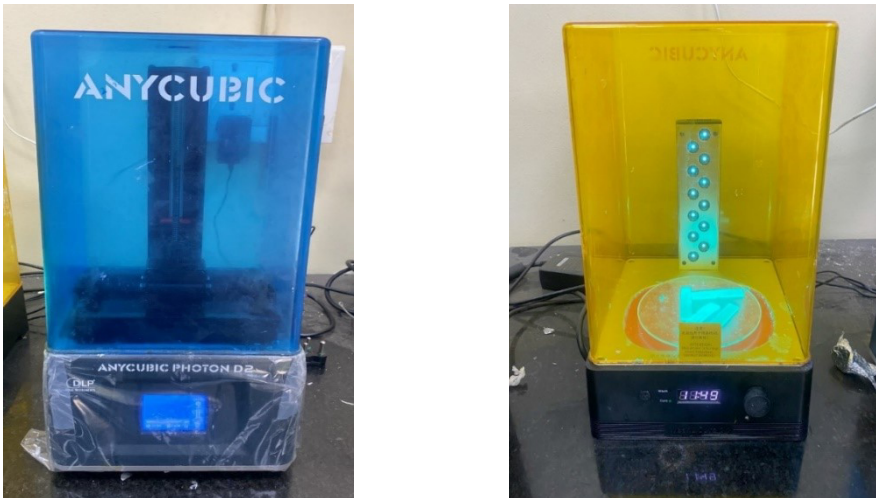


Рис. 1. Методика подготовки материалов, использованная в исследовании [26]

Fig. 1. Material preparation methodology used in the study [26]



а *б*

Рис. 2. Метод DLP 3D-печати:

а – DLP 3D-принтер; *б* – машина для промывки и отверждения

Fig. 2. DLP 3D printing method:

а – *DLP* 3DPrint; *б* – wash and cure machine

зуется машина для промывки и доотверждения (рис. 2, *б*). Композитный биоматериал на основе ПЭЭК (PEEK) и акрилата применялся для 3D-печати стержней, соответствующих стандарту ASTM, и фрагмента эндопротеза тазобедренного сустава.

Начальное время отверждения слоя составляло 30 секунд, а затем 10 секунд для каждого последующего слоя. Стержни, соответствующие стандарту ASTM (диаметр 10 мм и высота 15 мм), были напечатаны в контролируемых условиях для обеспечения однородного размера и формы.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для повышения электропроводности неметаллических образцов проводили напыление тонкого слоя золота (Au). Слой золота толщиной около 10 нм наносили с помощью устройства для ионного напыления. Этот этап необходим для минимизации эффектов заряжения, возникающих при проведении СЭМ-анализа, которые могут приводить к искажениям изображения и ухудшению разрешения. Выбор золота обусловлен его высокой электропроводностью и минимальным взаимодействием с электронным пучком. Принцип работы СЭМ-установки Zeus представлен на рис. 3. СЭМ-анализ осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeus с полевой эмиссией, который характеризуется высоким разрешением и универсальностью применения в материаловедении. Рабочее ускоряющее напряжение микроскопа составляло 20 кВ. Выбранное значение напряжения является оптимальным компромиссом между необходимостью получения изображений с высоким разрешением и обеспечением достаточной глубины проникновения электронного пучка в материал образца. Применение более низких напряжений может оказаться недостаточным для проникновения, особенно в случае композиционных материалов с неоднородным распределением плотности, что будет ограничивать глубину анализа. Схема экспериментальной установки, использованной для проведения СЭМ-анализа, представлена на рис. 3.

Изображения образцов получали при различных увеличениях: 500×, 1000×, 2000× и 5000×. Небольшие увеличения использовали для изучения общей морфологии поверхности и выявления макроскопических дефектов, таких как трещины, поры и распределение армирующих частиц. Более высокие увеличения применяли для анализа микроструктурных деталей, включая межфазную границу между ПЭЭК-матрицей и армирующими частицами, морфологию отдельных частиц и микродефекты (микротрещины, поры), которые могут негативно влиять на механические свойства материала.

Для изучения микроструктурных особенностей, структуры поверхности и элементного состава исследуемых материалов, а именно чистого акрилата (базовый материал), композита с 5 масс. % ПЭЭК в акрилате и композита с 10 масс. % ПЭЭК в акрилате [28], применяли методы энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Использование данных методов необходимо для оценки распределения армирующих частиц ПЭЭК в акрилатной матрице и выявления потенциальных микроструктурных дефектов, способных ухудшить эксплуатационные характеристики материала в биомедицине.

Качество подготовки образцов имеет решающее значение для получения достоверных

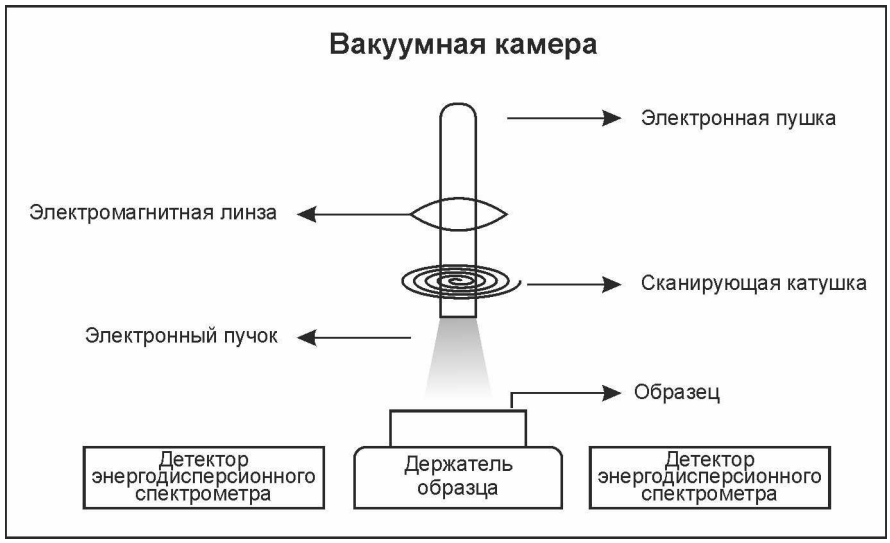


Рис. 3. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа (СЭМ)

Fig. 3. Working principle of scanning electron microscope (*SEM*)

данных СЭМ-анализа и формирования изображений высокого разрешения. Образцы были нарезаны на фрагменты размером приблизительно 10×10 мм, что обеспечивало их размещение в рабочей камере микроскопа.

Подготовленные фрагменты подвергали последовательной полировке. На первом этапе проводили шлифовку поверхности с использованием абразивной бумаги на основе карбида кремния с зернистостью от 320 (для удаления крупных дефектов) до 1200 (для тонкой шлифовки). Затем для придания поверхности зеркального блеска осуществляли полировку алмазными пастами с размером частиц 3 и 1 мкм. Этот этап является критически важным, поскольку позволяет снизить шероховатость поверхности, что минимизирует артефакты при формировании СЭМ-изображений.

Энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС)

Для детального элементного анализа образцов в сочетании с СЭМ применяли метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Метод ЭДС основан на идентификации характеристического рентгеновского излучения, которое испускается образцом при его бомбардировке электронным пучком сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Энергия этих рентгеновских лучей специфична для каждого элемента, присутствующего в образце, что позволяет идентифицировать и количественно определять их содержание. Для всесторонней оценки состава материала ЭДС-анализ был выполнен в нескольких областях каждого образца. В частности, точечный анализ использовался для определения элементного состава в выбранных локальных областях, в основном в армирующих частицах и ПЭЭК-матрице. Схема работы ЭДС-спектрометра представлена на рис. 4.

Кроме того, для визуализации распределения элементов по образцу было проведено элементное картирование на более крупных участках. Эта методика оказалась особенно полезной для оценки равномерности распределения армирующих частиц в ПЭЭК-матрице. Анализ ЭДС-спектров предоставил важные данные о присутствии углерода (C) и кислорода (O) как основных элементов ПЭЭК, а также других элементов, входящих в состав армирующих частиц. Однородность композитов оценивалась на основе сопоставления распределения элементов в различных анализируемых областях. Существенные отклонения в элементном составе свидетельствовали о сегрегации или агломерации армирующих частиц, что может оказывать влияние на механические свойства композиционных материалов. Параметры анализа СЭМ и ЭДС объединены и представлены в табл. 1.

Испытание на изнашивание по схеме «стержень – диск»

Для оценки износостойкости материалов на основе полиэфирэфиркетона, а именно базового акрилатного материала, композитов акри-

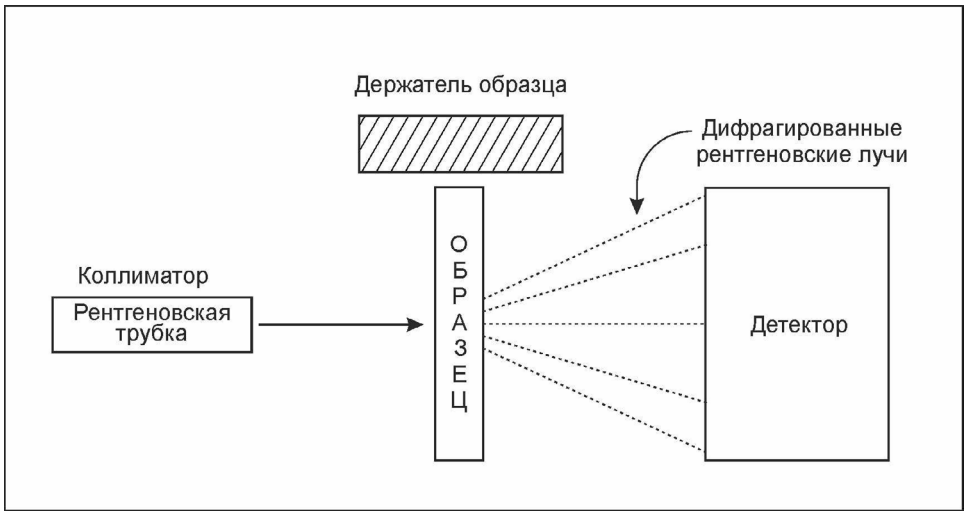


Рис. 4. Схематическое представление принципа работы прибора для энергодисперсионной спектроскопии

Fig. 4. Schematic representation of working principle of *EDS* instrument

Таблица 1
Table 1

Параметры СЭМ и ЭДС
Summary of SEM and EDS Conditions

Параметр	Значение
Ускоряющее напряжение	20 кВ
Диапазон увеличения	500×, 1000×, 2000×, 5000×
Материал покрытия	Золото (Au), толщина ~10 нм
ЭДС-анализ	Элементное картирование и точечный анализ

лата с 5 масс. % ПЭЭК и композитов акрилата с 10 масс. % ПЭЭК, было проведено испытание на изнашивание по схеме «стержень – диск». Образцы для испытаний представляли собой цилиндрические стержни, изготовленные механической обработкой из каждого типа материала. Размеры стержней составляли 8 мм в диаметре и 40 мм в высоту. Для обеспечения гладкого и равномерного контакта с диском в процессе испытаний поверхность стержней полировали с использованием абразивной бумаги на основе карбида кремния, а затем алмазной пастой. Испытания на изнашивание проводили на машине трения, сконфигурированной по схеме «стержень – диск». Схема установки представлена на рис. 5, она включает в себя гирю для создания постоянной нагрузки на стержень, двигатель для вращения диска и контртело в виде диска из нержавеющей стали марки SS316 с шероховатостью поверхности 0,1 мкм для обеспечения контролируемой и стабильной поверхности контакта.

Для обеспечения воспроизводимости результатов и поддержания однородности условий испытаний все экспериментальные параметры были стандартизованы. Нормальная нагрузка величиной 10 Н прикладывалась к каждому стержню с помощью набора гирь. Диск вращался с постоянной скоростью скольжения 1 м/с для моделирования условий изнашивания, характерных для изнашивания ортопедических имплантатов. Продолжительность каждого испытания соответствовала суммарному пути скольжения 1000 м, что обеспечивало сбор достаточного объема данных об изнашивании. Машина трения была предварительно откалибрована для обеспечения высокой точности поддержания заданной нагрузки, скорости скольжения и скорости вращения диска. Во время испытания вертикально установленные стержни оказывали постоянное

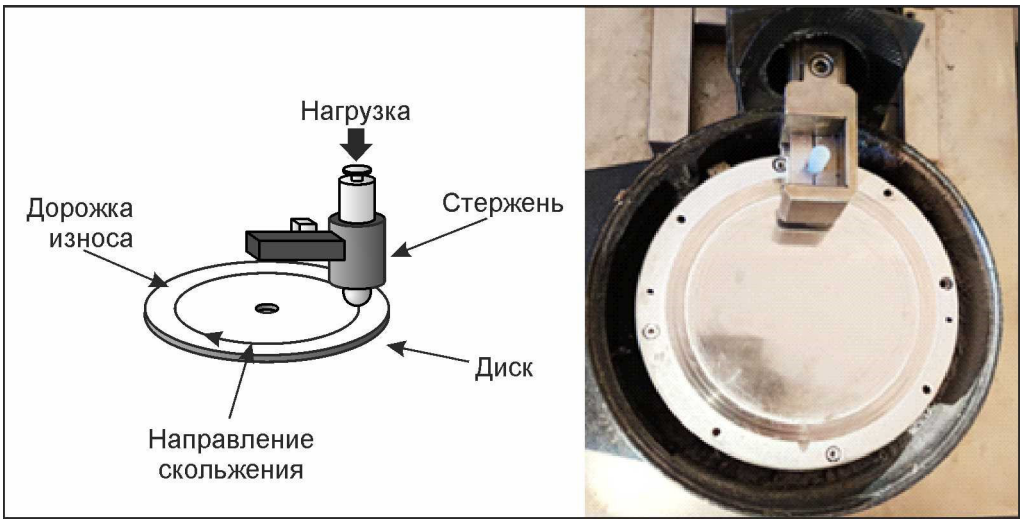


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для испытаний на изнашивание

Fig. 5. Experimental test set up used for wear testing study

давление на вращающийся диск из нержавеющей стали, вызывая изнашивание в результате скользящего контакта.

После завершения испытаний изношенные поверхности стержней анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для изучения механизмов изнашивания и особенностей деградации поверхности, характерных для каждого композиционного материала ПЭЭК. Особое внимание уделялось морфологии поверхности для установления связи между уровнем армирования и характеристиками износа. Основные параметры испытаний на износ по схеме «стержень – диск» (материалы, нагрузка, скорость и путь скольжения) представлены в табл. 2.

Таблица 2
Table 2

Параметры испытания на износ «стержень – диск»
Summary of Pin-on-Disk Testing Conditions

Параметр	Значение
Материал стержня	5 масс. % ПЭЭК в акрилате, 10 масс. % ПЭЭК в акрилате
Материал диска	SS 316
Нормальная нагрузка	10 Н
Скорость скольжения	1 м/с
Путь скольжения	1000 м

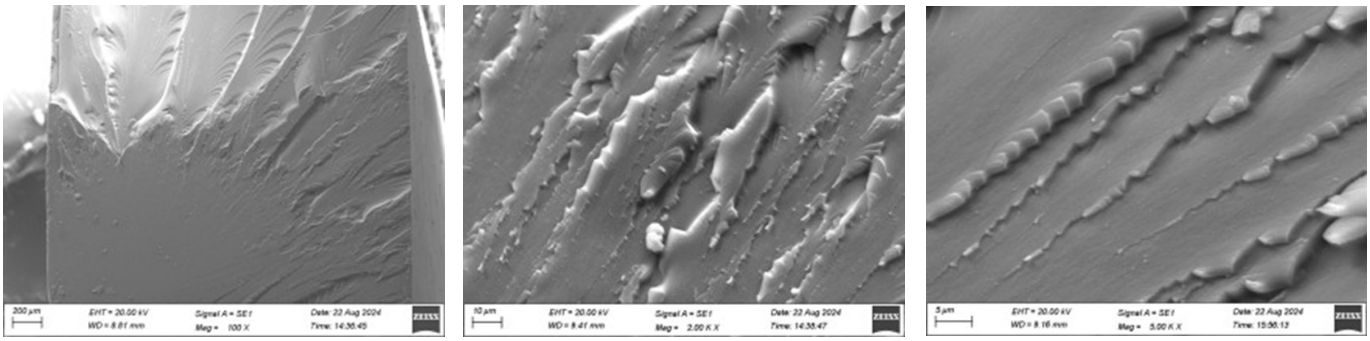
Результаты и их обсуждение

Композитный биоматериал на основе ПЭЭК в акрилатном связующем, изготовленный методом 3D-печати, был детально изучен на предмет применимости в эндопротезировании тазобедренного сустава. В рамках данного исследования разработан новый биоматериал – композит на основе ПЭЭК в акрилате – с различным содержанием ПЭЭК (0, 5 и 10 % по массе) в акрилатном связующем. Проведены испытания по определению свойств материала, его биосовместимости и технологичности 3D-печати. Стандартные образцы в форме стержней (соответствующие стандартам ASTM) были изготовлены методом 3D-печати с использованием цифрового проектора (DLP) при комнатной температуре. Выполнено экспериментальное исследование изнашивания при сухом трении скольжения композитов ПЭЭК с различными процентными концентрациями в акрилатном связующем. В качестве контртела использовали диск из стали марки SS316. Целью испытаний являлась оценка влияния содержания ПЭЭК на прочность и скорость изнашивания. Для анализа структуры поверхности и элементного состава материалов применяли методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Результаты и выводы, полученные в ходе СЭМ- и ЭДС-анализа, а также испытаний на изнашивание, представлены ниже.

Характеристика базового акрилатного материала

Морфология поверхности и микроструктурные особенности

Базовый материал был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при увеличениях от 500× до 5000× (рис. 6, *а–в*) с использованием ускоряющего напряжения 20 кВ. Параметры съемки были оптимизированы для детального анализа структуры поверхности и микроскопических характеристик материала, что позволило выявить как крупномасштабные, так и мелкомасштабные особенности. СЭМ-изображения, полученные при увеличении 500×, демонстрируют преимущественно ровную поверхность с равномерно распределенными мелкими неровностями. Гладкая морфология поверхности этого полимера свидетельствует о высоком качестве производственного процесса и отсутствии макроскопических дефектов, таких



а *б* *в*

Рис. 6. СЭМ-изображения базового акрилатного материала при различном увеличении:
а – увеличение 100×, 200 мкм; *б* – увеличение 2000×, 10 мкм; *в* – увеличение 5000×, 5 мкм

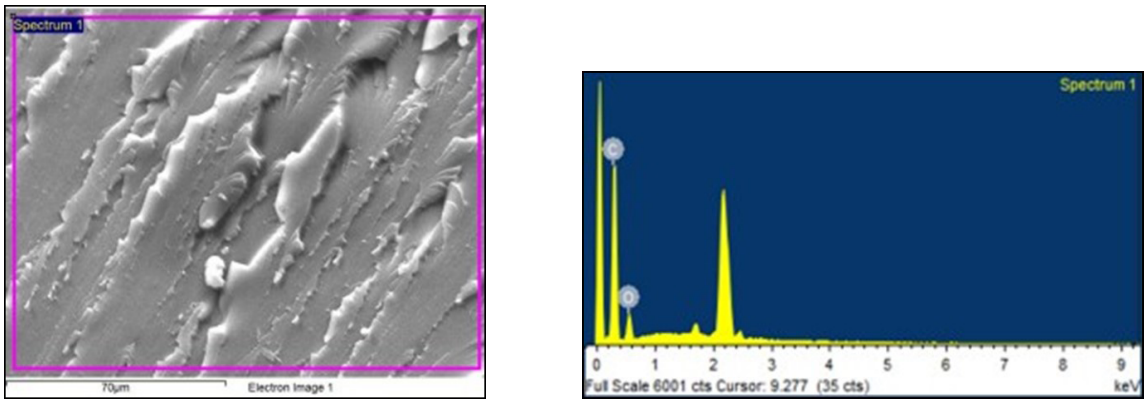
Fig. 6. SEM images for base Acrylate material at different magnification:
а – 100× magnification, 200 μm; *б* – 2,000× magnification, 10 μm; *в* – 5,000× magnification, 5 μm

как поры или включения. При увеличении 1000× и 2000× текстура поверхности стала более выраженной, обнаруживая особенности в диапазоне размеров 1…2 мкм. Вероятно, эти особенности обусловлены составом полимера, который может приводить к незначительным вариациям текстуры поверхности, возникающим в процессе производства. Равномерное распределение этих характеристик предполагает контролируемую обработку материала, обеспечивающую однородную поверхность, что способствует его повышенной механической прочности.

При увеличении до 5000× микроструктура материала стала более различимой (рис. 6, *в*). СЭМ-изображения выявили гладкую и однородную текстуру без каких-либо видимых кристаллических образований, что указывает на преимущественно аморфную структуру базового материала. Отсутствие наблюдаемых кристаллических доменов позволяет предположить, что материал специально разработан для применений, требующих гибкости и устойчивости к ударным нагрузкам, которые часто присущи аморфным полимерам.

ЭДС-анализ и элементный состав

На рис. 7, *а*, *б* представлены результаты ЭДС-анализа базового акрилатного материала. ЭДС-исследование позволило количественно определить элементный состав базового мате-



а *б*

Рис. 7. Анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) базового акрилатного материала:
а – спектр с размером 70 мкм; *б* – ЭДС-график для спектра размером 70 мкм

Fig. 7. EDS analysis for base acrylate material:
а – spectrum with 70 μm; *б* – EDS graph for 70 μm Spectrum

риала, показав, что он в основном состоит из углерода (C) и кислорода (O). В одной области элементный состав был определен как ~ 71,17 масс. % углерода и ~ 28,83 масс. % кислорода, в другой области как ~ 72,21 масс. % углерода и ~ 27,79 масс. % кислорода. Состав веществ соответственно был определен как 76,68 масс. % углерода и 23,32 масс. % кислорода; 77,59 масс. % углерода и 22,41 масс. % кислорода.

Высокое содержание углерода является характерной особенностью полимерных материалов, в которых углерод играет роль основного структурного элемента, что также показано на рис. 7, *б*. Обнаруженный кислород, вероятно, связан с наличием функциональных групп, таких как карбонильные (C=O) или эфирные (C-O-C) группы, которые характерны для полимеров, например ПЭЭК (полиэфирэфиркетон). Эти группы способствуют повышению термической стабильности и химической стойкости материала, улучшая его эксплуатационные характеристики в жестких условиях.

Характеристика материала на основе акрилата с 5 масс. % ПЭЭК

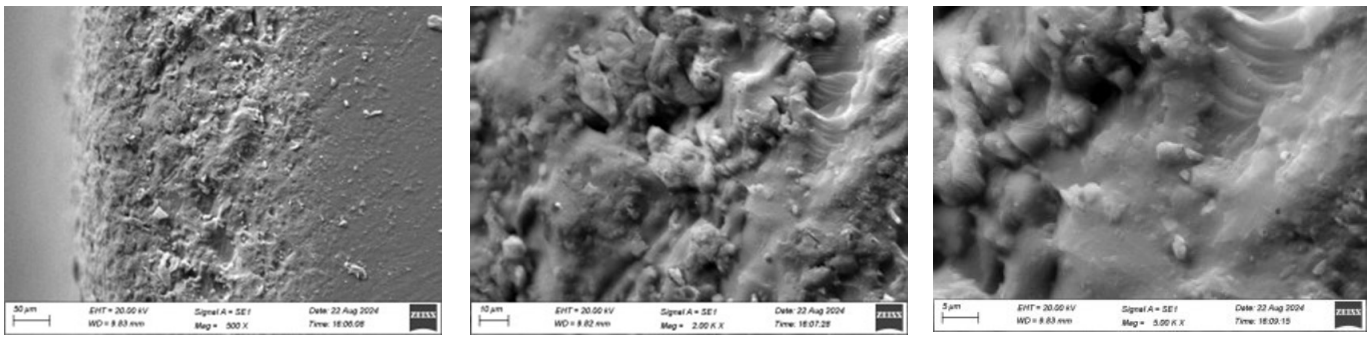
Морфология поверхности и микроструктурные особенности

На рис. 8, *а–в* представлены SEM-изображения акрилатного материала с 5 масс. % ПЭЭК, полученные при различных увеличениях. Анализ композиционного материала с помощью сканирующей электронной микроскопии был выполнен для изучения морфологии его поверхности и микроструктуры. Использовали увеличения от 500× до 5000× при ускоряющем напряжении 20 кВ. Этот диапазон позволил провести комплексную оценку как общих характеристик поверхности, так и микроструктурных особенностей, и предоставил ценную информацию о влиянии добавления ПЭЭК в полимерную матрицу (рис. 8, *а*).

При увеличении 500× СЭМ-изображения демонстрируют относительно гладкую и однородную поверхность с минимальными отклонениями, сопоставимыми с таковыми у исходного материала. Однако добавление ПЭЭК привело к незначительным изменениям в текстуре поверхности. Эти изменения, вероятно, обусловлены диспергированием ПЭЭК в полимерной матрице.

Более детальное изучение микроструктуры материала проводилось при увеличениях 1000× и 2000×. Частицы ПЭЭК видны как отдельные и относительно равномерно распределенные фазы внутри матрицы. Их размеры находятся в микронном диапазоне, составляя от 1 до 2 мкм. Наблюдаемое распределение свидетельствует об эффективности добавления ПЭЭК в матрицу, что способствует однородности композита.

При максимальном увеличении 5000× были получены изображения, демонстрирующие более детальную картину распределения ПЭЭК. Частицы ПЭЭК характеризуются хорошей дисперсией и органичной интеграцией в полимерную матрицу без заметных признаков агломерации. Добавление ПЭЭК не нарушает преимущественно аморфную структуру материала, что важно для сохранения его гибкости



а *б* *в*

Рис. 8. СЭМ-изображения акрилатного материала с 5 масс. % ПЭЭК при различном увеличении:
а – увеличение 500×, 50 мкм; *б* – увеличение 2000×, 10 мкм; *в* – увеличение 5000×, 5 мкм

Fig. 8. SEM images for 5 wt. % *PEEK* in Acrylate material at different magnification:
а – 500× magnification, 50 μm; *б* – 2,000× magnification, 10 μm; *в* – 5,000× magnification, 5 μm

и прочности. В целом поверхность сохраняет аморфный вид.

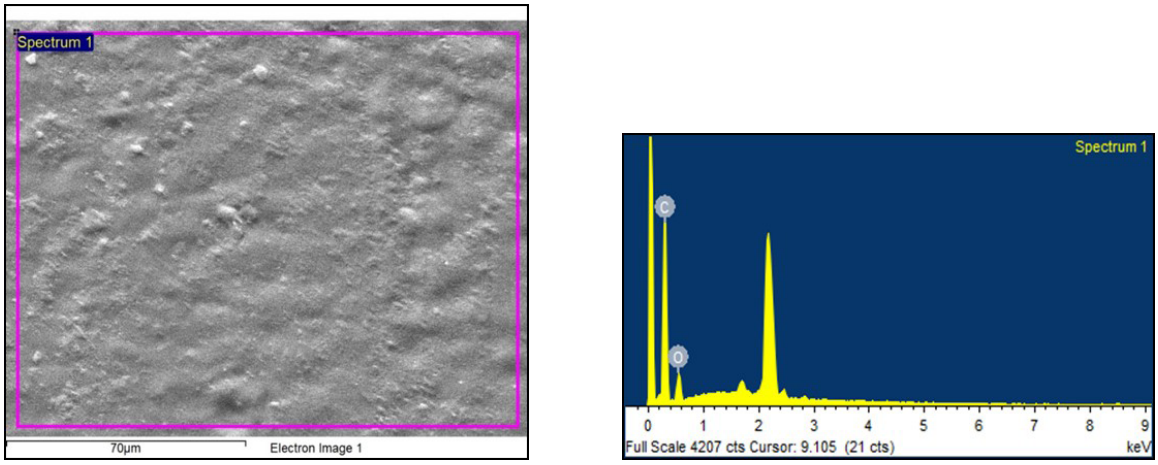
ЭДС-анализ и элементный состав

Энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) композитного материала на основе 5 масс. % полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) показала, что его элементный состав представлен преимущественно углеродом (С) и кислородом (О), что соответствует составу базового акрилатного материала (рис. 9).

В табл. 3 представлены данные о составе композитного материала на основе акрилата с 5 масс. % ПЭЭК.

Массовое содержание углерода составило около 70,75 %, а кислорода – 29,25 %. Атомные доли элементов составляют 76,32 % для углерода и 23,68 % для кислорода. Полученные результаты указывают на близость элементного состава базового акрилатного материала и композита с ПЭЭК, что свидетельствует о незначительном влиянии добавления ПЭЭК на общий элементный состав. Небольшое увеличение содержания кислорода объясняется присутствием богатых кислородом функциональных групп в ПЭЭК (таких как эфирные и карбонильные группы), которые равномерно распределены в полимерной матрице.

Как следует из СЭМ-изображений, введение 5 масс. % ПЭЭК в полимерную матрицу приводит к формированию характерных микроструктурных особенностей. Вероятно, равномерное распределение частиц ПЭЭК в матрице способствует повышению механических свойств материала, таких как жесткость и прочность, за счет армирования полимерной структуры. Несмотря на добавление ПЭЭК, композит сохраняет преимущественно аморфную структуру, что благоприятно сказывается на сохранении таких важных характеристик, как ударная вязкость.



а *б*

Рис. 9. ЭДС-анализ акрилатного материала с 5 масс. % ПЭЭК:
а – спектр 70 мкм; *б* – ЭДС-график для спектра 70 мкм

Fig. 9. EDS analysis for 5 wt. % *PEEK* in Acrylate material:
а – spectrum with 70 µm; *б* – *EDS* graph for 70 µm spectrum

Таблица 3
Table 3

Состав композиционного материала на основе акрилата с 5 масс. % ПЭЭК
Composition of 5 % wt. PEEK in Acrylate composites Material

Элемент	Массовый %	Атомный %
C	70,75	76,32
O	29,25	23,68
Итого	100,00	–

Данные ЭДС подтверждают, что элементный состав композита в основном остается неизменным, с преобладанием углерода и кислорода. Незначительное увеличение концентрации кислорода указывает на успешную интеграцию ПЭЭК в матрицу, что свидетельствует об отсутствии выраженного фазового разделения и неоднородностей.

Характеристика материала на основе акрилата с 10 масс. % ПЭЭК

Морфология поверхности и микроструктурные особенности

Композиционный материал, содержащий 10 масс. % ПЭЭК, был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при увеличениях от 500× до 5000× и ускоряющем напряжении 20 кВ (рис. 10, *а–в*). Данный подход позволил детально изучить морфологию поверхности и микроструктуру материала, а также оценить влияние повышенного содержания ПЭЭК на его структуру.

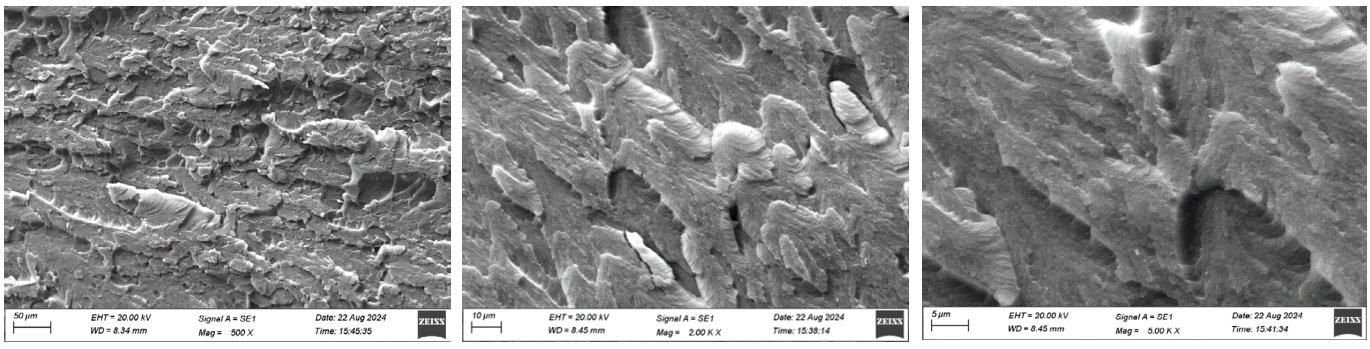
При увеличении 500× поверхность материала характеризовалась относительно гладкой текстурой, сопоставимой с материалами, содержащими меньшую концентрацию ПЭЭК. Однако более высокая концентрация ПЭЭК приводила к более заметным изменениям в текстуре, что указывает на существенное влияние частиц ПЭЭК на состав поверхности. Наблюдаемые изменения были незначительными, но стабильными, что свидетельствует о равномерном распределении ПЭЭК в матрице (рис. 10, *б*). При увеличении до 2000× частицы ПЭЭК стали более различимы. Они наблюдались как отдельные включения в полимерной матрице, имеющие размер около 1…2 мкм. Характер распределения указывает на хорошую интеграцию ПЭЭК в базовый материал, что способствует повышению структурной однородности и, как следствие, повышению механических свойств композита.

При увеличении 5000× (рис. 10, *в*) СЭМ-изображения позволили получить более детальную информацию о микроструктурных особенностях, подтвердив равномерное распределение частиц ПЭЭК и отсутствие признаков их агломерации. Поверхность сохраняла аморфную структуру, при этом присутствие ПЭЭК обусловливало незначительные вариации текстуры, не нарушающие общей гладкости материала. Такое гомогенное распределение компонентов критически важно для достижения оптимального соотношения гибкости и прочности, что необходимо для целевого применения данного материала.

ЭДС-анализ и элементный состав

ЭДС-анализ позволил получить точные и количественные данные об элементном составе материала с 10 масс. % ПЭЭК. Основными идентифицированными элементами были углерод (С) и кислород (О), что соответствует составу ПЭЭК и базового полимера (рис. 11).

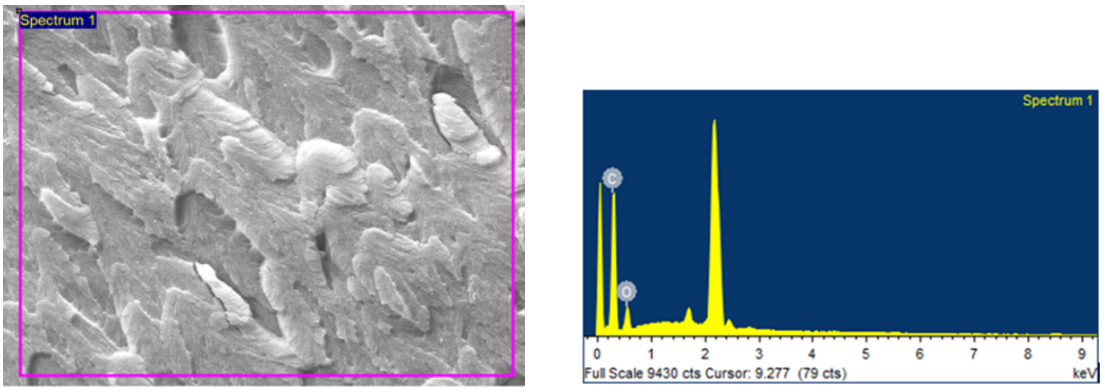
В табл. 4 представлен элементный состав композитного материала на основе акрилата с 10 масс. % ПЭЭК. Вещество в определенной области состояло примерно из 70,19 масс. % углерода и 29,81 масс. % кислорода. В других



а *б* *в*

Рис. 10. СЭМ-изображения акрилатного материала с 10 масс. % ПЭЭК при различном увеличении:
а – увеличение 500×, 50 мкм; *б* – увеличение 2000×, 10 мкм; *в* – увеличение 5000×, 5 мкм

Fig. 10. SEM images for 10 wt. % *PEEK* in Acrylate material at different magnification:
а – 500× magnification, 50 µm; *б* – 2,000× magnification, 10 µm; *в* – 5,000× magnification, 5 µm



а *б*

Рис. 11. ЭДС-анализ акрилатного композитного материала с 10 масс. % ПЭЭК:
а – спектр 70 мкм; *б* – ЭДС-график для спектра 70 мкм

Fig. 11. EDS analysis for 10 wt. % *PEEK* in Acrylate material:
а – spectrum with 70 μm; *б* – *EDS* graph for 70 μm spectrum

Таблица 4
Table 4

Состав композиционного материала на основе акрилата с 10 % масс. ПЭЭК
Composition of 10 % wt. PEEK in Acrylate composites Material

Элемент	Массовый %	Атомный %
C	70,19	75,82
O	29,81	24,18
Итого	100,00	–

местах наблюдались дополнительные элементы, такие как золото (Au), которые были нанесены на поверхность для улучшения контраста изображения. Распределение элементов подтверждает, что присутствие ПЭЭК существенно не влияет на основной состав, но вносит функциональные группы, связанные с химической структурой ПЭЭК. Колебания уровня кислорода в разных местах могут быть связаны с наличием функциональных групп, важных для свойств ПЭЭК, включая его термическую стабильность и устойчивость к суровым условиям. Данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в совокупности показывают, что добавление 10 масс. % ПЭЭК к базовому материалу оказывает существенное влияние на микроструктуру, особенно по сравнению с меньшими концентрациями ПЭЭК.

СЭМ-изображения показывают равномерное распределение частиц ПЭЭК, что, в свою очередь, приводит к повышению механических свойств, таких как жесткость и прочность на растяжение. Это повышение механических свойств можно объяснить армирующим действием частиц в полимерной матрице. Собственная аморфная структура материала, которая сохраняется даже при более высокой концентрации ПЭЭК, выгодна для поддержания его гибкости и ударной вязкости. ЭДС-анализ подтверждает эти выводы, демонстрируя, что состав материала в основном соответствует составу ПЭЭК, при этом углерод и кислород являются основными компонентами. Включение частиц ПЭЭК не приводит к значительному расслоению фаз, тем самым поддерживая однородную структуру композита.

Обсуждение. Введение ПЭЭК в акрилатную полимерную матрицу в концентрации 5 или 10 масс. % повышает механические свойства материала за счет упрочнения структуры, при этом материал сохраняет гибкость и гладкость поверхности. Эти композиты обладают гармоничным сочетанием прочности, долговечности и адаптируемости, что делает их оптимальными кандидатами для изделий, работающих

в условиях, где эти характеристики важны. Выбор между содержанием ПЭЭК 5 и 10 масс. % будет зависеть от точных требований к механическим свойствам материала в зависимости от предполагаемой области применения, где более высокие концентрации ПЭЭК обеспечат повышенную жесткость и прочность.

Результаты испытаний на изнашивание

Результаты испытаний на изнашивание по схеме «стержень – диск», проведенных на образцах из базового акрилата, композита акрилата с 5 масс. % ПЭЭК и композита акрилата с 10 масс. % ПЭЭК, наглядно демонстрируют влияние армирования ПЭЭК на износостойкость и фрикционные свойства акрилата.

В табл. 5 представлены результаты экспериментальных наблюдений, полученных в ходе испытаний на изнашивание по схеме «стержень – диск». Систематический анализ коэффициентов трения, скорости изнашивания и СЭМ-изображений изношенных поверхностей четко показывает преимущества армирования для улучшения трибологических свойств ПЭЭК в приложениях, где материал подвергается нагрузкам.

Результаты испытаний на изнашивание демонстрируют выраженную взаимосвязь между степенью армирования, износостойкостью и фрикционными характеристиками для базового акрилата, композита из акрилата с 5 масс. % ПЭЭК и композита из акрилата с 10 масс. % ПЭЭК. Базовый акрилат продемонстрировал коэффициент трения 0,45 и самую высокую скорость изнашивания, составившую $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м.

СЭМ-анализ поверхности базового акрилата выявил видимые следы износа и незначительное удаление материала, это свидетельствует о его ограниченной износостойкости, что ожидаемо для неармированного полимера. Коэффициент трения для композита из акрилата с 5 масс. % ПЭЭК снизился до 0,40, а скорость изнашивания уменьшилась до $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м. СЭМ-изображения поверхности композита с 5 масс. % ПЭЭК показали повышенную однородность и умеренные следы износа, это указывает на то,

Таблица 5
Table 5

Результаты испытания на изнашивание по схеме «стержень – диск»
Experimental Observation Table for Pin-on-Disk Wear Test

Тип материала	Нормальная нагрузка, Н	Скорость скольжения, м/с	Путь скольжения, м	Скорость износа, мм³/Н·м	Коэффициент трения	Данные СЭМ
Базовый акрилат	10	1	1000	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,45	Гладкая поверхность с легкими следами износа; наблюдается незначительное удаление материала
Композит из акрилата с 5 масс. % ПЭЭК	10	1	1000	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$	0,4	Повышенная однородность поверхности: умеренные следы износа, но меньшие потери материала по сравнению с базовым акрилатом
Композит из акрилата с 10 масс. % ПЭЭК	10	1	1000	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$	0,35	Повышенная однородность поверхности; минимальные следы износа, что указывает на более высокую износостойкость

что введение 5 масс. % армирующих частиц повышает структурную целостность материала и, как следствие, его износостойкость.

Композит из акрилата с 10 масс. % ПЭЭК продемонстрировал наилучшую износостойкость среди испытанных материалов: скорость износа составила $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м, а коэффициент трения – 0,35. СЭМ-изображения поверхности композита акрилата с 10 масс. % ПЭЭК выявили высокую однородность и минимальные следы износа, что свидетельствует о значительном улучшении износостойкости при данной концентрации армирующего компонента. Такое улучшение, вероятно, обусловлено равномерным распределением армирующих частиц, которое эффективно предотвращает деградацию материала под действием трения и нагрузки. Увеличение степени армирования от базового акрилата до композита с 10 масс. % ПЭЭК приводит как к повышению износостойкости, так и к улучшению фрикционных свойств. Таким образом, повышение структурной целостности композита достигается за счет увеличения степени армирования, что снижает эрозию и трение в условиях высоких нагрузок.

На рис. 12 показан ацетабулярный вкладыш, изготовленный методом DLP 3D-печати из композиционного биоматериала на основе акрилата с 10 масс. % ПЭЭК. Это позволяет сделать вывод о том, что биоматериал на основе акрилата с 10 масс. % ПЭЭК подходит для 3D-печати при комнатной температуре с целью получения желаемой геометрии ортопедических имплантатов.

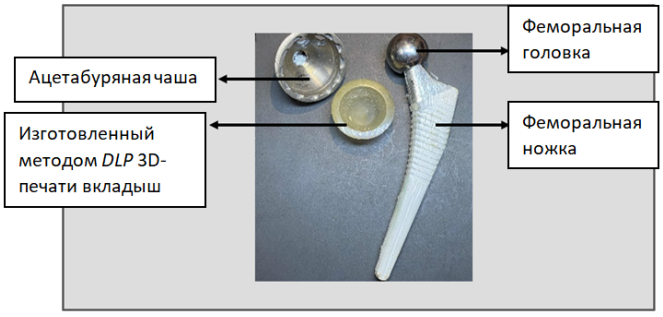


Рис. 12. Вкладыш тазобедренного имплантата, изготовленный методом DLP 3D-печати из акрилатного композита с 10 масс. % ПЭЭК

Fig. 12. DLP 3D-printed hip joint implant liner made from acrylate composite with 10 wt % *PEEK*

Заключение

Настоящее исследование подчеркивает превосходные свойства биоматериалов на основе композита из акрилата с 10 масс. % ПЭЭК, демонстрируя их повышенную износостойкость и повышенные механические свойства по сравнению с композитами из акрилата с меньшим содержанием ПЭЭК и базовым акрилатом.

– Композиционный биоматериал на основе акрилата с 10 масс. % ПЭЭК обладает оптимальным сочетанием прочности, жесткости и пластичности, что критически важно для нагруженных изделий, таких как ортопедические имплантаты. Испытания на изнашивание по схеме «стержень – диск» показали значительное снижение удельной скорости изнашивания композита с 10 масс. % ПЭЭК при различных нагрузках и скоростях, что подтверждает его пригодность для использования в условиях высоких механических напряжений.

– Результаты СЭМ- и ЭДС-исследований подтвердили равномерное распределение частиц ПЭЭК в полимерной матрице, что обеспечивает повышенные механические свойства и долговечность композитного материала.

– Способность композита из акрилата с 10 масс. % ПЭЭК сохранять механическую прочность в сложных трибологических условиях делает его перспективным материалом для долгосрочного применения в ортопедии, особенно в суставных имплантатах, где износостойкость и механические характеристики имеют решающее значение для успешной имплантации.

– Улучшенная износостойкость и повышенная механическая прочность этого композита позволяют снизить риск выхода имплантата из строя вследствие деградации материала, что является важным фактором, определяющим срок службы имплантатов тазобедренных суставов.

– Композиционный биоматериал на основе акрилата с 10 масс. % ПЭЭК может быть использован для DLP 3D-печати при комнатной температуре, а полученные изделия пригодны для изготовления из них биомедицинских имплантатов, протезов, тканевой инженерии и в других областях здравоохранения.

Тем не менее для полного понимания поведения данных композиционных материалов в реальных клинических условиях необходимы дальнейшие исследования.

В будущих исследованиях следует уделить внимание испытаниям на усталость для оценки прочности материала при циклических нагрузках, имитирующих нагрузки, которые возникают в имплантатах, установленных в теле человека.

Кроме того, необходимы клинические исследования для подтверждения биосовместимости и эффективности данного материала в долгосрочной перспективе.

Список литературы

1. The needs of current implant technology in orthopaedic prosthesis biomaterials application to reduce prosthesis failure rate / J.R. Ahmad, F.M. Aldo, S. Ifran, K. Tri, W. Yudan // Journal of Nanomaterials. – 2016. – Art. 5386924. – DOI: 10.1155/2016/5386924.

2. *Garcia E., Fernandez A., Martin L.* Comparative analysis of traditional and advanced materials for hip joint implants // Materials Science and Engineering C. – 2020. – Vol. 112. – P. 110857. – DOI: 10.1080/17453674.2018.1427320.

3. Developments of PEEK (Polyetheretherketone) as a biomedical material: a focused review / S. Verma, N. Sharma, S. Kango, S. Sharma // European Polymer Journal. – 2021. – Vol. 147. – P. 110295. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110295.

4. PEEK for oral applications: recent advances in mechanical and adhesive properties / C. Luo, Y. Liu, B. Peng, M. Chen, Z. Liu, Z. Li, H. Kuang, B. Gong, Z. Li, H. Sun // Polymers. – 2023. – Vol. 15 (2). – DOI: 10.3390/polym15020386.

5. 3D printing for hip implant applications: a review / O. Obinna, I. Stachurek, B. Kandasubramanian, J. Njuguna // Polymers. – 2020. – Vol. 12 (11). – P. 2682. – DOI: 10.3390/polym12112682.

6. Влияние направления печати на характер износа PLA-биоматериала, полученного методом FDM: исследование для имплантата тазобедренного сустава / Й.Б. Дама, Б.Ф. Джоги, Р. Паваде, А.П. Кулкарни // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 4. – С. 19–40. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.4-19-40.

7. Rapid construction of polyetheretherketone (PEEK) biological implants incorporated with brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) and antibiotics for anti-infection and enhanced osseointegration / Z. Xue, Z. Wang, A. Sun, J. Huang, W. Wu, M. Chen, X. Hao, Z. Huang, X. Lin, S. Weng // Materials Science & Engineering: C. – 2020. – Vol. 111. – P. 110782. – DOI: 10.1016/j.msec.2020.110782.

8. Wear mechanism and debris analysis of PEEK as an alternative to CoCrMo in the femoral component of total knee replacement / X. Zhang, T. Zhang, K. Chen, H. Xu, C. Feng, D. Zhang // Friction. – 2023. – Vol. 11 (10). – P. 1845–1861. – DOI: 10.1007/s40544-022-0700-z.

9. Bioactive PEEK: surface enrichment of vitronectin-derived adhesive peptides / L. Cassari, A. Zamuner, G.M.L. Messina, M. Marsotto, H. Chen, G. Gonnella, T. Coward, C. Battocchio, J. Huang, G. Iucci, G. Marletta, L. Di Silvio, M. Dettin // Biomolecules. – 2023. – Vol. 13 (2). – P. 246. – DOI: 10.3390/biom13020246.

10. *Yu D., Lei X., Zhu H.* Modification of polyetheretherketone (PEEK) physical features to improve osteointegration // Journal of Zhejiang University-Science B. – 2022. – Vol. 23 (3). – P. 189–203. – DOI: 10.1631/jzus.B2100622.

11. 3D-printed PEEK/silicon nitride scaffolds with a triply periodic minimal surface structure for spinal fusion implants / X. Du, S. Ronayne, S.S. Lee, J. Hendry, D. Hoxworth, R. Bock, S.J. Ferguson // ACS Applied Bio Materials. – 2023. – Vol. 6 (8). – P. 3319–3329. – DOI: 10.1021/acsabm.3c00383.

12. Tailoring the biologic responses of 3D printed PEEK medical implants by plasma functionalization / X. Han, N. Sharma, S. Spintzyk, Y. Zhou, Z. Xu, F.M. Thieringer, F. Rupp // Dental Materials. – 2022. – Vol. 38 (7). – P. 1083–1098. – DOI: 10.1016/j.dental.2022.04.026.

13. *Dama Y.B., Jogi B.F., Pawade R.S.* Application of nonlinear analysis in evaluating additive manufacturing processes for engineering design features: a study and recommendations // Communications on Applied Nonlinear Analysis. – 2024. – Vol. 31 (1s). – DOI: 10.52783/cana.v31.559.

14. Explainable AI techniques for comprehensive analysis of the relationship between process parameters and material properties in FDM-based 3D-printed biocomposites / N. Kharate, P. Anerao, A. Kulkarni, M. Abdullah // Journal of Manufacturing and Materials Processing. – 2024. – Vol. 8 (4). – P. 171. – DOI: 10.3390/jmmp8040171.

15. A comprehensive mechanical characterization of as-printed and saliva soaked 3D printed PEEK specimens for low-cost dental implant applications / K.U.K. Reddy, P.C. Verma, A. Rathi, P. Saravanan // Materials Today Communications. – 2023. – Vol. 36. – P. 106438. – DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106438.

16. Preclinical evaluation of a mini-arthroplasty implant based on polyetheretherketone and Ti6AI4V for treatment of a focal osteochondral defect in the femoral head of the hip / W. Zhang, Z. Yuan, X. Meng, J. Zhang, T. Long, Z. Yaochao, C. Yang, R. Lin, B. Yue, Q. Guo, Y. Wang // Biomedical Materials. – 2020. – Vol. 15 (5). – P. 055027. – DOI: 10.1088/1748-605x/ab998a.

17. 3D-printed PEEK/silicon nitride scaffolds with a triply periodic minimal surface structure for spinal

fusion implants / X. Du, S. Ronayne, S.S. Lee, J. Hendry, D. Hoxworth, R. Bock, S.J. Ferguson // ACS Applied Bio Materials. – 2023. – Vol. 6 (8). – P. 3319–3329. – DOI: 10.1021/acsabm.3c00383.

18. Design and biomechanical verification of additive manufactured composite spinal cage composed of porous titanium cover and PEEK body / K.M. Lim, T.H. Park, S.J. Lee, S.J. Park // Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9 (20). – P. 4258. – DOI: 10.3390/app9204258.

19. Comparative analysis of drop impact resistance for different polymer-based materials used for hearing aid casing / A. Gosavi, A. Kulkarni, Y. Dama, A. Deshpande, B. Jogi // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 49. – P. 2433–2441. – DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.519.

20. Effect of porous orthopaedic implant material and structure on load sharing with simulated bone ingrowth: a finite element analysis comparing titanium and PEEK / R.D. Carpenter, B.S. Klosterhoff, F.B. Torstrick, K.T. Foley, J.K. Burkus, C.S. Lee, K. Gall, R.E. Guldberg, D.L. Safranski // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2018. – Vol. 80. – P. 68–76. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.01.017.

21. *Virpe K., Deshpande A., Kulkarni A.* A review on tribological behavior of polymer composite impregnated with carbon fillers // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2311 (1). – DOI: 10.1063/5.0035408.

22. Experimental investigation of dry sliding wear behavior of jute/epoxy and jute/glass/epoxy hybrids using Taguchi approach / A. Paturkar, A. Mache, A. Deshpande, A. Kulkarni // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5 (11). – P. 23974–23983. – DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.190.

23. *Satkar A.R., Mache A., Kulkarni A.* Numerical investigation on perforation resistance of glass-carbon/epoxy hybrid composite laminate under ballistic impact // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 59 (1). – P. 734–741. – DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.464.

24. *Чинчаникар С.* Моделирование характеристик износа при скольжении композиционного материала на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), армированного углеродным волокном, в паре трения с SS304 (12Х18Н10Т) // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 3. – С. 40–52. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.3-40-52.

25. *Kanitkar Y.M., Kulkarni A.P., Wangikar K.S.* Investigation of flexural properties of glass-Kevlar hybrid composite // European Journal of Engineering and Technology Research. – 2018. – Vol. 1 (1). – P. 25–29. – DOI: 10.24018/ejeng.2016.1.1.90.

26. *Pal S., Gaikwad Y., Asha S.K.* Room temperature photocurable PEEK polymer formulations for high-performance 3D printing applications // ACS Applied Engineering Materials. – 2024. – Vol. 2 (6). – P. 1450–1459. – DOI: 10.1021/acsaenm.4c00275.

27. Biochar-reinforced PLA composite for fused deposition modeling (FDM): a parametric study on mechanical performance / P. Anerao, A. Kulkarni, Y. Munde, A. Shinde, O. Das // Composites Part C: Open Access. – 2023. – Vol. 12. – P. 100406. – DOI: 10.1016/j.jcomc.2023.100406.

28. Three-dimensional polyethylene wear of a press-fit titanium prosthesis / P.A. Devane, J.G. Horne, K. Martin, G. Coldham, B. Krause // The Journal of Arthroplasty. – 1997. – Vol. 12 (3). – DOI: 10.1016/S0883-5403(97)90021-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

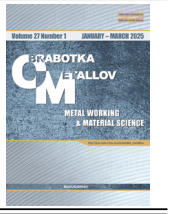
© 2025 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0).

Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2025 vol. 27 no. 1 pp. 172–191
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.1-172-191

NSTU NETI

Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



DLP 3D printing and characterization of PEEK-acrylate composite biomaterials for hip-joint implants

Yogiraj Dama [1, a, *], *Bhagwan Jogi* [1, b], *Raju Pawade* [1, c], *Shibam Pal* [2, d], *Yogesh Gaikwad* [2, e]

[1] Dr. Babasaheb Ambedkar Technological University, Lonere, Raigad, Maharashtra, 402103, India
[2] CSIR-National Chemical Laboratory, Pashan Pune, Maharashtra, 411008, India

[a] https://orcid.org/0009-0008-5404-4347, yogirajdama@dbatu.ac.in; [b] https://orcid.org/0000-0003-2099-7533, bfjogi@dbatu.ac.in;
[c] https://orcid.org/0000-0001-7239-625X, rspawade@dbatu.ac.in; [d] https://orcid.org/0000-0002-3681-5039, shibampal123456@gmail.com;
[e] https://orcid.org/0009-0003-3211-0861, ym.gaikwad@ncl.res.in

ARTICLE INFO

Article history:
Received: 26 November 2024
Revised: 14 December 2024
Accepted: 06 January 2025
Available online: 15 March 2025

Keywords:
3D Printing
Biomaterials
FDM
Implant
Print orientation
PLA
Wear behavior

ABSTRACT

Introduction. Hip joint replacement is considered the most complex and critically important orthopedic surgical procedure compared to knee and shoulder joint replacements. Over the past few decades, there has been significant advancement in hip joint replacement technology, and various biomaterials have been substantially improved. An increasing number of hip joint replacement surgeries are now successful, assisting individuals in regaining normal daily activity and work capacity comparable to their pre-fracture state. However, the need for revision surgery, specifically for implant replacement, is still observed in active patients several years following the initial operation. This underscores the need to develop durable biomaterials and customized hip joint implants to reduce implant wear and the risk of dislocation. This research study explores a novel *PEEK*-in-acrylate composite biomaterial with varied weight percentages of *PEEK* (0 %, 5 %, and 10 %) in an acrylate-based matrix. Tests were conducted to determine its properties, biocompatibility, and 3D printability. Based on the developed material, pins (in accordance with the *ASTM* standard) were fabricated using 3D printing for subsequent wear rate studies. The potential use of the developed composite materials for hip-joint applications was also thoroughly investigated. **The purpose of this study** is to develop and investigate a new *PEEK* in Acrylate composite biomaterial with varied weight percentages of *PEEK* (0 %, 5 %, and 10 %) in an acrylate-based matrix. The research includes an assessment of the material's properties, biocompatibility, and 3D printability. Using digital light processing (*DLP*) 3D printing technology at room temperature, pins (in accordance with the *ASTM* standard) were fabricated. An experimental study of dry sliding wear resistance was conducted on the resulting samples to determine the effect of *PEEK* weight fraction on the wear rate and frictional performance against an SS 316 steel disk. Scanning electron microscopy (*SEM*) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to analyze the surface structure and element distribution within the material. **The Methods of Investigation.** Digital Light Processing (*DLP*) 3D Printing technique was used to 3D Print the *ASTM* pins and Acetabular liner with different weight fraction of *PEEK* in acrylate. Dry sliding wear tests were carried out using a pin-on-disk tribometer. During testing, the disk rotation speed and the normal load on the pin were varied. The studies were designed to determine the influence of input parameters on the wear rate. A total of nine experiments were conducted for each *PEEK* weight fraction, with a sliding distance of 4 km per experiment. The load ranged from 20 to 100 N, and the sliding speed varied from 450 to 750 rpm. Surface structure and element distribution were analyzed by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (*EDS*) and Scanning electron microscopy (*SEM*). **Result and Discussion.** Current study demonstrates the advantages of varying the weight fraction of PEEK in Acrylate for *DLP*-fabricated biomaterials. Analysis of the *SEM*, *EDS*, and wear testing results indicated that the composite with 10 wt % *PEEK* in Acrylate exhibited superior microstructural integrity, elemental homogeneity, and significantly improved wear resistance. The 10 wt % *PEEK* in Acrylate composite, fabricated via *DLP* 3D printing, is suitable for biomedical implant and healthcare applications

For citation: Dama Y.B., Jogi B.F., Pawade R., Pal S., Gaikwad Y.M. DLP 3D printing and characterization of PEEK-acrylate composite biomaterials for hip-joint implants. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2025, vol. 27, no. 1, pp. 172–191. DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.1-172-191. (In Russian).

References

1. Ahmad J.R., Aldo F.M., Ifran S., Tri K., Yudan W. The needs of current implant technology in orthopaedic prosthesis biomaterials application to reduce prosthesis failure rate. *Journal of Nanomaterials*, 2016, art. 5386924. DOI: 10.1155/2016/5386924.

*** Corresponding author**
Jogi Bhagwan Fatru, Professor
Dr. Babasaheb Ambedkar Technological University,
Lonere, Raigad,
402103, Maharashtra, India
Tel.: +91 942-116-6370, **e-mail:** bfjogi@dbatu.ac.in

2. Garcia E., Fernandez A., Martin L. Comparative analysis of traditional and advanced materials for hip joint implants. *Materials Science and Engineering C*, 2020, vol. 112, p. 110857. DOI: 10.1080/17453674.2018.1427320.

3. Verma S., Sharma N., Kango S., Sharma S. Developments of PEEK (Polyetheretherketone) as a biomedical material: a focused review. *European Polymer Journal*, 2021, vol. 147, p. 110295. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110295.

4. Luo C., Liu Y., Peng B., Chen M., Liu Z., Li Z., Kuang H., Gong B., Li Z., Sun H. PEEK for oral applications: recent advances in mechanical and adhesive properties. *Polymers*, 2023, vol. 15 (2). DOI: 10.3390/polym15020386.

5. Obinna O., Stachurek I., Kandasubramanian B., Njuguna J. 3D printing for hip implant applications: a review. *Polymers*, 2020, vol. 12 (11), p. 2682. DOI: 10.3390/polym12112682.

6. Dama Y., Jogi B., Pawade R., Kulkarni A. Impact of print orientation on wear behavior in FDM printed PLA biomaterial: study for hip-joint implant. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 4, pp. 19–40. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.4-19-40.

7. Xue Z., Wang Z., Sun A., Huang J., Wu W., Chen M., Hao X., Huang Z., Lin X., Wenig S. Rapid construction of polyetheretherketone (PEEK) biological implants incorporated with brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) and antibiotics for anti-infection and enhanced osseointegration. *Materials Science & Engineering: C*, 2020, vol. 111, p. 110782. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110782.

8. Zhang X., Zhang T., Chen K., Xu H., Feng C., Zhang D. Wear mechanism and debris analysis of PEEK as an alternative to CoCrMo in the femoral component of total knee replacement. *Friction*, 2023, vol. 11 (10), pp. 1845–1861. DOI: 10.1007/s40544-022-0700-z.

9. Cassari L., Zamuner A., Messina G.M.L., Marsotto M., Chen H., Gonnella G., Coward T., Battocchio C., Huang J., Iucci G., Marletta G., Di Silvio L., Dettin M. Bioactive PEEK: surface enrichment of vitronectin-derived adhesive peptides. *Biomolecules*, 2023, vol. 13 (2), p. 246. DOI: 10.3390/biom13020246.

10. Yu D., Lei X., Zhu H. Modification of polyetheretherketone (PEEK) physical features to improve osteointegration. *Journal of Zhejiang University-Science B*, 2022, vol. 23 (3), pp. 189–203. DOI: 10.1631/jzus.B2100622.

11. Du X., Ronayne S., Lee S.S., Hendry J., Hoxworth D., Bock R., Ferguson S.J. 3D-printed PEEK/silicon nitride scaffolds with a triply periodic minimal surface structure for spinal fusion implants. *ACS Applied Bio Materials*, 2023, vol. 6 (8), pp. 3319–3329. DOI: 10.1021/acsabm.3c00383.

12. Han X., Sharma N., Spintzyk S., Zhou Y., Xu Z., Thieringer F.M., Rupp F. Tailoring the biologic responses of 3D printed PEEK medical implants by plasma functionalization. *Dental Materials*, 2022, vol. 38 (7), pp. 1083–1098. DOI: 10.1016/j.dental.2022.04.026.

13. Dama Y.B., Jogi B.F., Pawade R.S. Application of nonlinear analysis in evaluating additive manufacturing processes for engineering design features: a study and recommendations. *Communications on Applied Nonlinear Analysis*, 2024, vol. 31 (1s). DOI: 10.52783/cana.v31.559.

14. Kharate N., Anerao P., Kulkarni A., Abdullah M. Explainable AI techniques for comprehensive analysis of the relationship between process parameters and material properties in FDM-based 3D-printed biocomposites. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2024, vol. 8 (4), p. 171. DOI: 10.3390/jmmp8040171.

15. Reddy K.U.K., Verma P.C., Rathi A., Saravanan P. A comprehensive mechanical characterization of as-printed and saliva soaked 3D printed PEEK specimens for low-cost dental implant applications. *Materials Today Communications*, 2023, vol. 36, p. 106438. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106438.

16. Zhang W., Yuan Z., Meng X., Zhang J., Long T., Yaochao Z., Yang C., Lin R., Yue B., Guo Q. Wang Y. Preclinical evaluation of a mini-arthroplasty implant based on polyetheretherketone and Ti6AI4V for treatment of a focal osteochondral defect in the femoral head of the hip. *Biomedical Materials*, 2020, vol. 15 (5), p. 055027. DOI: 10.1088/1748-605x/ab998a.

17. Du X., Ronayne S., Lee S.S., Hendry J., Hoxworth D., Bock R., Ferguson S.J. 3D-printed PEEK/silicon nitride scaffolds with a triply periodic minimal surface structure for spinal fusion implants. *ACS Applied Bio Materials*, 2023, vol. 6 (8), pp. 3319–3329. DOI: 10.1021/acsabm.3c00383.

18. Lim K.M., Park T.H., Lee S.J., Park S.J. Design and biomechanical verification of additive manufactured composite spinal cage composed of porous titanium cover and PEEK body. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9 (20), p. 4258. DOI: 10.3390/app9204258.

19. Gosavi A., Kulkarni A., Dama Y., Deshpande A., Jogi B. Comparative analysis of drop impact resistance for different polymer-based materials used for hearing aid casing. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 49, pp. 2433–2441. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.09.519.

20. Carpenter R.D., Klosterhoff B.S., Torstrick F.B., Foley K.T., Burkus J.K., Lee C.S., Gall K., Guldberg R.E., Safranski D.L. Effect of porous orthopaedic implant material and structure on load sharing with simulated bone

ingrowth: a finite element analysis comparing titanium and PEEK. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, vol. 80, pp. 68–76. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.01.017.

21. Virpe K., Deshpande A., Kulkarni A. A review on tribological behavior of polymer composite impregnated with carbon fillers. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2311 (1). DOI: 10.1063/5.0035408.

22. Paturkar A., Mache A., Deshpande A., Kulkarni A. Experimental investigation of dry sliding wear behavior of jute/epoxy and jute/glass/epoxy hybrids using Taguchi approach. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5 (11), pp. 23974–23983. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.190.

23. Satkar A.R., Mache A., Kulkarni A. Numerical investigation on perforation resistance of glass-carbon/epoxy hybrid composite laminate under ballistic impact. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 59 (1), pp. 734–741. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.464.

24. Chinchanikar S. Modeling of sliding wear characteristics of Polytetrafluoroethylene (PTFE) composite reinforced with carbon fiber against SS304. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 3, pp. 40–52. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.3-40-52.

25. Kanitkar Y.M., Kulkarni A.P., Wangikar K.S. Investigation of flexural properties of glass-Kevlar hybrid composite. *European Journal of Engineering and Technology Research*, 2018, vol. 1 (1), pp. 25–29. DOI: 10.24018/ejeng.2016.1.1.90.

26. Pal S., Gaikwad Y., Asha S.K. Room temperature photocurable PEEK polymer formulations for high-performance 3D printing applications. *ACS Applied Engineering Materials*, 2024, vol. 2 (6), pp. 1450–1459. DOI: 10.1021/acsaenm.4c00275.

27. Anerao P., Kulkarni A., Munde Y., Shinde A., Das O. Biochar-reinforced PLA composite for fused deposition modeling (FDM): a parametric study on mechanical performance. *Composites Part C: Open Access*, 2023, vol. 12, p. 100406. DOI: 10.1016/j.jcomc.2023.100406.

28. Devane P.A., Horne J.G., Martin K., Coldham G., Krause B. Three-dimensional polyethylene wear of a press-fit titanium prosthesis. *The Journal of Arthroplasty*, 1997, vol. 12 (3). DOI: 10.1016/S0883-5403(97)90021-8.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2025 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0).