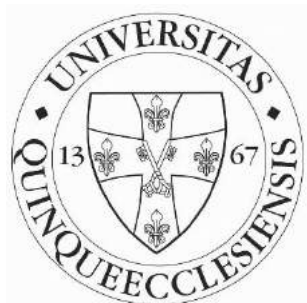


Orvosi eszközfeszítésben használható polimerek anyagtechnológiai vizsgálata additív gyártástechnológiák esetén

Doktori (Ph.D.) értekezés



dr. Maróti Péter

Interdiszciplináris Orvostudományok Doktori Iskola D93

Programvezető: Prof. Dr. Sümege Balázs

Témavezetők:

Prof. Dr. Nyitrai Miklós egyetemi tanár

Prof. Dr. Lőrinczy Dénes egyetemi tanár

Pécsi Tudományegyetem, Általános Orvostudományi Kar

Biofizikai Intézet

2019

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke:	4
1.) Bevezetés:.....	6
1.1) A 3D nyomtatás rövid története, elérhetősége	6
1.2) Polimerekkel és kompozitokkal dolgozó 3D nyomtatási technológiák és a hozzájuk tartozó alapanyagok.....	8
1.2.1) FFF és FDM™ technológia.....	8
1.2.2) SLS technológia.....	10
1.2.3) PolyJet™ technológia	11
1.2.4) 4D nyomtatás	13
2.) Elméleti alapok.....	14
2.1) Additív gyártástechnológiai megoldások az egészségügyben	14
2.2) A 3D nyomtatás gyakorlati aspektusai az egészségügyben	18
2.2.1) 3D nyomtatási fájlok:.....	18
2.2.2) FFF/FDM™ technológia	19
2.2.3) SLS technológia.....	21
2.2.4) PolyJet™ technológia	22
2.3) Polimerek biokompatibilitása orvosi eszköze fejlesztés esetén.....	23
2.4) Vizsgálataink célja, problémafelvetés.....	27
2.4.1) 3D nyomtatott törésrögzítések:.....	27
2.4.2) 3D nyomtatott felső végtagi protézisek	28
2.4.3) Phoenix Smart Orthosis:.....	29
2.4.4) Fogorvosi fűrófeltét készítése:	30
3.) Módszerek és alapanyagok	31
3.1) Vizsgálati Szabványok, próbatestek és minták előkészítése.....	31
3.1.1) 3D nyomtatók:.....	31
3.1.2) Alapanyagok:.....	31
3.1.3) Nyomtatási paraméterek:	32
3.2) DTA/TG – Termoanalitikai vizsgálatok	34
3.3) Statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok	35
3.4) Szerkezettani vizsgálatok SEM segítségével	36
3.5) CAD tervezés, modellezés	37
4.) Eredmények.....	38
4.1) DTA/TG – Termoanalitikai vizsgálatok eredményei	38
4.2) Statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok eredményei	44

4.2.1) Statikus anyagtani mérések.....	44
4.2.2) Dinamikus mérések eredményei	48
4.3) SEM kiértékelése	50
5.) Megbeszélés. Az eredmények gyakorlati hasznosíthatósága	55
5.1) 3D nyomtatással készült felső végtagi protézisek.....	55
5.2) Phoenix Smart Orthosis	57
5.3) Innovatív, 3D nyomtatással készült törésrögzítések:	58
5.4.) Fogorvosi fűrófeltét:	60
6.) Eredmények összefoglalása	62
6.1) Gyakorlati felhasználhatóság:	62
6.2) Anyagtechnológiai jellemzők:.....	63
7.) Saját közlemények, konferenciárészvételek listája:.....	65
7.1) A dolgozat alapjául szolgáló közlemények listája	65
7.2) A dolgozat alapjául nem szolgáló saját közlemények és konferenciák:.....	66
7.2.1) Publikációk, poszterek:	66
7.2.2) Konferenciák:	67
8.) Köszönetnyilvánítás.....	69
9.) Felhasznált források	71

Rövidítések jegyzéke:

ABS - Akrilnitril-Butadién-Sztirol

AM -Additive Manufacturing

AODL - Activites of Daily Living

CaCO₃ – Calcium Carbonate

CAD – Computer Aided Design

CFF - Continoous Fiber Fabrication

CFRTPC -Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic composites

CNC – Computer Numerical Control

CT- Computer Tomography

DLP - Digital Light Processing

DMLS- Direct Metal Laser Sintering

DTA – Differential Thermal Analysis

FDM™ - Fused Deposit Modelling

FFF - Fused Filament Fabrication

FTIR -Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

HDT – Heat Deflection Temperature

IT - Information Technology

LOM - Laminated Object Manufacturing

MR – Magnetic Resonance

PA - Poliamid

PCL – Polikaprolakton

PEEK- Poli-Etil-Éter-Keton

PEGDMA - Polyethylén-Glicol-Dimethacrilate

PET-G – Polyethylene Terephthalate Glycol-Modified

PLA - Polilaktonsav

PMMA - Poli(Metil-Metakrilát)

PVA – Poli-Vinil-Alkohol

SEM – Scanning Electron Microscopy

SGC - Solid-Groud Curing

SLA - Stereolithography Apparatus

SLS – Selective Laser Sintering

SMA – Shape Memory Alloy

SMP – Shape Memory Polymer

TG – Thermogravimetry

TPU - Thermoplastic Polyurethane

UV – Ultra Violet

1.) Bevezetés:

1.1) A 3D nyomtatás rövid története, elérhetősége

Az additív gyártástechnológiák (AM – additive manufacturing) korunk meghatározó tudományos és ipari eszközrendszerét képezik. Egyes 3D nyomtatási eljárások már a háztartásokba is beférkőztek [1], köszönhetően a technológia – és az ezt erősen támogató információs technológia (IT) - rohamos fejlődésének. Mind az alapkutató (például anyagtechnológiai kutatások) [2], mind az alkalmazott kutatási területeken (például orvostudományi, klinikai felhasználások [3-10], ipari, gépészeti és elektronikai [11-15] felhasználások) egyre hangsúlyosabb szerepet kapnak. A legújabb nemzetközi tudományos eredmények rávilágítanak, hogy az additív gyártástechnológia dinamikus fejlődés alatt áll. Az újabb és újabb alapanyag- és gépgyártók megjelenése szükségessé teszi az eljárások tudományos igényű vizsgálatát, ezen vizsgálatok kritikus kiértékelését, majd az eredmények gyakorlatba történő átültetését.

Az eljárás, bár csak az elmúlt évtized folyamán kapott kiemelt hazai és nemzetközi figyelmet, már az 1980-as években megálmodásra került. Világszerte több kutatócsoport is olyan megoldáson dolgozott, amely lehetővé teszi, hogy nem „anyagelvonással” (mint például CNC – computer numerical control) jönnék létre a kívánt térbeli objektumok, hanem „anyaghozzáadással”, azaz a megalkotandó tárgy rétegről-rétegre épül fel [16], csökkentve az anyagvesztést, az előállítási időt, ezáltal pedig a fejlesztési, gyártási költségeket. Az első sikeres szabadalmat Charles Hull nyújtotta be az Egyesült Államokban, 1984-ben [17], a sztereolitográfias eljárásra (SLA – stereolithography apparatus), mely során a kiindulási alapanyag folyékony fotopolimer volt, melyet UV fény polimerizált. Az első kereskedelmi forgalomban kapható gépek (3D Systems SLA-1) is ezzel az eljárással működtek (1987). Az Egyesült Államok után, több lépésben, 1989-ig Japánban is megjelentek a sztereolitográfias 3D

nyomtatók (NTT Data CMET és Sony/DMEC gyártmányai), melyet a német Electro Optical Systems (EOS) követett. Néhány évvel később, 1991-ben három újabb technológia jelent meg a piacon, a szálhúzásos 3D nyomtatás (Fused Deposit Modelling - FDM™), az úgynevezett „solid-ground curing” (SGC, Cubital által), mely eljárás hasonlít az SLA-hoz, illetve „laminated object manufacturing” (LOM, Helisys által), mely során egymásra helyezett rétegekből lézerrel vágják ki az adott struktúrát. A következő fontos mérföldkő a szelektív lézer szinterelési (SLS) technológia megjelenése volt 1992-ben, melyet a DTM (jelenleg 3D Systems része) jegyzett [18]. A műanyag port használó eljárás megalapozta a DMLS (Direct Metal Laser Sintering, a németországi Fraunhofer Institute ILT által) alapú rendszerek megjelenését [19], mely fémport használ alapanyagként. Mindkét technológia kiemelten fontos az iparban és egészségügyben egyaránt.

A 3D nyomtatási technológia széleskörű elterjedésére a 1990-es évek közepétől volt lehetőség, amikor több piaci szereplő a korábbiaknál jóval alacsonyabb áron kezdett nyomtatókat gyártani és forgalmazni. Erre kiváló példa a Z. Corp Z402 nevű „inkjet”-es modellje, vagy a Schroff Development 10.000 \$ alatti papír alapú 3D nyomtatója. [18]. A 2000-es évek közepéig a bekerülési árak folyamatosan csökkentek, és újabb technológiák jelentek meg. A rohamos, ütemes fejlődés eredményeképpen ma már néhány 100 \$-os nagyságrendű befektetéssel lehet asztali, szálhúzásos 3D nyomtatót vásárolni (FFF-Fused Filament Fabrication), melyek ismert képviselői például RepRap gyártmányú berendezések. Ez a mértékű költségcsökkenés óriási hatással bírt a különböző, additív gyártástechnológiákat alkalmazó iparágakra, különösképpen az egészségügyi, orvosi felhasználások vonatkozásában. Köszönhetően a számos akadémiai és piaci start-up vállalatnak, nem csak az FFF, de a DLP és SLA berendezések ára is jelentősen csökkent az elmúlt években, illetve egyéb, elsősorban ipari technológiák elérhetősége is szélesebb körűvé vált.

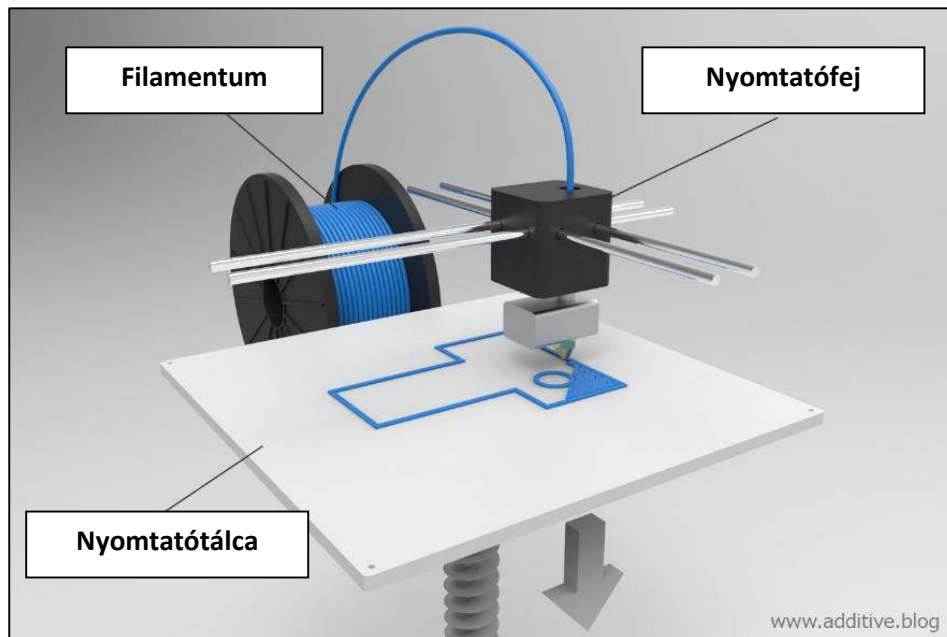
1.2) Polimerekkel és kompozitokkal dolgozó 3D nyomtatási technológiák és a hozzájuk tartozó alapanyagok

Számos 3D nyomtatási technológia és rengeteg alapanyag van jelen az additív gyártástechnológiák dinamikusan fejlődő területén. Minden eljárás alapja, hogy nem anyagelvétellel – mint például forgácsolás – vagy öntészeti eljárással, hanem anyag hozzáadásával hozzuk létre a kívánt térformát, rétegről, rétegre. Bár a 3D nyomtatók piaca igen széles, azonban ebben a gyártási módszerben minden technológia megegyezik. Nem csak műanyagokkal (kompozitok, polimerek) és fémekkel, esetleg ötvözetekkel találkozhatunk, elérhetőek beton, kerámia, sőt, étel- vagy csokoládé nyomtatók is a piacon. Az újabb technológiák megjelenésével folyamatosan bővül a felhasználható alapanyagok palettája is, illetve számos gyártó foglalkozik új kompozitok és ötvözetek kísérleti előállításával. Jelen dolgozat témájának megfelelően a következőkben a polimereket használó, gyakorlatban széleskörűen elterjedt 3D nyomtatási technológiák kerülnek ismertetésre. Ahogy más felhasználási területeken, itt is a prototípus-, modell- és kisseriás gyártás szempontjából előnyös aspektusok a legjelentősebbek. A soron következő fejezetekben kutatócsoportjaink által is használt technológiák kerülnek bemutatásra.

1.2.1) FFF és FDM™ technológia

Az FFF és FDM™ (Fused Deposit Modeling) technológia – vagy más néven „szálhúzásos” 3D nyomtatás – a leginkább elterjedt additív gyártástechnológiai eljárás. Az eltérő elnevezés szabadalmi okokra vezethető vissza. Az FDM™ technológiát a Stratasys szabadalmaztatta, open source megfelelője az FFF. Eltérés még a nyomtatási munkaterek kialakításában van –az FDM™ technológia elsősorban ipari célokra lett tervezve, ezért fűtött munkatérrel és magasabb hőmérséklet tartománnyal rendelkezik, illetve jellemzően a munkatérfogat is nagyobb,

összevetve az asztali FFF gépekkel. Mindkét eljárás alapja, hogy thermoplasztikus (hőre lágyuló) műanyag filamentet olvasztanak meg az extrúder segítségével, mely a hot-enden keresztül távozik (1. ábra). Az FFF rendszerekben léteznek két, vagy akár több fejes nyomtatók is, így egyszerre akár több alapanyag vagy szín is felhasználható. A kiindulási alapanyag, a filament vagy más néven filamentum, mely átmérője jellemzően 1,75 vagy 2,90 mm. A legtöbb esetben a nyomtató mindig egy adott X-Y síkban dolgozik, egy réteg elkészülése után a nyomtatási tálca „lejjebb ugrik” a megadott rétegvastagságnak megfelelően, mely egyben a Z irányú felbontást is megadja. Ez jellemzően 100-400 mikrométer közötti érték ezen eljárások esetén. Ettől eltérő konstrukciók is léteznek, például egyes gépek esetében a tálca végez függőleges irányú mozgást, és a nyomtatófej mozdul el Z irányban – az általános elv a modell és fej egymáshoz képest történő, relatív irányú elmozdulása. A technológia egyik jellemzője – és hátránya, limitációja – hogy az tálcával nem párhuzamos modell-részletek esetében támaszanyagot nyomtat, mely mechanikusan vagy – alapanyagtól függően – oldással eltávolítandó. Ez a poszt-processzási (utókezelési) folyamat idő, és költségigényes. Thermoplasztikus műanyagok széles tárháza nyomtatható: ABS, PLA, TPU, PMMA, PVA PET-G, különböző kompozitok és keverékek (pl.: karbon és PLA vagy CaCO_3 és PLA kompozitok, de ismeretesebbek kő – és faporról kevert műanyagok is), illetve ipari berendezésekben PEEK és ULTEM™ is használható. Az orvosi eszközfejlesztésben elsősorban a PLA, PVA PMMA és PEEK alapanyagok, melyek szóba jöhetnek biokompatibilitásuk és mechanikai tulajdonságaik alapján.

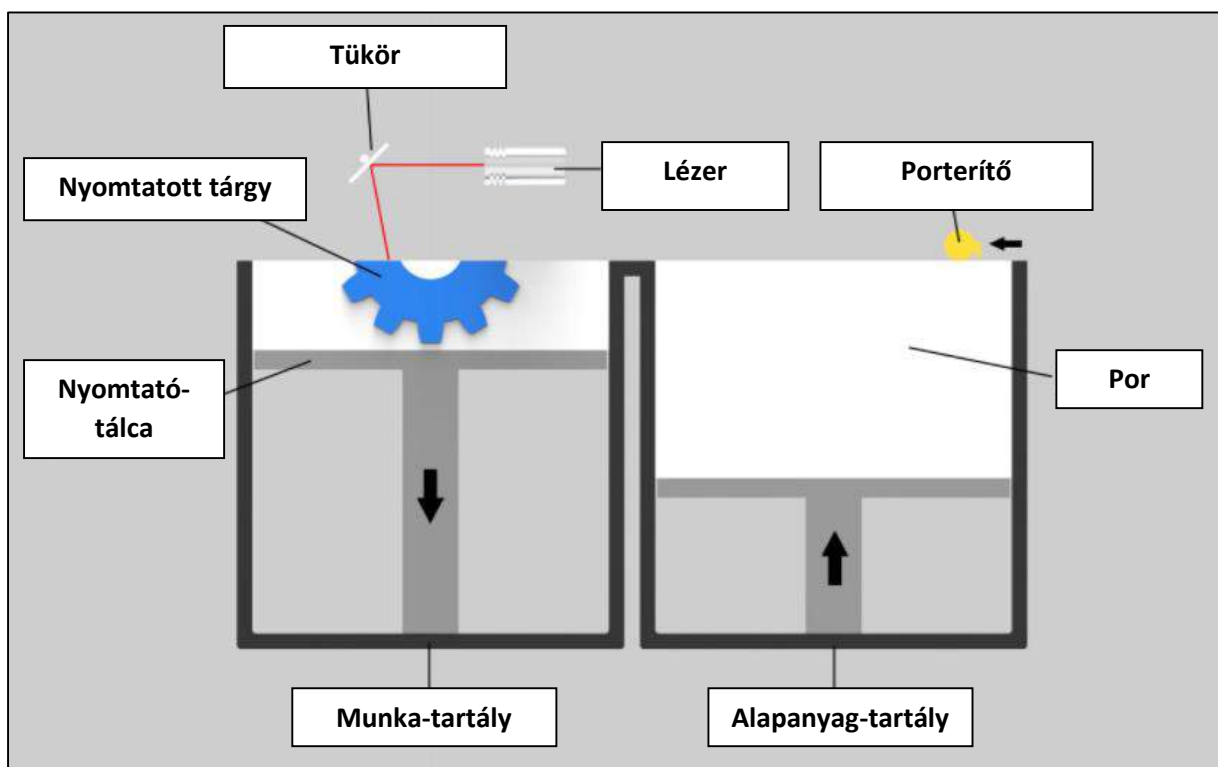


1. ábra: Az FFF technológia működése. Forrás: <https://www.additive.blog/knowledge-base/3d-printers/FDM™-fused-deposition-modeling-fff-pjp-lpd/>. Módosítva szerző által - fordítás

1.2.2) SLS technológia

Az SLS kiindulási alapanyaga por állagú. A 2-5 mikrométer átmérőjű szemcséket egy porterítő lapát a nyomtatótálcán szétteríti, jellemzően 50-200 mikrométeres rétegvastagsággal. A munkatér itt minden esetben előfűtött. A szétterített port egy nagyteljesítményű lézer (például egy 30 W CO₂ lézer - EOS Formiga P110 esetében) összeolvasztja az adott 3D-s modell keresztmetszetének megfelelően. Ezután a tálca egy rétegvastagsággal lejjebb kerül, és újabb por réteg szétterítése következik (2. számú ábra). Az eljárás – pontosságának és az elkészült tárgyak szerkezetének köszönhetően – ipari minőséget produkál. Fontos jellemzője és előnye az FDM™/FFF technológiához képest, hogy nincs szükség támaszanyagra a modellek előállításánál, hiszen a megmaradó, nem összeolvasztott por megtámasztja a struktúrákat,

ezáltal komplex térformák is létrehozhatók segítségével. Az ipari méretű berendezések mellett megjelentek kisebb, asztali méretű társaik is (például: Lisa Sinterit), melyek költséghatékony módon biztosítják a prototípezést és a kis-szériás gyártást. Az alapanyag itt poliamid (PA) illetve ennek keverékei például üveggörrel (pl: PA 3200 GF) vagy karbonnal. A poliamidot kedvező mechanikai tulajdonságai, ára, és biokompatibilitása az orvostechológiai fejlesztések meghatározó szereplőjévé teszi.

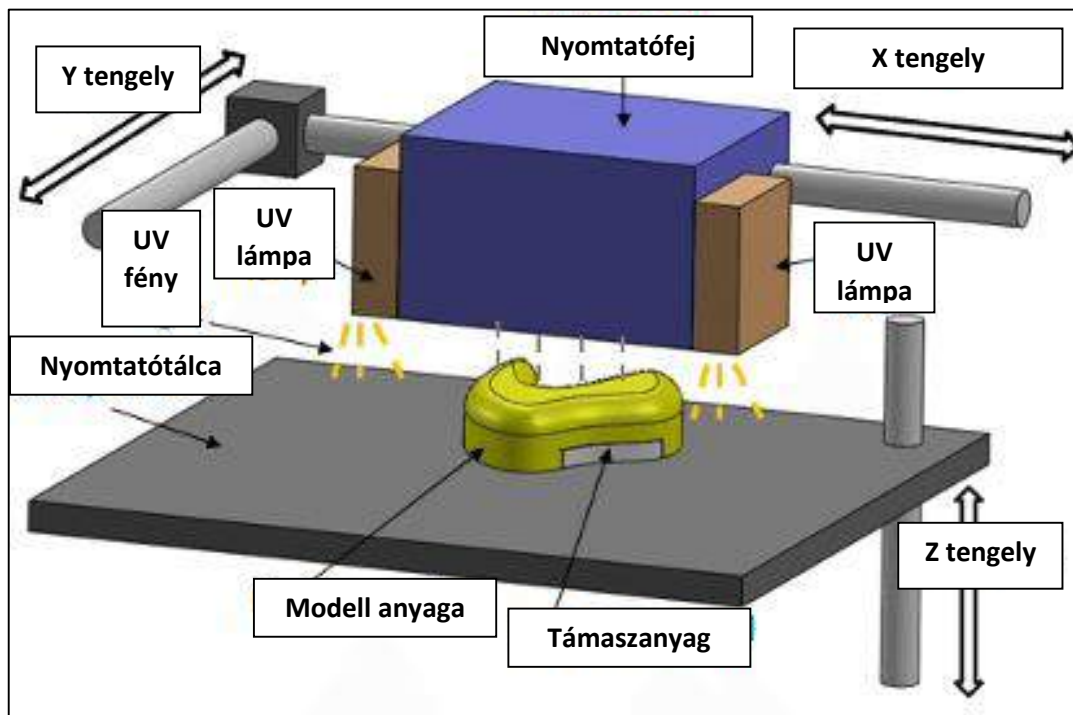


2.ábra: Az SLS technológia működése. Forrás: <https://www.makexyz.com/printer-services/process/SLS-3D-printing-services>. Módosítva szerző által - fordítás

1.2.3) PolyJet™ technológia

A PolyJet™ technológiát a Stratasys (Eden Prairie, Minnesota, Egyesült Államok) nevű vállalat szabadalmaztatta. Hasonlóan a DLP vagy SLA eljárásokhoz, a kiindulási alapanyag ebben az esetben folyékony halmazállapotú fotopolimer, melyet a nyomtatófej juttat a tálcára (3. számú

ábra). A fotopolimerek ezen eljárások esetében UV fény vagy lézerefény hatására polimerizálódnak, szilárdulnak meg. Míg az SLA és DLP technológiájú gépek esetében ez általában egyfajta anyag és szín felhasználását teszi lehetővé, a PolyJetTM technológia sajátossága, hogy egyszerre többféle fotopolimert képes összekeverni, ezáltal egy adott objektumban, tárgyban lehetséges egészen puha, rugalmas és kemény anyagok egyidejű felhasználása, illetve egyes berendezések (pl.: Stratasys J750) akár több tízezer szín nyomtatására is képesek. A támaszanyag (support) itt minden esetben kimosható, ezért viszonylag komplex formák is nyomtathatók vele. Felbontása kiemelkedően magas, képes akár a 16 mikrométeres rétegvastagság előállítására is. Utókezelést (például UV kamra) nem igényel, ez is előnye a standard SLA/DLP eljárásokhoz képest. A felhasználható alapanyagok széles tárháza lehetővé teszi magas minőségű és valóság-hűségű modellek és mesterdarabok előállítását, valamint funkcionális prototípusok legyártását.



3. ábra: PolyJetTM technológia működése. Forrás: Udriou et al 2017: PolyJetTM technology for rapid tooling [20][https://www.researchgate.net/publication/318112255_PolyJetTM_technology_applications_for_rapid_tooling](https://www.researchgate.net/publication/318112255_PolyJet%sup%28TM%29_technology_applications_for_rapid_tooling). Módosítva szerző által - fordítás

1.2.4) 4D nyomtatás

Az egészségügyben – ahogy az iparban is – kiemelkedő fontosságúak lesznek az úgynevezett „intelligens” anyagok, melyek különböző környezeti hatásokra képesek változtatni szerkezetükön, formájukon. A környezeti hatások között szerepelhet például a hőmérséklet vagy a páratartalom, esetleg az elektromos tér. Az SMP-k (shape memory polymer – „alakemlékező polimer”) és SMA-k (shape memory alloy – „alakemlékező ötvözet”) eltérő környezetben eltérő térbeli konformációt képesek felvenni, így kiválóan alkalmazhatók orvosi eszközök előállításában: stentek [21, 22] vagy soft-robotikai alkatrészek megalkotásában széleskörű lehetőségeket biztosítanak a fejlesztőknek, gyártóknak. Ilyen tárgyakat [23] már 3D nyomtatási technológia segítségével is megalkothatunk [24, 25]. Ezen technológiák és anyagok felhasználásával a felső végtagi protetikában is használt aktuátorokat és mesterséges izmokat is előállítottak [26, 27], de alkalmazható hallókészülékek innovációjában is [27]. A 3D nyomtatott SMP-k valamint SMA-k alkalmazása egy forrongó terület, PolyJet™ technológiával sikeresen állítottak elő már ilyen próbatesteket és kisebb tárgyakat [28, 29], valamint elektronikai fejlesztésekben is értek el vele előremutató eredményeket [30]

2.) Elméleti alapok

2.1) Additív gyártástechnológiai megoldások az egészségügyben

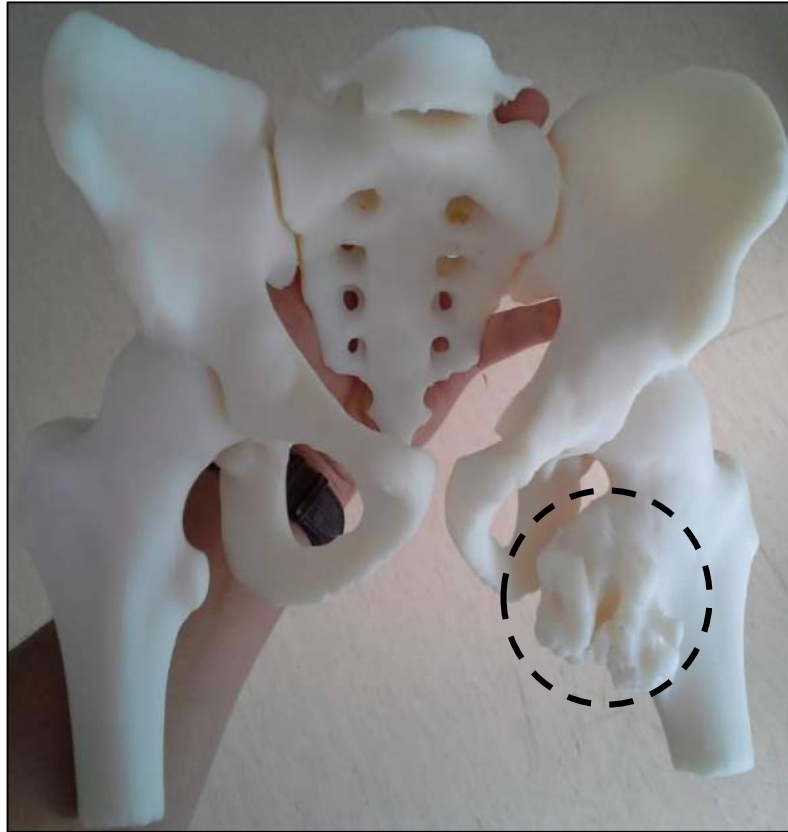
A 3D nyomtatási technológiák megjelenése az egészségügyben mind a prevenció, mind a diagnosztika, mind az ellátás és a rehabilitáció területén számos újítást hozott. Ezek hozzájárulnak az egészségügyi oktatás hatékonyságának növeléséhez, a diagnosztikus és intervenciós lépések rövidüléséhez, a páciensek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

Az egészségügyi felsőoktatásban (orvos- és egészségügyi szakdolgozó képzés) az anatómia és patológia oktatása a legkézenfekvőbb példa, [31-35], azonban kiemelten fontos terület a prevenció, a betegegyüttműködés és az orvos-beteg kommunikáció elősegítése, támogatása is [36, 37]. A 3D modelleket felhasználva biztosítva van a költséghatékony, reprodukálható gyártás (4. számú ábra), a modellek nagysága, részletgazdagsága tetszőlegesen variálható, illetve a 3D nyomtatási fájlok megoszthatók. Technológiától függően a fontosabb részek kiemelhetők (szín, nyomtatási minőség), elősegítve a hatékony vizualizációt és kommunikációt.



4. ábra: Intraossealis folyadékpótlást oktató modell fejlesztése 3D nyomtató segítségével. Dr. Maróti Péter, Dr. Varga Péter, Dr. Rendeki Szilárd. Saját felvétel

A személyre szabott medicina [38, 39] korunk meghatározó szemlélete az ellátás, terápia során. Az additív gyártástechnológiák nem csak a gyógyszer technológiai megoldásokban lehetnek segítségünkre, hanem személyre szabott fűrő- és vágóablonok előállításában is. Használják a plasztikai sebészetben, [40-42], szívsebészeti és májsebészeti műtétek tervezésénél, vizualizációjánál [36, 43, 44]. Jelentős terület emellett a fogorvosi felhasználás is, ahol mind láthatatlan fogszabályozás, mind az eset-specifikus fűrő- és vágóablonok kapcsán jelentős eredményeket értek el a szakemberek [45-50], illetve a maxillofaciális sebészet területén is fontos eszközzé vált az elmúlt évek során [51, 52].



5. ábra: Műtéti tervezéshez használt 1:1 méretarányú medence és proximalis femur modell, benignus elváltozással a bal femuoron (szaggatott vonalú kör). Dr. Varga Péter, Dr. Schlégl Ádám, Dr. Vermes Csaba, Dr. Maróti Péter. Saját felvétel

Az egészségügyben jelen lévő 3D nyomtatási technológiák elterjedésében kiemelt szerepe van a radiológia szakterületének, hiszen a három dimenziós esetspecifikus modellek előállításában elengedhetetlenek a CT, MRI és ultrahang berendezések, mint képkalkoló eljárások [53]. A páciens-specifikus modellek viszonylag könnyen előállíthatók a dicom (.dcm) fájlok birtokában (5. számú ábra), open source (pl.: Slicer) vagy professzionális piaci szoftver felhasználásával (pl.: Materialise Mimics).

Külön megemlítendő az additív gyártástechnológiák biotechnológiai vonatkozása, az úgynevezett 3D bionyomtatás (bioprinting). Itt a nyomtatás „alapanyaga” biológiai struktúra: élő sejt, nukleinsav, proteinek vagy növekedési faktorok [54]. Ezek pontos elhelyezését

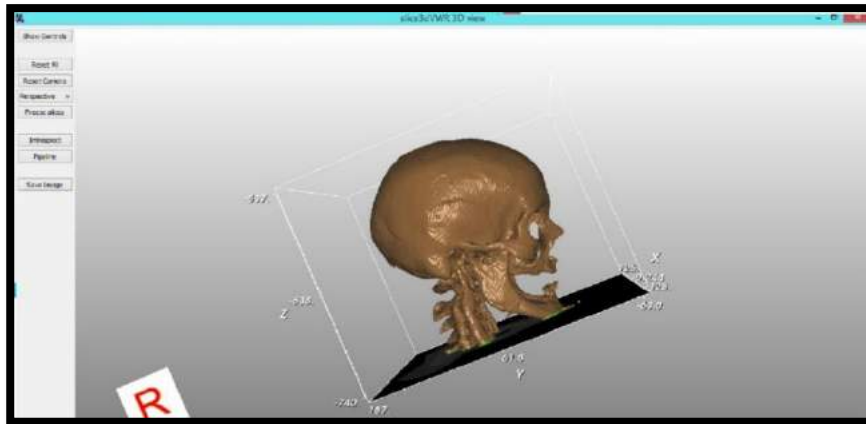
biokompatibilis polimer-mátrixban szükséges megtenni, ilyen például a PEGDMA (polietilén-glikol-dimetakrilát), a PCL (polikaprolakton) de a nyomtatás történhet hidrogélekbe is. Nemzetközi kutatócsoportok már sikeresen állítottak elő csont [55]-és porcszövetet [56], májszövetet[57] de szívbillentyű nyomtatás [58] és bőrnyomtatás [59] terén is kimagasló sikereket értek el kutatók. A kinyomtatott biológiai struktúrák nem csak a gyógyszeriparban – mint új, állat- és humán klinikai vizsgálatokat helyettesítő modellek – jelentenek áttörést, hanem a szervtranszplantációban is.

2.2) A 3D nyomtatás gyakorlati aspektusai az egészségügyben

2.2.1) 3D nyomtatási fájlok:

A nyomtatáshoz elengedhetetlen a kiindulási 3D modell. Ehhez több módon is hozzájuthatunk. A legegyszerűbb esetben ingyenes internetes adatbázisokból (pl.: Thingiverse) való letöltés jöhet szóba, ilyenkor szinte semmilyen módosításra nincs szükség az előre elkészített, és a felhasználók által feltöltött modellekben. A nyomtatásra előkészített fájlok bizonyos esetekben .obj, de leggyakrabban .stl formátumúak. Az obj (object) fájlok 3D-s modellezésben általánosabban használt kiterjesztések, melyek 3D-s adatokat, információkat tartalmaznak az adott objektumról, de egyes, nyomtatást előkészítő szeletelőprogramok is tudnak vele dolgozni. Képes akár anyagtulajdonságok, színek és textúrák tárolására is, azonban dinamikus jellemzőkkel (mozgás, fényviszonyok) nem bírnak. Az stl. (standard tessellation language) fájlok, melyek a 3D nyomtatásban játszanak kiemelkedően fontos szerepet, csak felületeti, geometriai adatokkal rendelkeznek a 3D modellt illetően, könnyen feldolgozhatók, ennek megfelelően ez a leggyakoribb 3D nyomtatási fájlformátum. Amennyiben egyedi modell elkészítése a cél, CAD (computer aided design) programok használatával lehet a tervezést megtenni, ilyen például az AutoDesk™ termékcsalád, ezen tervezőszoftverek pedig közvetlen .stl export funkcióval bírnak. Orvosi felhasználások esetén sok esetben szükséges CT, MR vagy ultrahang adatokból (DICOM - .dcm) kinyerni a térbeli információt, melyet szegmentálással lehet megtenni. Ezen esetekben is a végső fájl egy .stl kiterjesztésű adatcsomag lesz. A 3D nyomtatásra szánt fájlokat (.stl vagy .obj) a nyomtató számára előzetesen „fel kell szeletelni” (slicing) egy külön szoftver segítségével, így például „g-code”-okat hozunk létre, melyek a 3D nyomtatók számára tartalmazzák a pontos térbeli információkat és az adott térbeli ponthoz tartozó nyomtatási parancsot (6. számú ábra). A modellek elkészítését szinte minden esetben

interdiszciplináris munkacsoport végzi el, melynek tagjai lehetnek mérnökök, formatervezők, orvosok vagy orvos-mérnökök.



6. ábra: Koponya CT felvételtől készült 3D modell előkészítése 3D nyomtatásra (Repetier szoftverrel). Dr. Maróti Péter. Saját felvétel

Az egészségügyben a legelterjedtebb technológiák a FFF/FDM™, SLS és fotopolimeres (például: PolyJet™) eljárások[60, 61]. Az egyes technológiák gyakorlati felhasználásának és elhelyezhetőségének különböző szempontjai vannak:

2.2.2) FFF/FDM™ technológia

A nyomtatási alapanyagok ezen technológiák esetében filamentum formájában kerülnek a berendezésbe. A filamentumokat thermoplasztikus műanyagokból extrudálják, egyes esetekben más segédanyagok hozzáadásával (például: karbon, CaCO_3). A szálak egy dobra vannak feltekercselve, melyet a nyomtató a nyomtatási paraméterek (sebesség, rétegfelbontás stb.) függvényében folyamatosan adagol az extrúderbe, ahol a szál megolvasztása történik. Már a gyártás folyamán fontos ügyelni a tisztaságra, ezért ezek a gépek gyakran olyan helyiségekben kapnak helyet, ahol kontrollált körülmények között van lehetőség a tárgyak, modellek nyomtatására, így biztosítva a megfelelő sterilitásra vonatkozó standardokat. Az asztali, szálhúzásos berendezések könnyű telepíthetőségeük miatt (ritkán érik el az 50 kg-os tömeget,

illetve hálózati áramforrásról működtethetők, nem szükséges ipari áram hozzájuk) klinikai körülmények között is jól használhatók. A nyomtatásra előkészített fájl külső adathordozón vagy hálózaton lehet a berendezéseknek elküldeni.

Külön említést érdemelnek azon szálhúzásos nyomtatók, melyek úgynevezett szálerősítéses technológiát alkalmaznak. Erre van lehetőség egyrészt a hagyományos FFF eljárást alkalmazó gépek módosításával. Ebben az esetben a thermoplasztikus műanyaghoz az „erősítő” szálát külön adagoló biztosítja oly módon, hogy a közös extrúderben a két szál „összeolvad” (CFRTPC - Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites) [62]. Vannak olyan eljárások is, amelyek során a szálerősítés alapvetően már a termékgyártás során belekerül a nyomtatási alapanyagba[63, 64]– ez a CFF (Continuous Fiber Fabrication) illetve hasonló eljárás az úgynevezett “filled” vagy “töltött” anyagok alkalmazása. Az eljárások nagyban képesek pozitív irányba befolyásolni az egyébként nem feltétlenül optimális mechanikai tulajdonságokat. Az eljárásokat jellemzően a gépiparban (autó- és repülőgépgyártás) használják, azonban lehetőségeket biztosít orthézisek vagy protézisek előállítására is [64].



7. ábra: Craftunique Craftbot 2 FFF 3D nyomtató. Mánfani Bence. Saját felvétel

2.2.3) SLS technológia

A szelektív lézer szinterező (SLS) berendezések a legtöbb esetben nagyméretű, speciális épületgépészeti igényekkel rendelkező additív gyártástechnológiai eszközök. Ipari áramforrásra, sűrített levegőre van szükség üzemeltetésükhöz. Javasolt a nyomtatókat külön erre a célra szánt helyiségben elhelyezni. Külön odafigyelést igényel a por állagú alapanyag kezelése: ügyelni szükséges a kibontóállomás környezetében lévő páratartalomra, hiszen a por csomósodása a nyomtatás sikertelenségét okozhatja. Emellett fontos szempont, hogy a fel nem használt por újra-keverése új alapanyaggal a megfelelő százalékos arányban történjen, mely értéke gyártónként változik. Az egészségügyi felhasználásnál ügyelni kell arra, hogy egy adott géppel általában csak egy adott alapanyagot lehet nyomtatni, elkerülendő az alapanyagok esetleges keveredését. A berendezések ritkán kerülnek klinikai környezetbe méretük és karbantartási igényeik miatt (például: porcsere, gép kitisztítása), azonban a piacon megjelentek jóval kisebb méretű, asztali társaik, melyek telepítése jóval kevesebb beruházási igénnyel jár.



8. ábra: SLS 3D nyomtató. Saját felvétel

2.2.4) PolyJet™ technológia

Bár a PolyJet™ (9. számú ábra) technológiájú berendezések a professzionális berendezések közé tartoznak, telepítésük, üzemeltetésük és karbantartásuk nem igényel speciális körülményeket. Méretüknél fogva akár a klinikai eszközpark részét is képezhetik, egyes modellek pedig kifejezetten erre a célra szolgálnak, – ilyen például a Stratasys Dental Edan Objet™ 360 – hiszen azon túl, hogy könnyen telepíthetők, karbantarthatók és áthelyezhetők, biokompatibilis alapanyag nyomtatására is képesek. Az alapanyagok cseréje felhasználóbarát és egyszerű, a gép az alapanyagok keverését automatikusan elvégzi.



9. ábra: Stratasys j750 PolyJet technológiájú 3D nyomtató. Mánfai Bence. Saját felvétel.

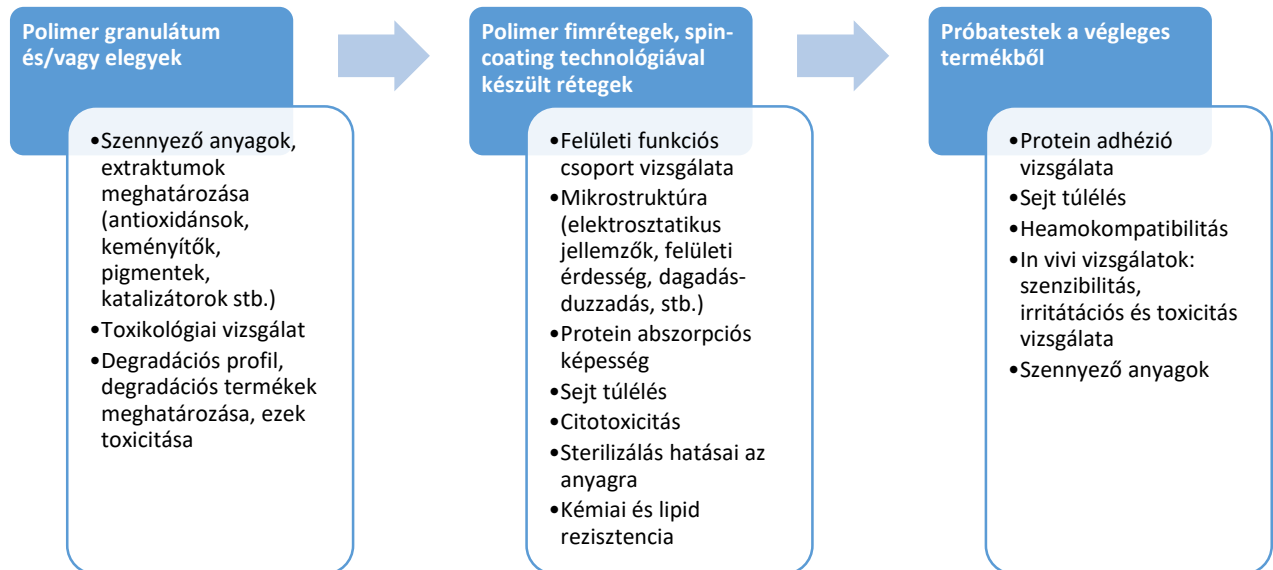
2.3) Polimerek biokompatibilitása orvosi eszközfejlesztés esetén

A biokompatibilitás fogalma elsősorban a beültethető implantátumok kapcsán merült fel, már az 1940-es években. [65] Bár több definíció is megadható, mindegyikre igaz, hogy a biokompatibilitás a különböző anyagok (polimerek, fémek, ötvözetek, kompozitok stb.) és a különböző élő struktúrák (sejtalkotók, sejtek, szövetek, szervrendszerek) közötti kémiai, biológiai és fizikai kapcsolatot írja le. A biokompatibilitás az orvosi eszközfejlesztés kapcsán szinte minden területen kiemelt fontosságú: sebészeti eszközök, fúró-vágósablonok, implantátumok, gyógyszer- vagy hatóanyag leadó beültethető eszközök, endoprotézisek, mikrofluidikai eszközök, mesterséges szervek (például műbillentyű), illetve a különböző ortézisek és protézisek [66] tervezése, gyártása és szállítása, tárolása és beültetése során egyaránt meghatározó szempont.

A biokompatibilitást számos tényező befolyásolja az anyag oldaláról. Ezek egyrészt lehetnek szerkezeti jellemzők – ilyen például a porozitás, felületi jellemzők – befolyásoló tényező lehet az anyag összetétele, például víztartalma és a bomlásakor felszabaduló anyagok egyaránt. Ezen tényezők mellett számos paraméter befolyásolja egy-egy anyag viselkedését és kölcsönhatását az élő szervezettel, melyet az alábbiakban foglalhatunk össze [67] :

- **Fizikai jellemzők:** összetétel, porozitás, kristályszerkezet, víztartalom
- **Felületi jellemzők:** topográfia, kémiai jellemzők, energia, molekuláris mobilitás, elektromos jellemzők, hidrofób/hidrofil tulajdonságok
- **Degradáció:** kinetika, köztes- és végtermékek, toxicitás
- **Szennyező- vagy segédanyagok:** keverő- és adalékanyagok, szennyező anyagok, asszociált toxikus anyagok

A potenciálisan elvégzendő vizsgálatokat az alábbi ábra foglalja össze:



10. ábra: A különböző polimer minták biokompatibilitásai vizsgálatai. Átvéve: Bernard et al 2018: *Biocompatibility of polymer-based biomaterials and medical devices – regulations, in vitro screening and risk-management*. Forrás: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2018/BM/C8BM00518D#!divAbstract> [67]. Módosítva szerző által: Fordítás

Bár létezik nemzetközileg elfogadott ISO standard szabvány ezen eszközök jellemzésére, fejlesztésére és előállítására, számos kritika éri, hiszen túlságosan általános, és elsősorban csak kezdeti fázisban lévő termékfejlesztések kapcsán használható, illetve nem foglalkozik kockázat-kezeléssel sem [67]. Kutatásunk során elsősorban a bőrfelülettel érintkező eszközöket vizsgáltuk, ebben az esetben kulcsfontosságú lesz a citotoxicitás, szenzibilitás, irritáció vizsgálata. A mucosával (pl: szájüregbe, húgyhólyagba, légutakba helyezett eszközök) érintkező eszközök esetében kiemelt figyelmet érdemel a toxicitás vizsgálata. Ezek preklinikai

tesztelése – a megfelelő állatetikai engedélyek birtokában – általában nyulakon, tengerimalacokon történik.

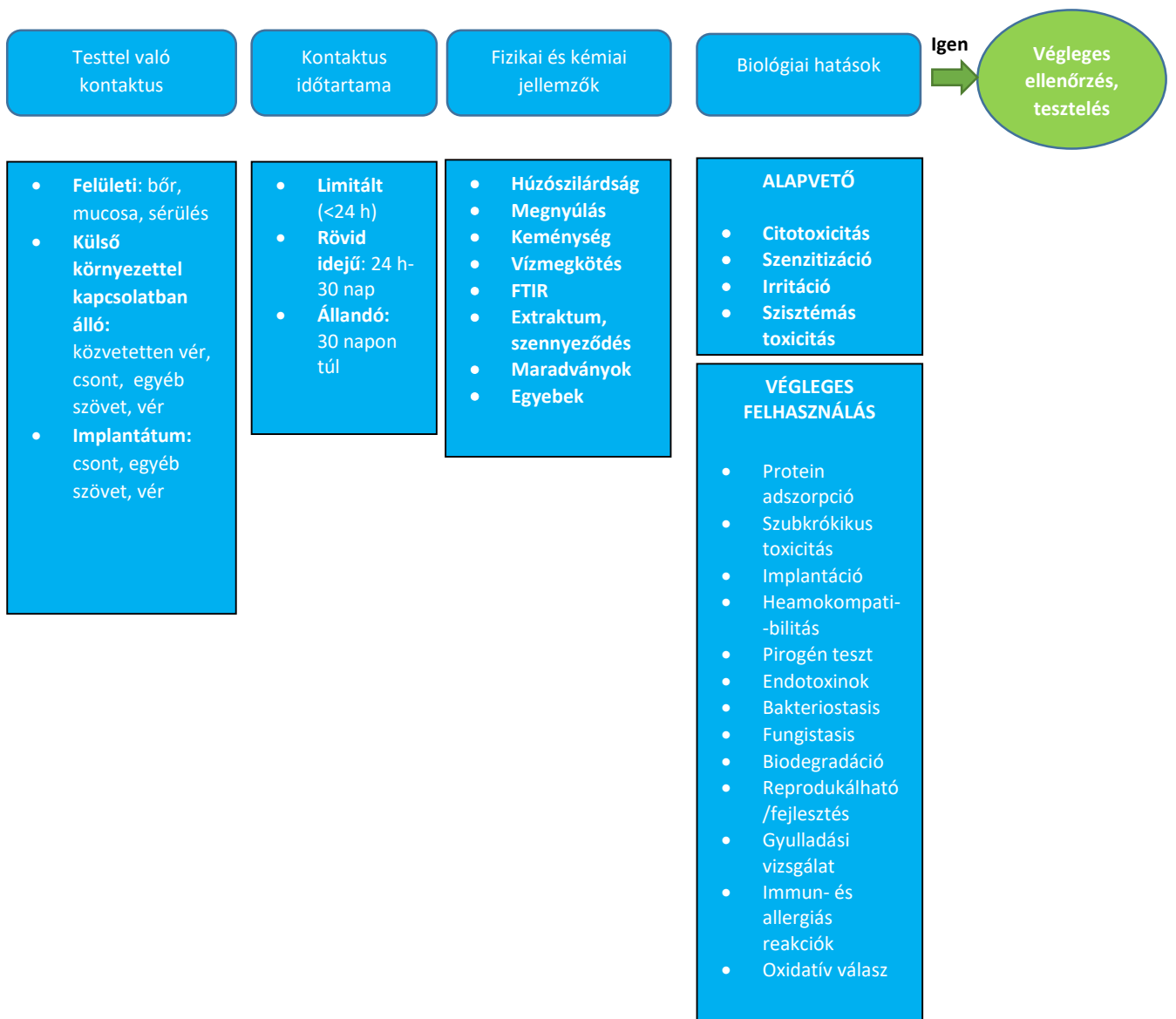
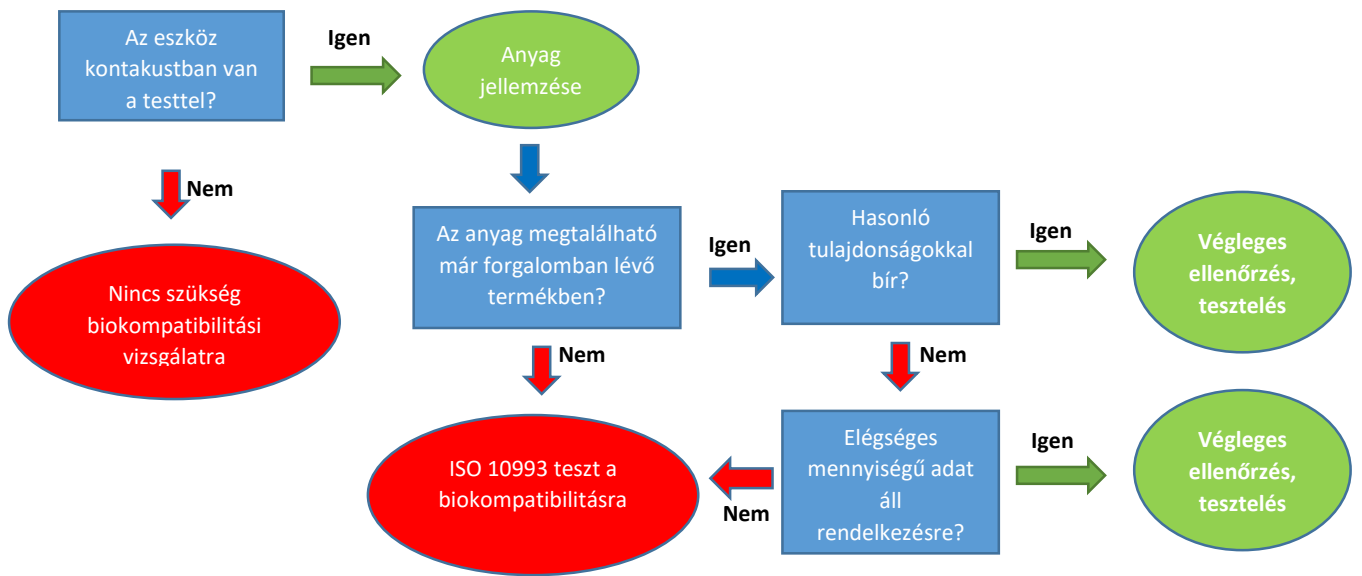
Az egyes polimerek viselkedésük alapján az alábbi kategóriákba sorolhatók:

- **„Biostable”** – biostabil, biológiailag nem lebomló/felszívódó
- **„Bioadsorbable”** – biológiailag lebomló/felszívódó
- **„Partially Bioadsorbable”** - biológiailag részben lebomló/felszívódó

Az polimerek és az élő szervezet közötti kapcsolat ideje is döntő fontosságú, ez alapján az alábbi kategóriákat különíthetjük el:

- **Ultra rövid idejű:** kevesebb, mint 24 óra
- **Rövid idejű:** 24 óra – 30 nap
- **Permanens, állandó:** 30 napon túli.

Összefoglalva, Bernard és munkatársai (2018) [67] az alábbi döntési algoritmust javasolják a biokompatibilitási vizsgálatok kivitelezésére:



11. ábra: Döntési algoritmus a biokompatibilitási vizsgálatokhoz. Átvéve: Bernard et al 2018: *BiocoMPatibility of polymer-based biomaterials and medical devices – regulations, in vitro screening and risk-management*. Forrás: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2018/BM/C8BM00518D#!divAbstract> [67]. Módosítva szerző által:

Fordítás, szerkesztés

2.4) Vizsgálataink célja, problémafelvetés

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

2.4.1) 3D nyomtatott törésrögzítések:

A felső végtagi sérülések a leggyakoribb töréstípusok közé tartoznak hazai és nemzetközi szinten egyaránt [68, 69]. A végtag megfelelő rögzítése elengedhetetlen a teljes funkcionalitás visszanyeréséhez. A hagyományos rögzítési eljárás azonban kellemetlenségekkel járhat a páciens szempontjából: viselése nehézkes, viszonylag nagy tömeggel rendelkezik, emellett a tisztálkodást is kényelmetlenné, részben lehetetlenné teszi. A 3D nyomtatással készült, műanyag vagy kompozit alapú törésrögzítések azonban ezen hátrányokat kiküszöbölhetik,

hiszen vízállók, tömegük szinte elenyésző, illetve megfelelő stabilitást adnak a felső végtag teljes rehabilitációjáig. A 3D nyomtatott törésrögzítések vonatkozásában több nemzetközi tanulmány is megjelent, melyek elsősorban a 3D szkennelési és 3D modellezési lehetőségeket vizsgálják [70, 71], illetve, összevetnek különböző technológiákat is, [72] azonban kevés tudományos igényű információ áll rendelkezésre a potenciálisan felhasználható alapanyagokról, illetve fontos gyakorlati kérdésekről, mint például a tervezési és előállítási idő vagy a költséghatékonyság. Ennek megfelelően fontosnak tartottuk, hogy két egyedi fejlesztésű, a piacon megjelent alapanyagot megvizsgáljunk a gyakorlati használhatóság szempontjából termonalitikai és mechanikai szempontból egyaránt. A kísérletek során 3D modellezés alapján nyomtatott, és thermoformázással véglegesített modelleket is teszteltük.

2.4.2) 3D nyomtatott felső végtagi protézisek

Kutatócsoportunk 3D nyomtatással előállított felső végtagi fejlesztésével is foglalkozik. A felső végtagi amputációk milliókat érintenek világszerte. A felső végtagi amputációval élők életminőségét nagyban javíthatják [73] a magas funkcionalitással bíró végtagprotetikai eszközök, azonban ezek jelentős anyagi terhet róhatnak az egészségügyi ellátórendszerre illetve az adott kliensre egyaránt. A felső végtagi protézisek gyakorlati szempontból feloszthatók esztétikai és funkcionális protézisekre. Míg az esztétikai céllal készült segédeszközök fő célja, hogy a kliens egy valóság-hű, részletesen kidolgozott modellt viselhessen a mindennapokban, hozzájárulva az egészséges testkép kialakításához, a funkcionális eszközök a mindennapi tevékenységek – például: étkezés, öltözködés, gépelés – elvégzésében is segítenek. Ezen csoport legegyszerűbb képviselői a mechanikus protézisek, melyek az ép kézzel, vagy a tok feletti, meglévő ízület mozgatásával hozhatók működésbe, mechanikus elven (például zsinórok segítségével). A fejlettebb, myoelektromos eszközök felszíni elektródák segítségével irányíthatók, melyek a bőrfelületről vezetik el az izmok által generált elektromos potenciált.

Ezek a modellek több szabadsági fokkal és precizitással rendelkeznek, mint mechanikus társaik. A funkcionális protézisek kapcsán elektroencefalográfias vezérléssel is folynak tudományos kísérletek, illetve direkt neuron elvezetéssel is, de ezek a piacon még nem elérhetőek. A 3D nyomtatási eljárások a felső és alsó végtagi protézisek gyártásában is jelentős segítséget nyújthatnak, részben költséghatékonyságukkal, részben pedig az egyedi darabok, alkatrészek előállításával. Világszerte számos interdiszciplináris kutatócsoport dolgozik azon, hogy a kliensek számára elérhető, a mindennapi tevékenységeket elősegítő eszközt készítsenek (AODL), illetve jelentős az úgynevezett open source megoldások elterjedése is (E-NABLE [74] Thingiverse [75]) [76-79]. Az irodalmi adatok áttekintése valamint a piackutatás során felmerült, hogy a gyártás szempontjából nincsenek pontos ismereteink a legoptimálisabb, 3D nyomtatásban használható alapanyagokról, eljárásokról és nyomtatási orientációkról ezen a területen. A legtöbb eszköz FDMTM/FFF technológiával került leírásra, azonban más 3D nyomtatási eljárások is ígéretesek lehetnek [80], ezért felmerült az egyes, potenciálisan szóba jöhető technológiák összehasonlításának igénye.

2.4.3) Phoenix Smart Orthosis:

A stroke (agyvérzés) összesen 17 millió embert érint világszerte [81]. Az USA-ban ez körülbelül 800.000, míg az Európai Unióban 615.000 új páciens jelent évente [82]. A betegség felelős a felnőttkori rokkant állapotok többségéért, és a páciensek mindösszesen 40-50% képes részben visszatérni munkájához az agyi érkatasztrófát követően [83, 84]. A felső végtagot érintő funkcióromlások közül a post-stroke-os páciensek felső végtagját érintő spasztikus állapotok jelentősek. Ez egyrészt csökkenti az életminőséget, nehezíti a napi tevékenységek (AODL – activities of daily living) ellátását, mint például a tisztálkodás, öltözködés vagy akár táplálkozás. Ezen állapotok javítására, rehabilitációjára több eljárás és berendezés is létezik, azonban ezek leginkább klinikai körülményekre optimalizáltak, és nem tömeggyártásra szánt,

a mindennapokban a páciensek számára készített eszközök. Fejlesztésünk során kiemelt szempont volt olyan gyártástechnológiai kérdések megválaszolása, melyek elengedhetetlenek a költséghatékony prototípus- és szériagyártás megkezdéséhez.

2.4.4) Fogorvosi fűrőfeltét készítése:

A harmadik moláris fog (bölcességfog) és koronájának eltávolítása az egyik leggyakoribb szájszészeti beavatkozás. A 3D nyomtatás a maxillofaciális sebészet területén is jelentős segítséget nyújthat. Az orvosi eszközök, segédeszközök fejlesztésének területén itt mutatkozik meg talán a legnagyobb igény a precizításra, az idegsebészeti és onkológiai eszközök mellett. A pontos alkatrészek elkészítése segítheti a beavatkozások sikerességét. Ez különösen igaz a harmadik moláris coronectomiák elvégzésénél, ahol a leggyakoribb probléma a gyökérmobilizálás, mely az eljárás sikertelenségét okozhatja [85, 86]. Ennek megfelelően az ilyen irányú készségeket oktató szakorvos-képzés kiemelt fontosságú [87], illetve ennek eszközös támogatása személyre szabott, beavatkozást támogató fűrőfeltét alkalmazásával nagyban csökkentheti az esetleges szövődményeket, a műtét eredménytelenségének kockázatát, ezáltal hozzájárulva a páciens biztonságának növekedéséhez, illetve az egészségnyereség fokozódásához.

3.) Módszerek és alapanyagok

3.1) 3D nyomtatási technológiák, próbatetek és minták előkészítése

A polimerek és kompozitok mechanikai és szerkezetani vizsgálatának elvégzéséhez standard próbateteket készítettünk, ISO és ASTM szabványok alapján. A szerkezeti vizsgálatok esetén a próbatetek törési felszíneit vizsgáltuk. Kutatásunk során az alábbi technológiákat és anyagokat elemeztük:

3.1.1) 3D nyomtatók:

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

3.1.2) Alapanyagok:

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

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

A próbatestekből a vizsgálati szabványoknak megfelelően 5-5 darab készült, az alábbi nyomtatási paraméterekkel:

3.1.3) Nyomtatási paraméterek:

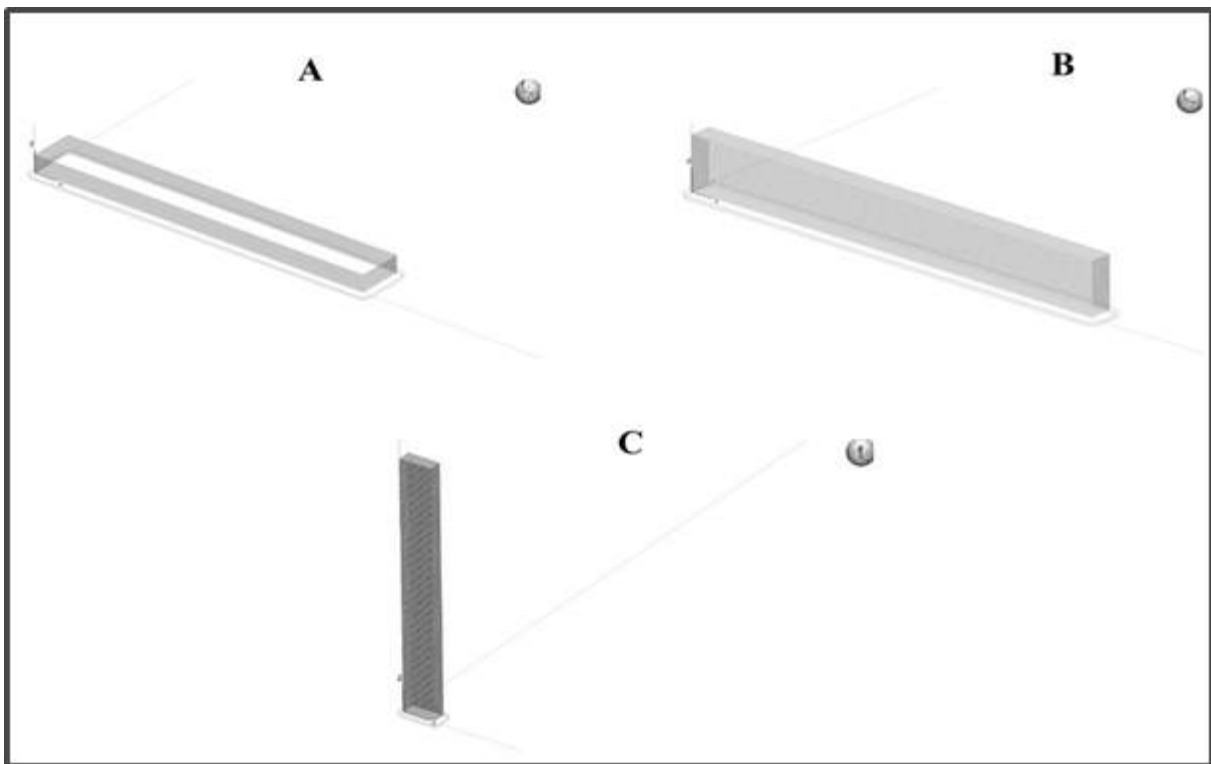
Az FDM™ és FFF 3D nyomtatóknál a nyomtatási hőmérséklet alapvető fontosságú a végeredmény szempontjából. Vizsgálataink során az FDM™ technológia esetén, az ABS M30 alapanyagnál 250 °C,-ot és felfűtött nyomtatási kamrát használtunk, míg az ULTEM™ alapanyag esetében 350-400 °C közötti értéket választottunk (a pontos hőmérséklet gyártói/forgalmazói titok). A rétegvastagság (Z irányú felbontás) előbbi esetben 0,178 mm és 0,330 mm volt, míg utóbbi esetben pedig 0,254 mm. FFF technológia esetén egységesen 215 °C extrúder hőmérsékletet alkalmaztunk 0,10 mm-es rétegfelbontással. A tálcahőmérséklet 60 °C volt. A próbatestek kitöltöttsége minden esetben 100%-ra volt állítva. A szálhúzási sebességet 1,5 mm/s, a nyomtatófej X-Y irányú mozgási sebességét 60mm/s sebességre kalibráltuk be.

Az SLS technológia kapcsán a poliamid próbatesteket 186 °C-os hőmérsékleten olvasztottuk össze, a rétegvastagság minden esetben 0,10 mm volt. A próbatestek kitöltöttségét 100%-s értékre állítottuk.

A PolyJet™-es eljárásoknál a cseppátmérő 0,042 mm volt átlagosan, a rétegfelbontás pedig 0,03 mm az ABS alapanyag, míg 0,016 mm a Vero Grey™ és MED670 VeroDent™

alapanyag esetében. A nyomtatási hőmérsékelt mindvégig 70 °C-ra volt beállítva, a próbatetek kitöltöttsége pedig 100%-os volt.

A nyomtatási orientációkat – X, Y, Z irányok – a próbatetek hosszanti tengelye és a nyomtatási tálcán elfoglalt helyzetük, valamint a nyomtatási irányok alapján határoztuk meg. X orientáció esetében a nyomtatási tálcán a próbatest 10 mm x 80 mm-es oldalán, Y orientáció esetében 80 mm x 4 mm-es oldalán, míg Z esetben 10 mm x 4 mm-es oldalán helyezkedett el, „felszeletelésük” (slicing) is így történt. (12. számú ábra). A szakítási vizsgálathoz készült próbatetek elrendezésének logikája ezzel megegyező volt.



12. ábra: Nyomtatási orientációk. A: X orientáció, B: Y orientáció, C: Z orientáció. Forrás: Maróti et al 2019: *Printing Orientation Defines Anisotropic Mechanical Properties in Additive Manufacturing of Upper Limb Prosthetics* Forrás: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aaf5a9> [90]

3.2) DTA/TG – Termoanalitikai vizsgálatok

A termoanalitikai vizsgálatokhoz egy SC 5200 SII DTA/TG készüléket használtunk (Seiko, Japán). A hőmérsékleti és entalpia kalibráció – szabvány szerint - Indium segítségével történt (Alfa Aesar, PURA-TRONIC, Johnson Matthey CoMPany, Ward Hill, MA, USA), illetve a hőmérsékleti paramétereket is a „Thermal Applications Note TA Instruments” szabványai alapján választottuk meg (TN-11-[88]) A mintákat egy nyitott alumínium mintatartóban helyeztük el, melyek átmérője 5 mm volt. A felfűtési sebességet 10-és 40 °C/min között változtattuk, N₂ gázzal telt munkatérben, mely áramlási sebessége 50 ml/min-re volt állítva. A maximális hőmérsékleti érték 250 °C –t ért el. A hűlés folyamán külső hűtő egységet nem használtunk. A hagyományos PLA és a HDT PLA pelleteket (13. számú ábra) előzetes hőkezeléssel (105 °C, 1 órán keresztül) és anélkül is vizsgáltuk, annak érdekében, hogy a kiindulási forma és az extrudált forma közötti különbségeket is feltérképezhessünk hőtani szempontból. Ezt követően a 3D nyomtató szálakat, filamenteket vizsgáltuk: PLA HDT, PLA Modell és Gypsum, natúr PLA. A minták átlagos tömege 9±1 mg volt.

A vizsgált alapanyagok a következők voltak:

- PLA pellet
- PLA – HDT pellet
- PLA (natúr)
- PLA (átlátszó)
- PLA + 20m/m % CaCO₃ kompozit (PLA Modell)
- PLA + 50m/m % CaCO₃ kompozit (PLA Gypsum)

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



*13. ábra: NatureWorks Ingeo 3D850 PLA pellet. Forrás:
https://reprapworld.com/products/filament/pellets/natureworks_ingeo_3d850_natural_pla_pellets/*

3.3) Statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok

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

gyakorlati felhasználást vettük alapul. A vizsgálati helyiség hőmérséklete 27,1 °C volt, míg a relatív páratartalom 48,8 %. A vizsgálat alapanyagok a következők voltak:

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

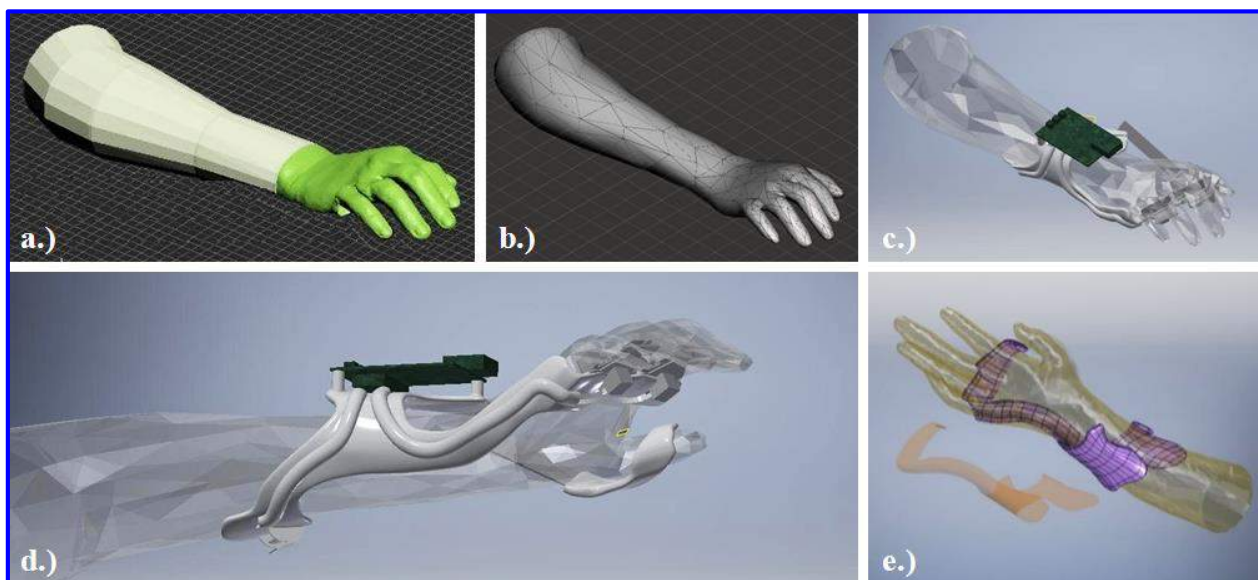
Fontos megjegyzés, hogy az PLA natúr, PLA Gypsum, PLA Modell próbatestek esetén a próbatesteket csak X orientációban nyomtattuk ki, hiszen a vizsgálatok célja kifejezetten 3D nyomtatott törésrögzítések elkészítése volt, ezek előállítása az esetek döntő többségében „fektetve” (X iránynak megfelelően)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

3.4) Szerkezettani vizsgálatok SEM segítségével

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

3.5) CAD tervezés, modellezés és statisztika

A próbatestek és a Phoenix Smart Orthosis modellezéséhez az Autodesk™ szoftvercsalád termékeit használtuk. A kezdeti kéz modellt – a megfelelő antropometriai adatok lemérése után – poligonális CAD modellként állítottuk elő. A felület simítását (smoothing) és a komponensek illesztését Meshmixer™-rel végeztük el. A kézre illesztett eszköz terveit pedig Inventorral™ készítettük el (14. számú ábra.). A statisztikai próbákat OriginPro™ 2016 szoftverrel végeztük. A szignifikancia szintjét $p=0,05$ határértéken választottuk meg a két mintás, független t-próbák esetén.

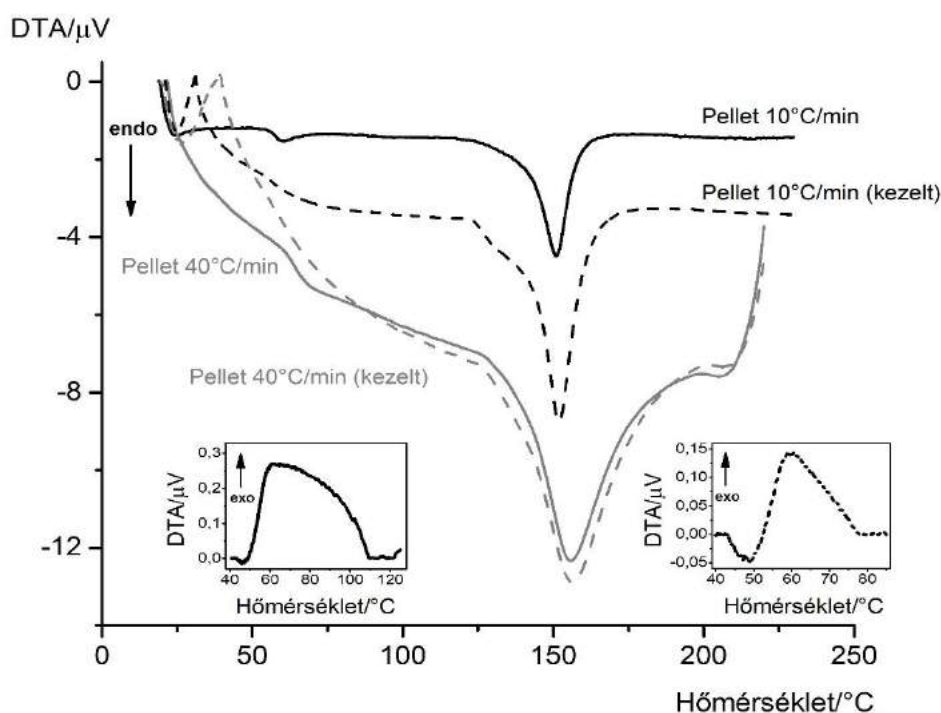


14. ábra: Phoenix Smart Orthosis modellezése: a.) Poligonális CAD modell a kézről b.) Smoothing és post-process folyamat, c-e.) Eszköz tervezése, véglegesítése. Saját felvételek

4.) Eredmények

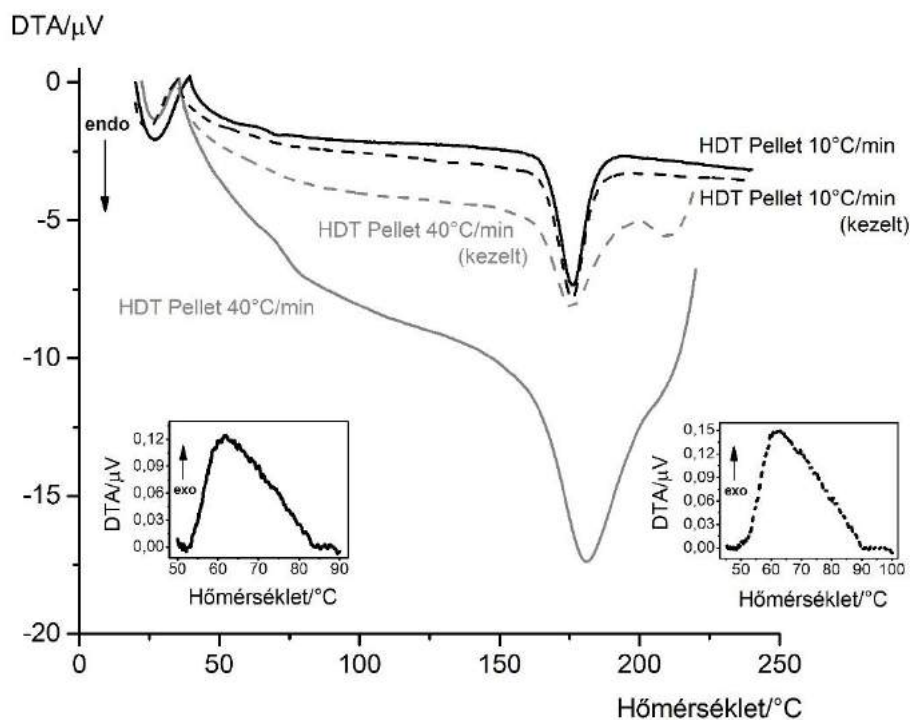
4.1) DTA/TG – Termoanalitikai vizsgálatok eredményei

A vizsgálati eredmények összefoglalása az 1. és 2. számú táblázatokban látható [89]. A számolt entalpiaértékek – mely a vizsgált anyag belső rendszerétől függő, összes energiatartalmat jelentik - a hőáram-görbék alatti terület integráljából határozhatók meg. A görbéken elkülöníthetők az egyes fázisátmenetek, belső szerkezeti átalakulások. Az előzetes hőkezelés a pelletek esetében a T_g (üveg-átmeneti hőmérséklet – glass transition temperature) eltűnésével járt, minden felfűtési sebesség esetében. Érdekes megfigyelés, hogy egy váratlan exoterm átmenet figyelhető meg ezen minták esetében (15. számú ábra), melyek az irodalmi adatokban nem szerepelnek. Feltevésünk szerint ez lehet a pelletek gyártása során fellépő környezeti hatások (páratartalom, alacsony koncentrációjú szennyeződés) eredménye.



15. ábra: Felfűtési és hűlési görbék. Az előzetesen kezelt PLA pellet szaggatott vonallal jelölve, a nem kezelt folyamatossal. $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ –fekete jelölés, $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ szürke jelölés. Forrás: Maróti et al. 2018: *Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA* [89]

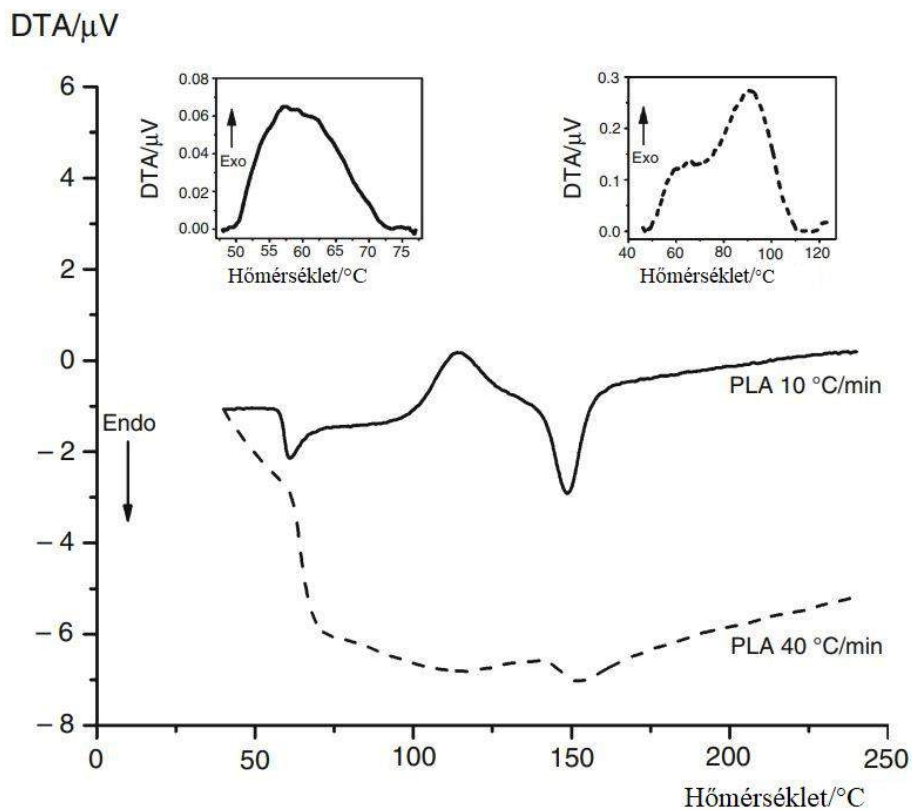
A fúziós (olvadási) endoterm görbék jól mutatják a felfűtési sebességtől való abszolút függést. A lehülés során, (mely hűlési sebessége ismeretlen, de feltehetően egyenletes), $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hűlési kristályosodást tapasztaltunk (nem hőkezelt pellet), ahogy $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on is ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ felfűtési sebességnél – hőkezelt pellet). Ezen hőmérsékleti tartományok kifejezetten fontosak az additív gyártástechnológiák alkalmazásánál (extrúder felfűtés, kezdeti rétegek lerakása, kamra vagy nyomtatási tálca felfűtése stb.). Az előkezelés az olvadási entalpiát növelte a jelölt felfűtési sebéségen, összevetve a kezeletlen mintával. A PLA-HDT esetében a T_g értéke szintén magasabb volt a kezeletlen esetben, összevetve a hagyományos PLA-val, körülbelül $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ -al, az endoterm görbék csúcsa pedig körülbelül $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -al magasabban helyezkedik el mindkét felfűtési sebesség esetében (16. számú ábra és II. számú táblázat). A mért adatok – kiegészítve az



16. ábra: A PLA-HDT pelletek olvadási (fúziós) görbéje. Az előzetesen kezelt PLA pellet szaggatott vonallal jelölve, a nem kezelt folyamatossal. 10 °C min⁻¹ –fekete jelölés, 40 °C min⁻¹ szürke jelölés. Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA [89]

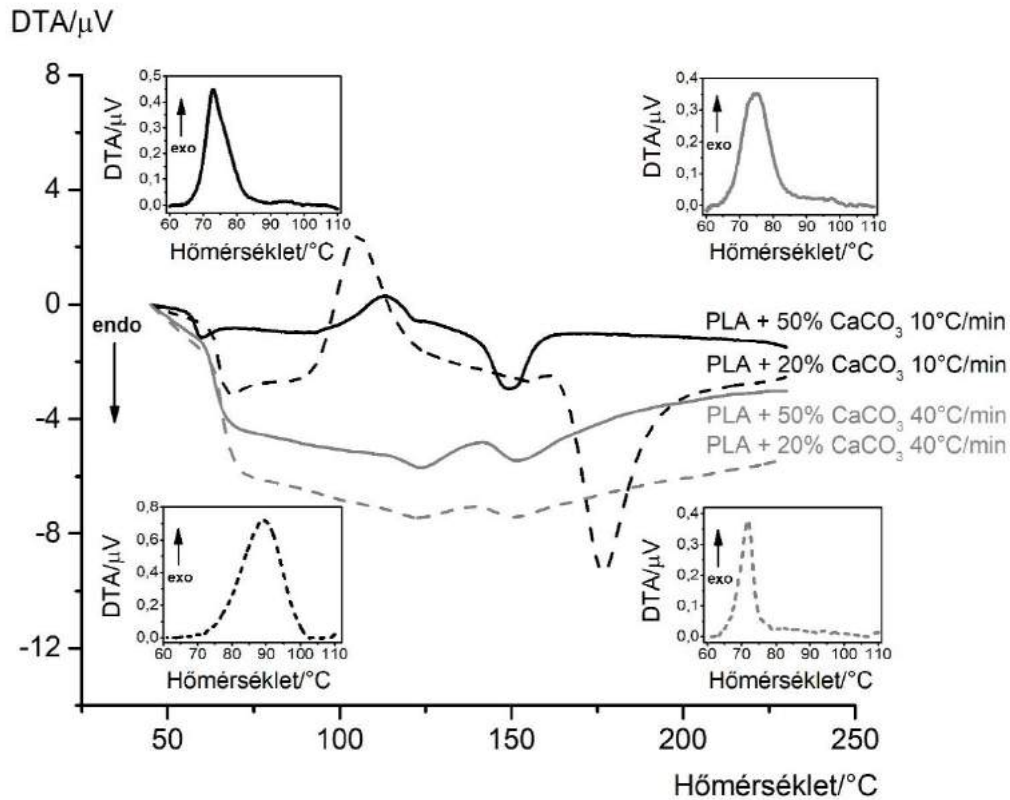
előzetes mechanikai tesztek eredményeivel – rávilágítanak, hogy a megfelelő előkezelést alkalmazva a PLA HDT formája hőstabilabb és szerkezetileg koherensebb, mint a hagyományos PLA, annak ellenére, hogy kristályszerkezetük nagyon hasonló. A HDT-PLA 130-150 °C fokot is képes jelentős makroszkópos fizikai alakváltozás nélkül elviselni. Ez a megfigyelés kifejezetten fontos a sterilizálható orvosi eszközök tervezése és gyártása esetén, ahol jelentős hőhatással számolhatunk. A PLA szál esetében jól látszanak az ismert folyamatok (17. számú ábra): üvegátmenet (60-65 °C között, felfűtési sebességtől függően), kristályosodás, majd olvadás. 40 °C min⁻¹ felfűtési sebességnél kristályosodást nem figyelhettünk meg. Az eredményekből (táblázatok) jól látszik, hogy a mért adatok összefüggnek a felfűtési és hűlési sebességgel. Érdekes megfigyelés, hogy a fúziós átmeneti hőmérsékletek a CaCO₃-at

tartalmazó kompozitok esetén eltért a natúr PLA -tól. Ez a 20 m/m%-os anyag esetében növekedést okozott, míg az 50%-os esetében csökkenést, 10 °C min^{-1} felfűtési sebességen. Elmondható, hogy az alacsonyabb CaCO_3 koncentráció magasabb hőmérséklet tűrést és ellenállóbb belső struktúrát eredményez, mely visszaköszön a mechanikai tesztekénél is (18. számú ábra).



17. ábra: A PLA filamentek DTA görbéje. A 40 °C min^{-1} felfűtési sebességgel vizsgált minta szaggatott vonallal jelölve, a 10 °C min^{-1} folyamattal. Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA [89]

A strukturális stabilitás és hőmérsékleti paraméterek közötti szoros összefüggés másik fontos jele, hogy 40 °C min^{-1} felfűtési sebességen nem láthatunk kristályosodást (110 °C környékén). A fűzés entalpia-csúcsok szignifikánsan kisebbek, mint a hagyományos PLA-nál, de csökkenésük a felfűtési sebességgel hasonló tendenciát mutat.



18. ábra: A PLA/CaCO₃ kompozitok DTA görbéi. Bal felső 50 m/m%, 10 °C min⁻¹ ; jobb felső 40 °C min⁻¹ ; bal alsó 20 m/m%, 10 °C min⁻¹ ; jobb alsó 40 °C min⁻¹ Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovative Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA [89]

Az átlátszó PLA eredményei nagyban hasonlítottak a natúr PLA esetében kapott eredményekre, ezáltal valószínűsíthető, hogy belső struktúrájuk is nagyrészt megegyezik, ezért potenciális felhasználási területükben sincs eltérés. A hiányzó hűlési kristályosodás (spontán hűlés esetén) és a szignifikáns emelkedés az olvadási entalpiában arra utal, hogy körültekintően kell megválasztani az alkalmazási területeket – például az anyaggal nem célszerű sterilizálásra szánt eszközöket fejleszteni, készíteni.

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

1. táblázat: Entalpia értékek a vizsgált PLA minták fűtési és hűlési ciklusai során. Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA [89]

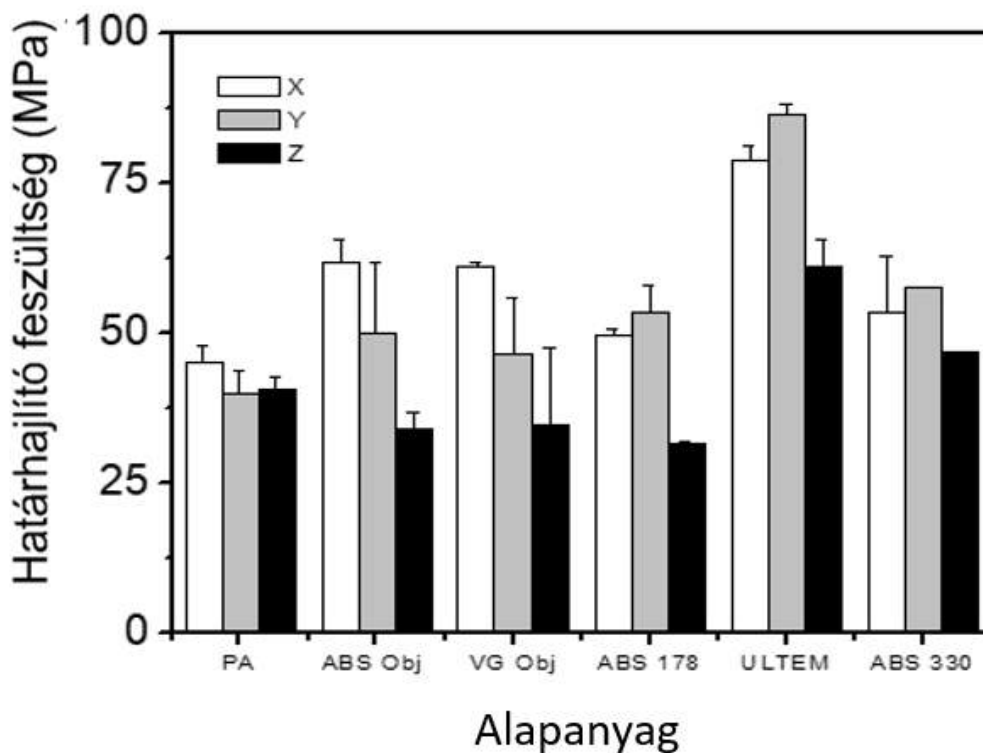
	Felfűtés					Hűtés		
	Üvegátmenet					Kristályosodás		
	T _{on} (°C)	T _g (°C)	T _{end} (°C)	T _{mexo} (°C)	T _{mendo} (°C)	T _{on} (°C)	T _m (°C)	T _{end} (°C)
PLA pellet 10°C/min	54,10	57,40	60,40	-	151,00	118,30	79,70	48,80
PLA pellet 40°C/min	61,00	66,20	71,50	-	155,70	-	-	-
PLA pellet 10°C/min (kezelt)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

2. táblázat: Termikus analízis eredményei a vizsgált PLA minták esetében, felfűtési és hűtési ciklusok során. (T_{on}: vizsgálat kezdete, T_{end}: vizsgálat vége. T_g: üvegesedési hőmérséklet, T_{hc}: kristályosodás felfűtésnél, T_{cc}: kristályosodás hűlésnél.) Forrás: Maróti et al. 2018: Testing of Innovate Materials for Medical Additive Manufacturing by DTA [89]

4.2) Statikus és dinamikus mechanikai vizsgálatok eredményei

4.2.1) Statikus anyagtani mérések:

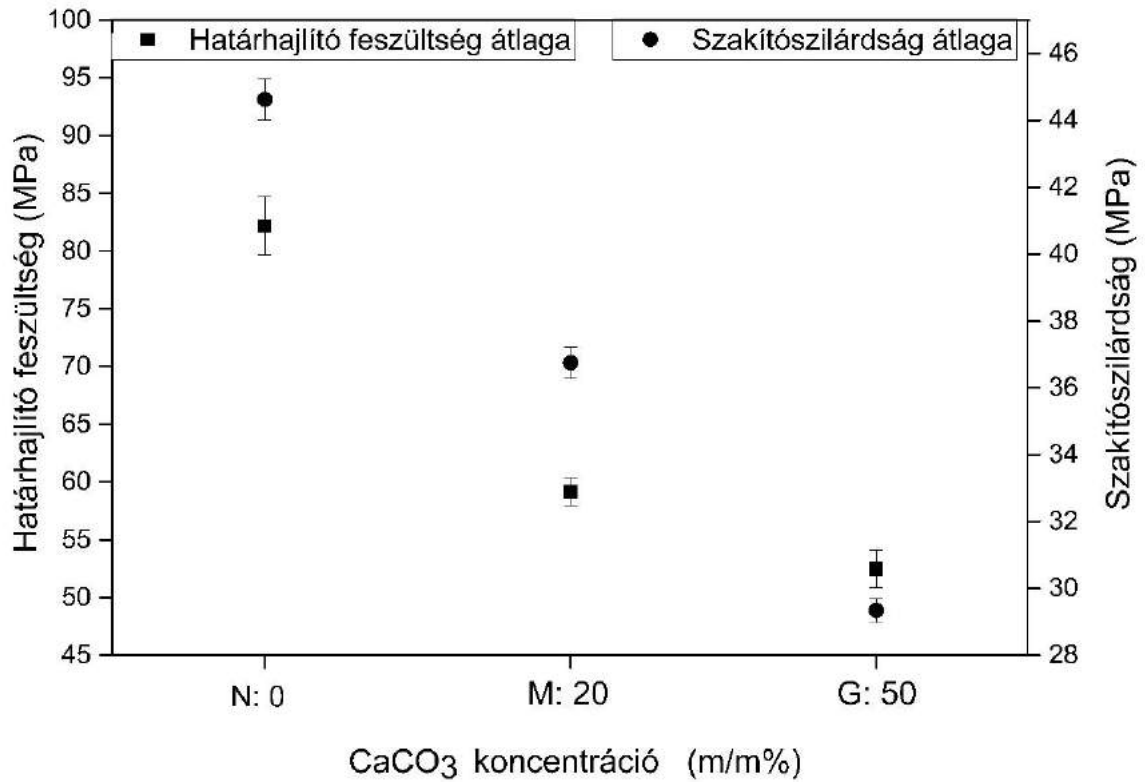
A statikus mérések eredményei alapján jól látszik, hogy az SLS technológiát használva nincs szignifikáns eltérés a különböző nyomtatási orientációk értékei között. A három pontos hajlítóvizsgálat elvégzése során X nyomtatási irányban $40,5 \pm 1,5$ MPa értéket kaptunk, míg Y esetében $45,3 \pm 1,2$ MPa-t, Y esetében pedig $40,1 \pm 1,9$ MPa-t [90]. A többi technológia és anyag esetén jelentős különbségeket láthatunk az egyes orientációk között. Az FDM™ és PolyJet™ esetében ez szembeutó az Z irány esetében, ahol szignifikánsabban kisebb eredményeket mértünk, összevetve a többi iránnyal. Az anyagok összehasonlítása során megfigyelhettük, hogy a PolyJet™ technológia alapanyagainak (Vero Grey™ és Digital ABS) eredményei között nincs számottevő eltérés orientációnként. Az ipari FDM™ technológiát használva az összes alapanyag és felbontás közül minden esetben az Y orientációban nyomtatott próbatestek határhajlító feszültség értékei a legmagasabbak, $53,6 \pm 2,2$ MPa 0,178-mm-es nyomtatott ABS próbatestek esetében, míg az érték $57,6 \pm 1,9$ MPa volt 0,330 mm-es felbontással. Az ULTEM™ kimagasló, $86,6 \pm 0,8$ MPa-os eredményt mutatott (19. számú ábra). A Shore D keménységmérés orientációfüggetlennek mutatkozott, és megegyezett a technikai adatlapokon szereplő értékekkel, valamint irodalmi adatokkal.



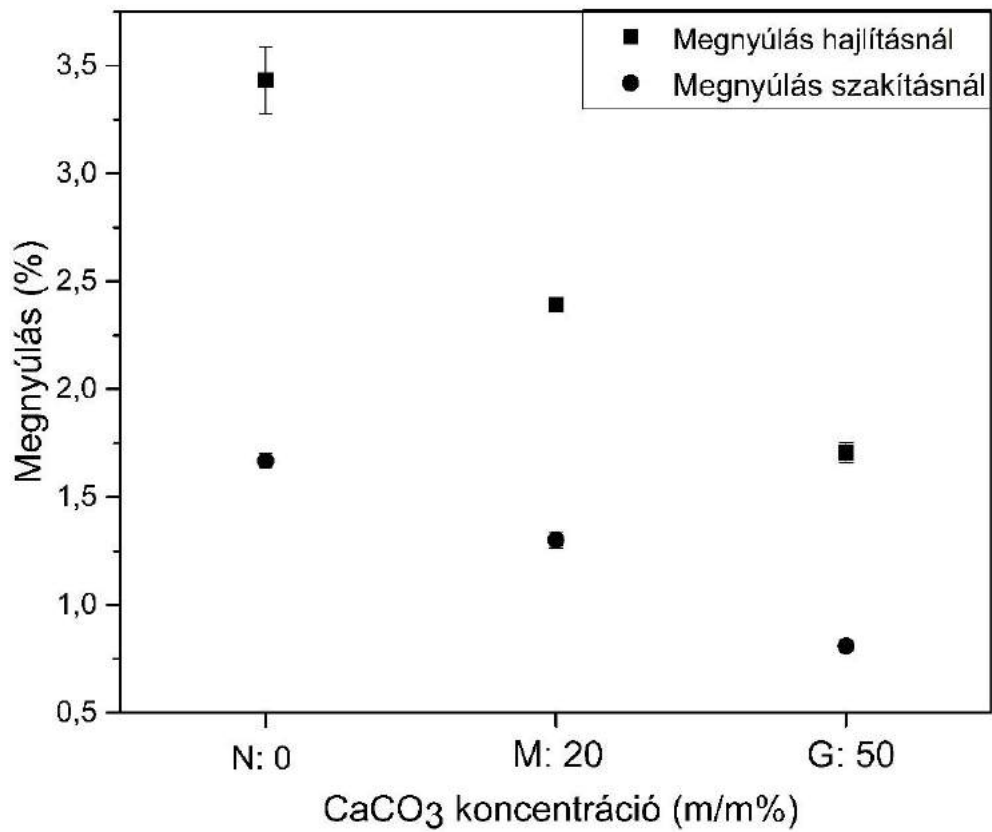
19. ábra: Három pontos hajlítóvizsgálat eredménye. PA: poliamid, SLS nyomtatási technológia, ABS Obj: ObjetTM Digital ABS, PolyJetTM nyomtatási technológia VG Obj: ObjetTM Vero GreyTM, PolyJetTM nyomtatási technológia, ABS 178: ABS M30 ABS 0.178 mm felbontással, FDMTM nyomtatási technológia, ULTEMTM: ULTEMTM 9085, FDMTM nyomtatási technológia, ABS 330: ABS M30 ABS 0,330 mm felbontással, FDMTM nyomtatási technológia. Forrás: Maróti et al 2019: *Printing Orientation Defines Anisotropic Mechanical Properties in Additive Manufacturing of Upper Limb Prosthetics* [90]

Az asztali, szálhúzásos 3D nyomtatóval nyomtatott próbatestek esetében, a CaCO₃-PLA kompozitok és natúr PLA összehasonlító vizsgálatánál a statikus paraméterek közül a három pontos hajlítóvizsgálatnál a határhajlító feszültség értéke a Gypsum esetében $52,5 \pm 1,6$ MPa volt, míg a Modell esetében $59,2 \pm 1,2$ MPa. Ezek szignifikánsan kisebb értékek, mint a natúr PLA-é, mely $82,2 \pm 5,7$ MPa értéket mutatott. A szakítópróba eredményei hasonló tendenciát mutattak. (20. számú ábra). Mind a szakítás, mind a három pontos hajlítóvizsgálat esetén relatív megnyúlást is mértünk, mely értéke csökkent a CaCO₃ koncentráció emelésével [91] (21. számú

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



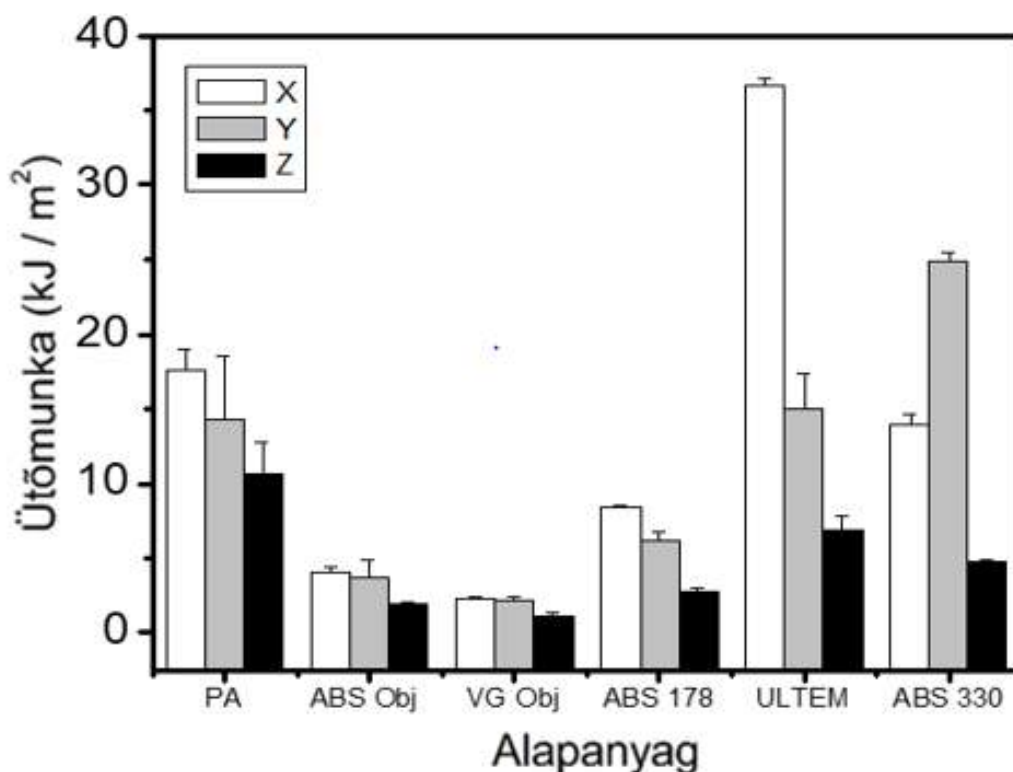
20. ábra: Statikus vizsgálatok eredményei PLA-CaCO₃ kompozitok esetén N: natúr PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. Varga et al 2019: Novel PLA-CaCO₃ Composites in Additive Manufacturing of Upper Limb Casts And Orthotics – A Feasibility Study [91]



21. ábra: Próbatetek megnyúlása hajlító és szakító vizsgálatoknál. N: natúr PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. Varga et al 2019: Novel PLA-CaCO₃ Composites in Additive Manufacturing of Upper Limb Casts And Orthotics – A Feasibility Study. [91]

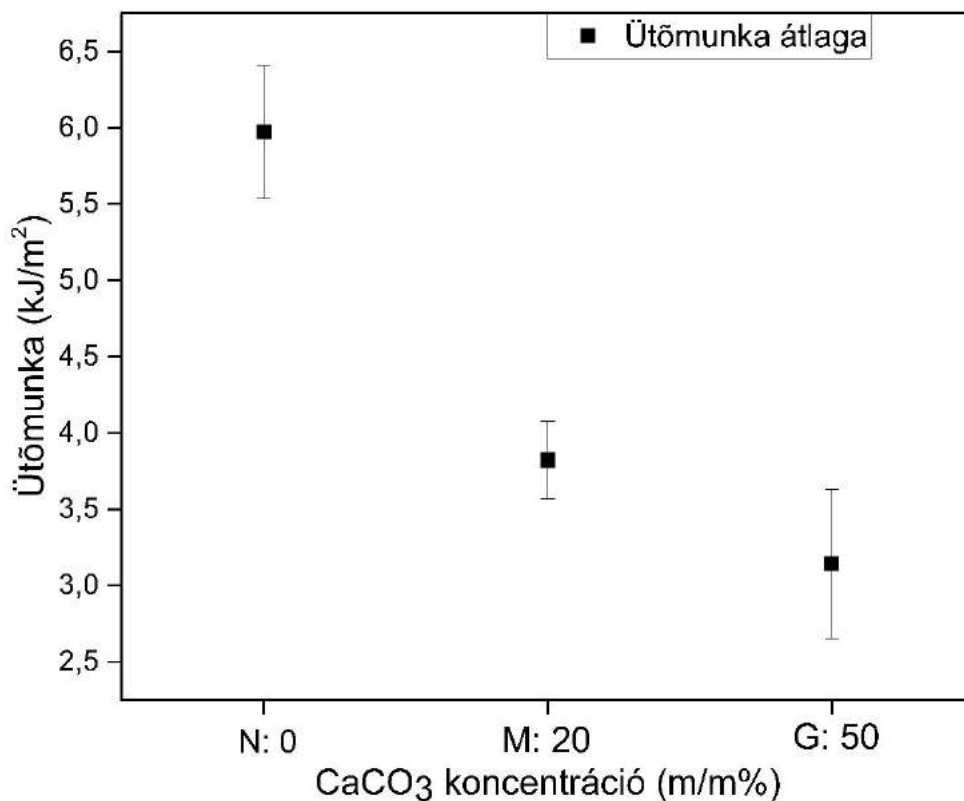
4.2.2) Dinamikus mérések eredményei:

A dinamikus mérések közül a Charpy ütővizsgálatot végeztük el. Hasonlóan a statikus mérések esetében tapasztaltakhoz, a Z orientáció volt minden esetben a leggyengébb. Az ULTEM™ alapanyagnál kimagasló értéket láthatunk a X orientáció esetében ($36,7 \pm 0,5 \text{ kJ m}^{-2}$). A poliamid próbatetek mechanikai szempontból ellenállóbbnak bizonyultak minden esetben, mint a PolyJet™ alapanyagai, melyeknél a legalacsonyabb értéket a Vero Grey™ mutatta, ez $2,3 \pm 0,1 \text{ kJ m}^{-2}$ volt X, $2,2 \pm 0,2 \text{ kJ m}^{-2}$ Y, és $1,2 \pm 0,1 \text{ kJ m}^{-2}$ Y orientációnál. (22. számú ábra). Az SLS technológia eredményei a dinamikus teszt esetében is kisebb szórást mutattak, bár a Z orientációnál mért érték szignifikánsabb kisebb volt, mint Y és X orientáció esetében. Érdekes megfigyelés, hogy az ABS alapanyagok közül, melyet PolyJet™ és FDM™ technológiával is előállítottunk, a legmagasabb értéket a 0,330 mm-el nyomtatott FDM™-es próbateteknél mérhettük, X orientációban, mely $24,9 \pm 0,7 \text{ kJ m}^{-2}$ volt. Ez az egyetlen eset a Charpy ütővizsgálatoknál, ahol az Y irány magasabb értéket mutat, mint az X. Fontos megfigyelés, hogy a dinamikus mérésnél a 0,330 mm-es rétegfelbontás erősebb struktúrát eredményez, mint a finomabb, részletgazdagabb 0,178 mm-es.



22. ábra: Charpy féle ütővizsgálat eredményei. PA: poliamid, SLS nyomtatási technológia, ABS Obj: Objet™ Digital ABS, PolyJet™ nyomtatási technológia VG Obj: Objet™ Vero Grey™™, PolyJet™ nyomtatási technológia, ABS 178: ABS M30 ABS 0,178 mm felbontással, FDM™™™ nyomtatási technológia, ULTEM™: ULTEM™™™ 9085, FDM™™™ nyomtatási technológia, ABS 330: ABS M30 ABS 0,330 mm felbontással, FDM™™™ nyomtatási technológia. Forrás: Maróti et al 2019: *Printing Orientation Defines Anisotropic Mechanical Properties in Additive Manufacturing of Upper Limb Prosthetics* [90]

A CaCO₃-PLA kompozitok esetében az ütőmunka a 20 m/m% CaCO₃-at tartalmazó anyag esetében $3,8 \pm 0,3 \text{ kJ m}^{-2}$ volt, az 50 m/m%-osnál $3,1 \pm 0,5 \text{ kJ m}^{-2}$. Összehasonlítva a natúr PLA-val, ezek az értékek szignifikánsabban kisebbek, mivel itt $6,0 \pm 0,1 \text{ kJ m}^{-2}$ értéket kaptunk (23. számú ábra).

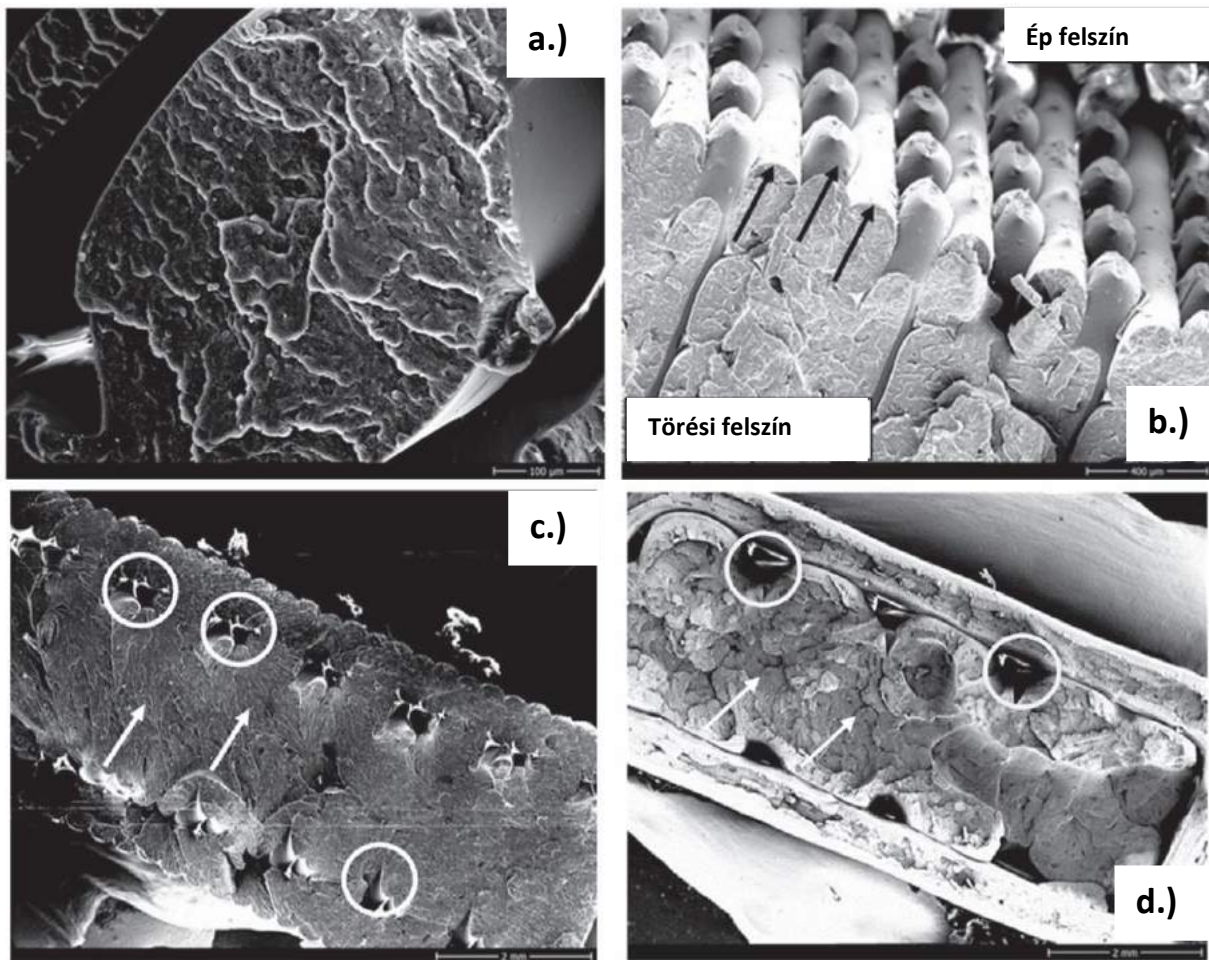


23. ábra: Charpy ütővizsgálat eredményei PLA-CaCO₃ kompozitok esetén N: natúr PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. Varga et al 2019: Novel PLA-CaCO₃ Composites in Additive Manufacturing of Upper Limb Casts And Orthotics – A Feasibility Study . [91]

4.3) SEM kiértékelése

A törési felszín vizsgálatával fontos információkkal szolgált a 3D nyomtatott próbatestek belső szerkezetét illetően, demonstrálva az egyes technológiák jellemzőit. A mechanikai tesztek alapján látható, hogy több esetben is az Y orientációban nyomtatott testek esetében nagyobb szilárdság érhető el, mint a Z vagy X orientációban nyomtatottak esetén. Az ABS M30 (FDM™) Y minták esetében kisebb hézagokat (0,3-0,4 mm) láthatunk a rétegek között 15x nagyítással, míg a Z orientációban ezek nagyobbak (0,65-0,85 mm). Ez a megfigyelés általánosan igaz

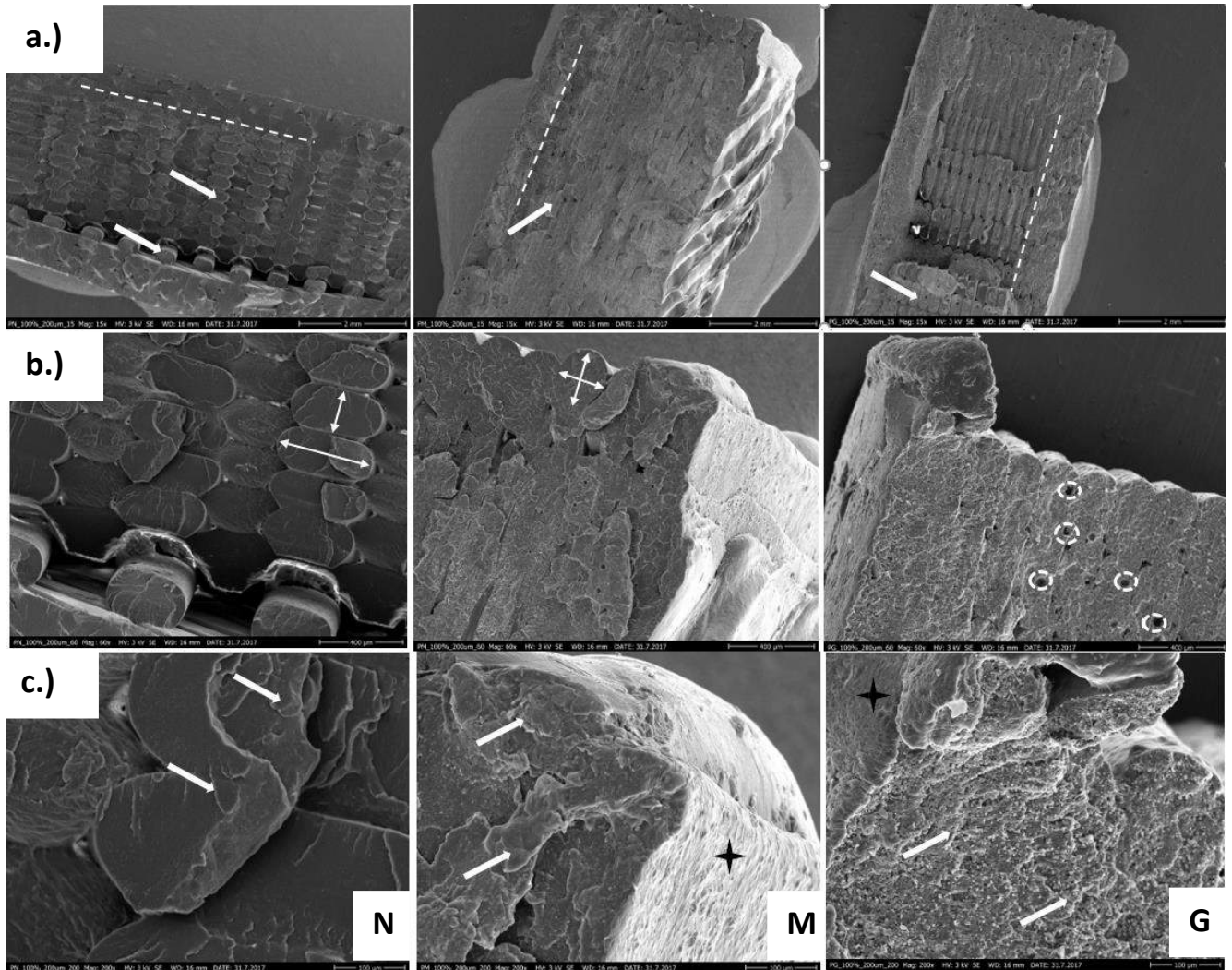
minden FDM™ és FFF technológiával készült nyomtatásra, ide értve az ULTEM™ alapanyagot is. A 330 mikrométeres felbontással készült minták közötti rétegkapcsolatok



24. ábra: FDM™ ABS 0,178 mm-es rétegvastagsággal nyomtatott minták SEM képei a.) FDM™ nyomtatás (ABS M30, 0,178 mm): lemezes törési felszíne, 200X nagyítás. c.) Törési és ép), a fekete nyilak a keresztben fekvő rétegeket, oszlopokat jelölik. 60x nagyítás c.) Y orientációban nyomtatott próbatest törési felszíne. A fehér körök a rétegek közötti hézagokat, a nyilak a jellegzetes lemezes törési felszínt jelölik. 15x nagyítás d.) Z orientációban nyomtatott próbatest törési felszíne. A körök a rétegek közötti hézagot jelölik, a nyilak pedig az egymástól egyben elvált rétegeket.. 15x nagyítás . Forrás: Maróti et al 2019: Printing Orientation Defines Anisotropic Mechanical Properties in Additive Manufacturing of Upper Limb Prosthetics[90]

kifejezettebbek, mint a 178 mikrométereseknél megfigyelt kapcsolatok. Az egyes rétegek 90°-ban el vannak egymáshoz képest fordulva, mely a nagyobb stabilitást hivatott biztosítani. Az egyes rétegeket alkotó „oszlopok” felszínét 200x nagyítással vizsgálva lemez törési felszínt

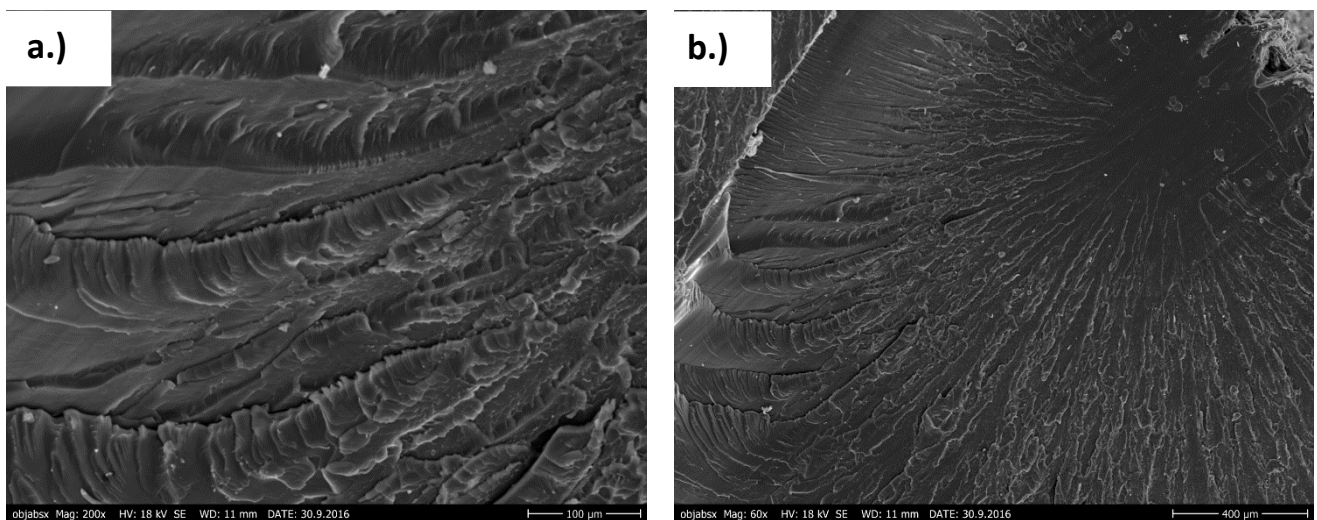
figyelhetünk meg, illetve az „oszlopok” deformálódását, mely vélhetően az extrúderből történő kifolyást követő hűlés eredménye (24. számú ábra).



25. ábra: PLA/CaCO₃ minta SEM felvétele : a.) sor: 15x nagyítás. A szaggatott vonalak a külső “shell réteg” és a belső rétegek közötti határt jelölik. A nyilak az egyes rétegeket jelölik b.) sor 60x nagyítás: A nyilak az egyes oszlopok szélességét jelölik (PLA: 400 μm széles, 200 μm magas, 'PLA Modell': 200 μm széles és magas). A körök a pórusokat jelölik (30–50 μm) 'PLA Gypsum' mintánál. c.) sor 200× nagyítás. A nyilak a lemezes törési felszínt mutatják, a fekete csillagok a próbatestek ép felszínét. N oszlop: natúr PLA, G oszlop: Gypsum PLA, M oszlop: Modell PLA. Forrás: Varga et al 2019: Novel PLA-CaCO₃ Composites in Additive Manufacturing of Upper Limb Casts And Orthotics – A Feasibility Study . [91]

Az FFF technológia esetén a natúr PLA törési felszíne teljes hasonlóságot mutat a FDM™ technológiával. Az egyes oszlopok jól elkülöníthetők egymástól. A CaCO₃-PLA

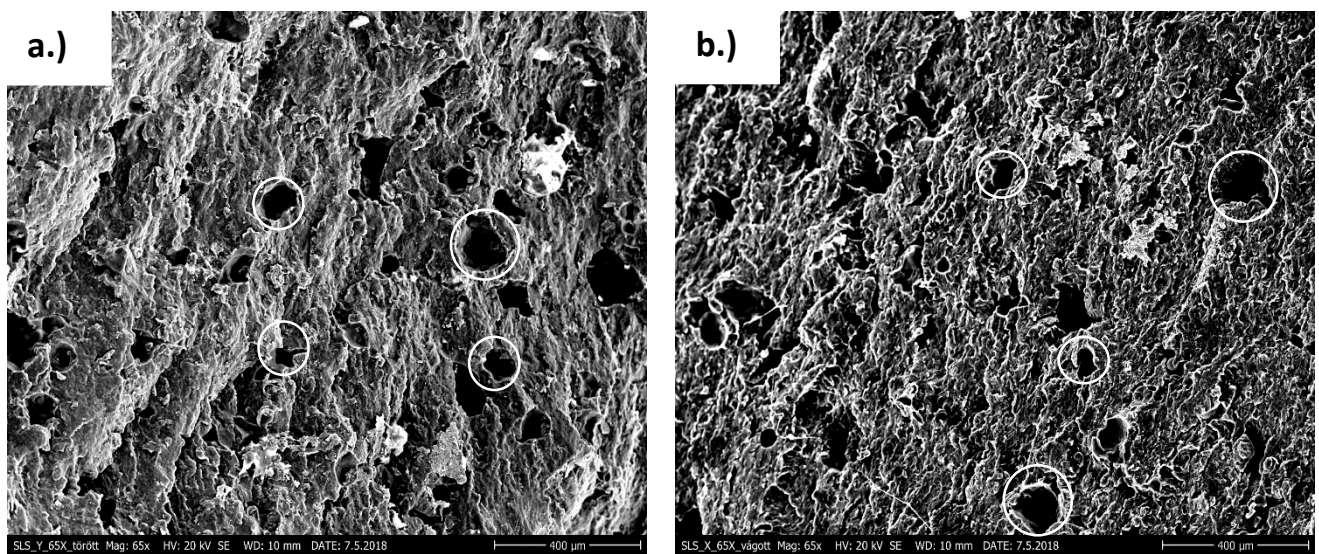
kompozitoknál azonban jóval egységesebb, homogénebb struktúrát láthatunk. A PLA Modell esetében az oszlopok jobban kivetők, vélhetően a megváltozott reológiai paramétereknek köszönhetően, melyek a CaCO_3 koncentrációval vannak összefüggésben. A Gypsum minták esetében az oszlopos szerkezet eltűnik, helyette egy jóval porotikusabb felszín láthatunk. A pórusok mérete 30-50 mikrométeres nagyságrendbe esik. A kompozitok esetében a CaCO_3 szemcsék is kivehetők (25. számú ábra). A szerkezet magyarázza az anyagok mechanikai viselkedését.



26. ábra: Polyjet™ Vero Grey™ próbatetek üvegszerű törési felszíne, homogén struktúrával. a.) 200x nagyítás b.) 60x nagyítás. Forrás: Maróti et al 2019: Printing Orientation Defines Anisotropic Mechanical Properties in Additive Manufacturing of Upper Limb Prosthetics [90]

A fotopolimeres minták jóval ridegebbnek bizonyultak, melyre üvegszerű törési mintázatuk magyarázat lehet (26. számú. ábra). 60x nagyításnál jól kivehető, hogy a felszín szinte teljesen egységes, hézagmentes, homogén, ezt alátámasztják a nagyobb, 200x nagyítással készült felvételek is. Az egyes orientációk esetén számottevő eltérést nem tapasztaltunk

A poliamid minták esetében, a lézerrel történő összeolvasztás miatt a belső szerkezet X,Y és Z orientációban is megegyezik, mely összhangban van a mechanikai tesztek eredményével. Az egyes rétegek között nem látható hézag, azonban az anyagra általánosságban porotikus szerkezetet jellemző, ez jól kivehető 60x nagyítással (27. számú ábra).



27. ábra: SLS poliamid minták törési felszíne 60x nagyítással. a.) Y orientáció b.) X orientáció. A fehér körök a pórusokat jelölik (30-80 µm). Saját felvétel.

5.) Megbeszélés. Az eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

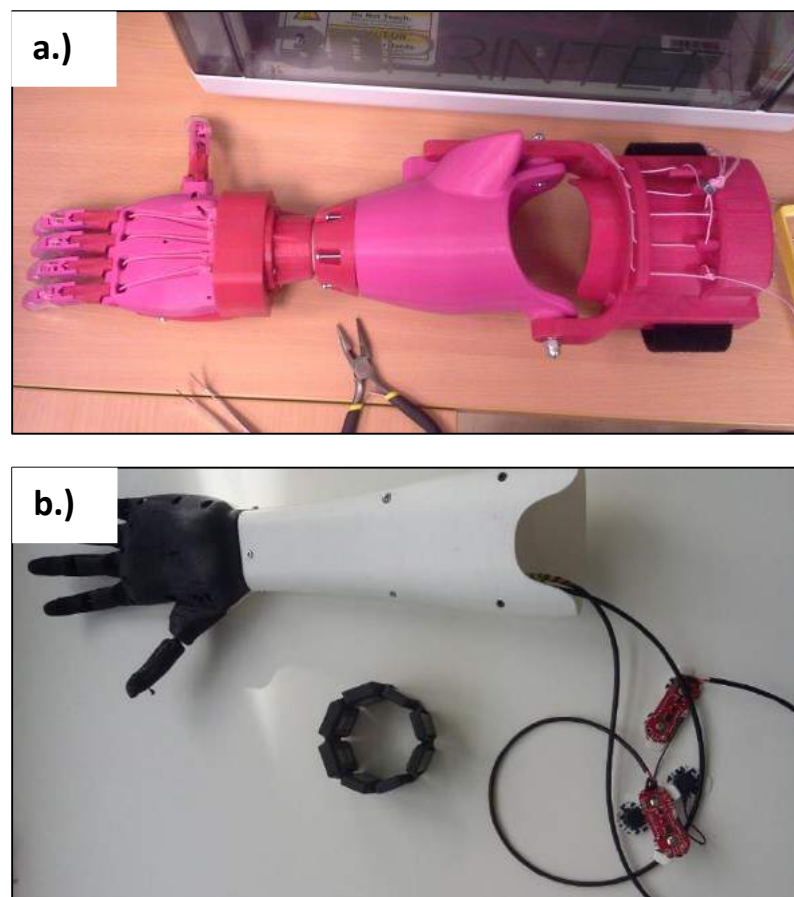
5.1) 3D nyomtatással készült felső végtagi protézisek

A vizsgálatban kapott eredményeket vettük alapul több, gyakorlatban használható eszköz elkészítéséhez. Mechanikai méréseink eredményei alapján készítettünk el egy felső végtagi, 3D nyomtatással készült, mechanikus protézis prototípusát, illetve egy myoelektromosan vezérelt, két elektródás jelfelvétellel, és két darab lineáris aktuátorral működő eszközt is. A mechanikus modell egy E-NABLE Raptor Reloaded és Phoenix hibridjeként jött létre, az E-NABLE nemzetközi közösség által szolgáltatott modellek segítségével. (28. számú ábra). A mechanikus modellenél talákoztunk azzal a jelenséggel, hogy a nyomtatási orientáció nagyban befolyásolja az egyes munkadarabok stabilitását, mely mind az összeszerelés (például: csavarozás, lemezelés), mind a mindennapi használat során fontos kérdés. A myoelektromosan vezérelt modell az Open Bionics (<https://openbionics.com/>) vázszerkezetét használta fel, mely egy open source CAD modell. Az elektronikai tervezést és összeszerelést kutatócsoportunk végezte. A gyártáshoz asztali Craftbot 2 FFF nyomtatót vettünk igénybe. A 3D nyomtatás során PLA és ABS alapanyagot egyaránt felhasználtunk, a myoelektromosan vezérelt eszköz esetén pedig speciális, rugalmas PLA-kompozitot is, melyből a palmaris rész és az ujjak készültek el (29. számú ábra). A nyomtatási orientációnál minden esetben törekedtünk – kapott eredményeinkre való tekintettel - az „X” illetve „Y” irány menti nyomtatásra, illetve a nagyobb mechanikai igénybevételnek kitett alkatrészek (burkolati elemek, tok) nagyobb rétegvastagságot alkalmaztunk (200 vagy 300 mikrométer). Méréseink bebizonyították, hogy a nagyobb rétegvastagság mechanikailag ellenállóbb struktúrát eredményez, ezért abban esetben, ha nem szükséges a finom részletek kidolgozása, illetve fontos szempont az időhatékonyság, célszerű lehet magasabb Z irányú felbontást alkalmazni. Ilyen alkatrészek lehetnek a külső borító elemek vagy a tok. Ezen megfigyelésünket támasztották alá SEM-el készült felvételeink is, ahol jól

látszik, hogy a nagyobb rétegfelbontás esetén az oszlopos struktúrák jobban összeolvadnak, ezek biztosítják a nagyobb szilárdságot.

Azon alkatrészek esetében, ahol komolyabb mechanikai behatással kell számolnunk a mindennapos használatból kifolyólag (például ujjak, mozgó alkatrészek), a Z irányú nyomtatási orientáció mindenképpen kerülendő FDM™ vagy FFF technológiák esetében, ez szintén látszik a strukturális analízis eredményein, mely bemutatja a rétegek egyben történő elválását. Az FDM™ és FFF technológiák az exoprotézisek fejlesztésében meghatározó szereppel bírnak a modellezési és prototípezési folyamatoknál egyaránt.

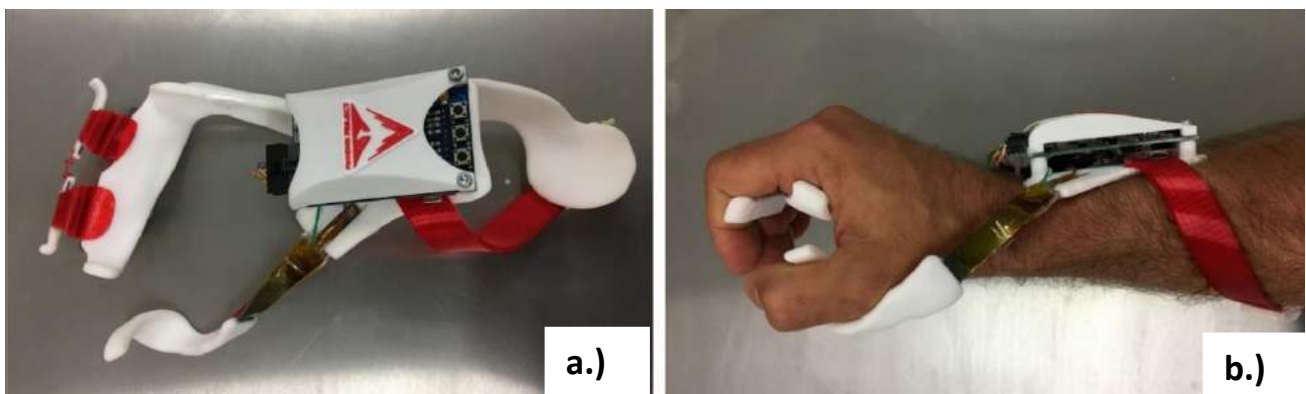
Az eszközök a gyakorlati tesztekkel sikeresen teljesítettek, klinikai vizsgálatuk megkezdése az elkövetkezendő időszakban fog megindulni.



28. ábra: 3D nyomtatott felső végtagi protézisek. a.) Mechanikus 3D nyomtatott felső végtagi protézis (E-NABLE). b.) Myoelektrómosan vezérelhető 3D nyomtatott felső végtagi protézis (Open Bionics). Saját felvétel.

5.2) Phoenix Smart Orthosis

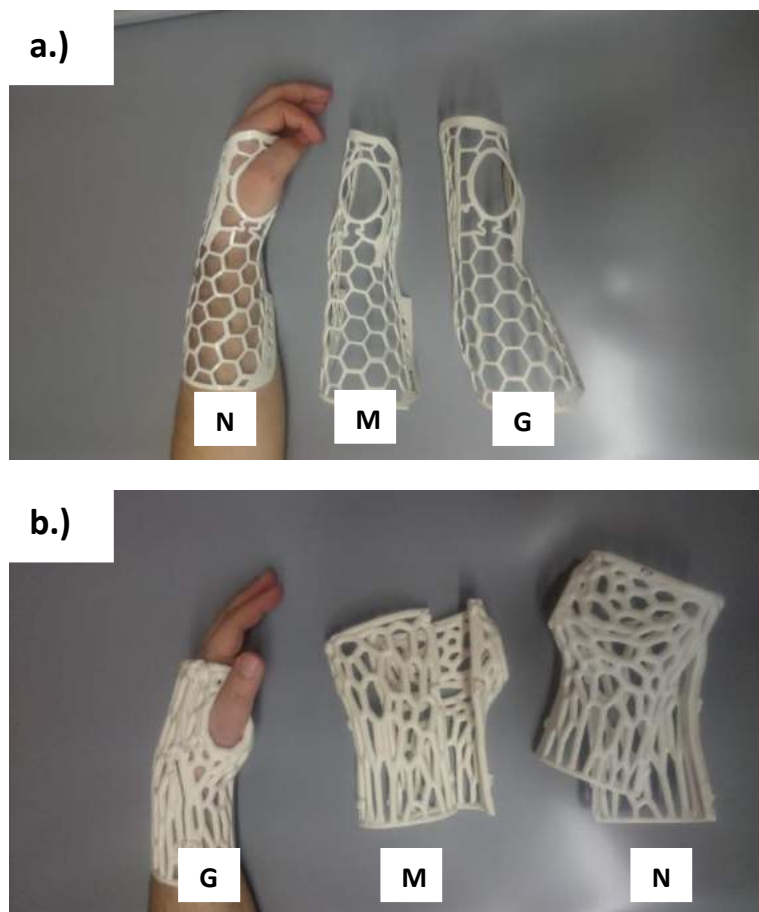
Az SLS technológia statikus és dinamikus eredményeit a „Phoenix Smart Orthosis” fejlesztésénél használtuk fel. A felső végtagi, post-stroke betegek rehabilitációjára tervezett eszköz működését SMA lemezek biztosítják, vázszerkezete SLS technológiával, PA2200 poliamid anyagból készült. A később gyártási folyamatok kapcsán fontos szempont volt, hogy az orientációfüggést minimalizáljuk, mind a statikus, mind a dinamikus paraméterek esetén, így biztosítva a költséghatékony, optimális gyártási folyamatot. Standardizált próbatestekkel mért eredményeik alapján az SLS munkaterületében elhelyezett próbatestek esetén a különböző orientációk mutatói nem térnek el szignifikánsan egymástól, így jólhasználhatók az eszköz későbbi gyártása folyamán. Ezt a konklúziót támasztják alá a SEM-el készített felvételek is, ahol minden orientációban, minden esetben ugyanolyan törési felszíneket láthattunk. A technológiát felbontása alkalmassá teszi finom részleteket tartalmazó komponensek előállítására (29. számú ábra), illetve funkcionális prototípusok előállítására, mely kifejezetten fontos szempont a protetikai és ortetikai fejlesztések során, illetve számottevő lehet a kisszériás gyártás során is.



29. ábra: Phoenix Smart Orthosis: a.) Felülnézeti kép b.) Oldalnézeti kép, önkéntes kezén az eszköz. Saját felvétel.

5.3) Innovatív, 3D nyomtatással készült törésrögzítések:

A termikus analízis és eredményeit egy innovatív törésrögzítési eljárás kidolgozásánál vettük figyelembe. 3D nyomtatással készült ortézisekről számos irodalmi adat fellelhető, azonban kifejezetten felső végtagra készült, 3D nyomtatással készített törésrögzítő megoldásokról kevés adattal rendelkezünk, annak ellenére, hogy a világszerte több cég is gyárt ilyeneket (például: ActivArmor) A vizsgálataink során kapott eredmények rávilágítottak, hogy a PLA-CaCO₃ kompozitok kevésbé rugalmasak, mint a hagyományos PLA, ennek megfelelően biztosítják a megfelelő pozíciót a törött végtag esetén. Fontos limitáció, hogy magasabb koncentráció esetén



30. ábra 3D nyomtatott törésrögzítések a) Thermoformázással készült modellek. N: natúr PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. b) 3D szkenneléssel készült modellek . N: natúr PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. Varga et al 2019: Novel PLA-CaCO₃ Composites in Additive Manufacturing of Upper Limb Casts And Orthotics – A Feasibility Study . [91]

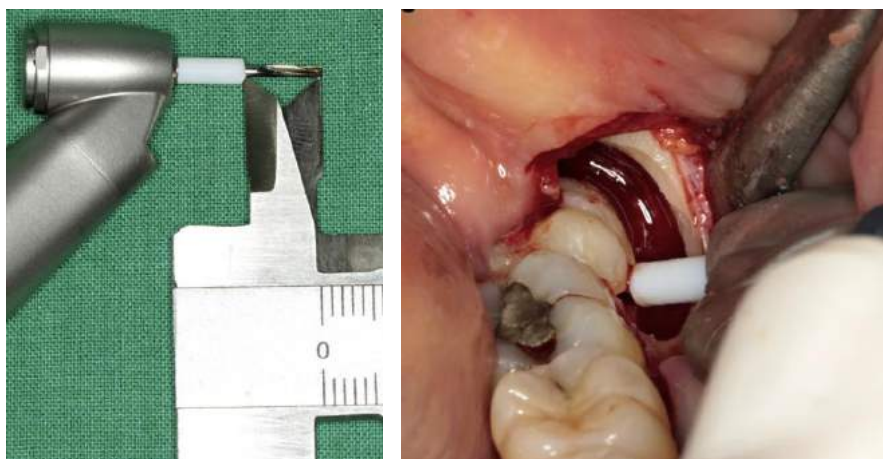
(50m/m%) a statikus és dinamikus paraméterek egyaránt szignifikánsan gyengébb eredményeket mutattak. A termikus analízis (DTA/TG) eredményei alátámasztották, hogy ezen eszközök nyomtatása a megadott hőmérsékleti beállításokkal megvalósítható, azonban sterilizálási eljárásnak nem célszerű az így készült eszközöket alávetni, köszönhetően a PLA bázisanyag alacsony olvadáspontjának. Amennyiben mégis szükséges a PLA alapú kompozitok ilyen célú felhasználása, a PLA-HDT választása javasolt. Az eszközöket mind 3D szkennelést követő 3D nyomtatással, mind thermoformázással elkészítettük, és egészséges önkéntesen sikeresen teszteltük (30. számú ábra). Költségelemzésünk rávilágított, hogy bár az eljárás egyelőre költségesebb, mint a hagyományos gipszelési eljárások (3. számú táblázat), az alapanyagok és 3D nyomtatók árának csökkenésével és az FFF/FDM™ technológia gyártási sebességének növekedésével az eljárás potenciálisan használható lesz a klinikai mindennapokban, azonban ez további gyakorlati, klinikai vizsgálatokat igényel.

Alapanyag és módszer	Száraz tömeg [g]	Ár / kg [EUR]*	Ár / eszköz [EUR]*	Előállítási idő
Natúr PLA - T	29.34	26	0.76	2 óra nyomtatás
PLA_Gypsum - T	31.04	50.5	1.57	
PLA_Modell - T	32.01	45	1.44	
Pure PLA - 3D	111.16	26	2.89	3 óra tervezés, 16 óra nyomtatás
PLA_Gypsum – 3D	111.16	50.50	5.61	
PLA_Modell - 3D	102.25	45	4.60	
*EUR/HUF: 321.86 2018. 07. 30				
T-thermoformázás, 3D - 3D szkennelés				

3. táblázat: 3D nyomtatással készült törésrögzítések költség-hatékonyság elemzésének összefoglalása

5.4.) Fogorvosi fúrófeltét:

A PolyJet™ technológia nyújtotta lehetőségeket egy új fogorvosi eszköz prototípusának gyártásánál használtuk fel [92]. Bár a vizsgált fotopolimerek mechanikai stabilitásukban alulmaradnak több anyaggal szemben is, az eljárás precizitása nagyban segítheti műtétek során használt eszközök elkészítését. Emellett elmondható, hogy sterilizálási eljárásoknak korlátlanul alávetethetők, köszönhetően hőstabilitásuknak. A modell megtervezésénél a kiindulási paramétereket cone-beam CT felvételek biztosították. Az elkészült CAD modellek így könnyedén személyre szabhatók, módosíthatók. A felhasznált 3D nyomtatási technológia az eszköz fejlesztésénél és kis szériás gyártásánál is előnyösnek bizonyul, hiszen mind a berendezést, mind az alapanyagot kifejezetten fogorvosi területen történő alkalmazásra specializálták. Emellett az előállítási metódus sokkal kedvezőbb a felhasználó számára, mint a hagyományos, anyagelvétellel történő (például: eszterga) gyártás, hiszen a PolyJet™ kezelése, karbantartása nem kíván különösebb előképzettséget, illetve klinikai körülmények között is egyszerűen használható. Tesztjeink során az eszközök gyakorlati felhasználásáról valós körülmények között győződünk meg. A nyomtatást VeroDent™ alapanyaggal, Stratasys Objet™ Eden260VS Dental Advantage nyomtatón végeztük el. A fúrófeltétek alkalmazhatóságát költséghatékonyságuk is biztosítja, áruk nem haladja meg az 5 eurós nagyságrendet. Segítségükkel a coronectomia, mint szájsebészeti beavatkozás potenciálisan nagyobb biztonsággal elvégezhető (31. számú ábra), elsősorban a rezidens szakemberek számára, azonban ki kell hangsúlyozni a szélesebb körű pre-klinikai és klinikai vizsgálatok fontosságát.



31. ábra: Fogorvosi fűrőfeltét a.) Fogorvosi fűrőfeltét méretének visszaellenőrzése tolómérővel. b.) Fogorvosi fűrőfeltét használat közben. Forrás: Szalma et al. 2018: Three-Dimensionally Printed Individual Drill Sleeve for Depth-Controlled Sections in Third Molar Surgery [92]

6.) Eredmények összefoglalása

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

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

6.1) Gyakorlati felhasználhatóság:

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

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

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

6.2) Anyagtechnológiai és gyártástechnológiai jellemzők:

- Szálhúzásos (FDM™ és FFF) technológiák esetén mind a statikus, mind a dinamikus paraméterek esetén kedvezőbb az X és Y orientáció alkalmazása, ez általános megállapítás minden orvosi eszköz és segédeszköz fejlesztése során. Egyes alkatrészek,

modellek, melyek nyomtatása csak Z orientációban tud megtörténni és ipari technológiák használatát igényelhetik (pl.: SLS vagy FDM™ ULTEM™ alapanyaggal).

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

7.) Saját közlemények, konferenciárészvételek listája:

7.1) A dolgozat alapjául szolgáló közlemények listája

- 1.) P. Maróti, P. Varga, A. Ferencz, Z. Ujfalusi, M. Nyitrai, D. Lőrinczy, Testing of innovative materials for medical additive manufacturing by DTA, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2019;136:2041-48
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7839-x>

- 2.) P. Maroti, P. Varga, H. Abraham, G. Falk, T. Zsebe, Z. Meiszterics, S. Mano, Z. Csernatony, S. Rendeki, M. Nyitrai, Printing orientation defines anisotropic mechanical properties in additive manufacturing of upper limb prosthetics, *Materials Research Express* (2019)
DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf5a9>

- 3.) J. Szalma, B.V. Lovász, E. Lempel, P. Maróti, Three-Dimensionally Printed Individual Drill Sleeve for Depth-Controlled Sections Third Molar Surgery, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* (2018)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joms.2018.11.028>

- 4.) P. Varga, D. Lorinczy, L. Toth, A. Pentek, M. Nyitrai, P. Maroti, Novel PLA-CaCO₃ composites in additive manufacturing of upper limb casts and orthotics—A feasibility study, *Materials Research Express* 6(4) (2019) 045317
DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafdbc>

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

7.2.1) Publikációk, posztterek:

1.) Horváth Orsolya, Maróti Péter

3D Nyomtatott fegyverek – Vélt vagy valós veszélyek?

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

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

A praxisközösségi működés tapasztalatai a dietetikus szemszögéből

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

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

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

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

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

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

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

developmental dysplasia of the hip

5.) An International Association for Medical Education (AMEE) Conference 2015,

Glasgow -e poszter: Peter Maroti, Adam Tibor Schlegl MD, Peter Varga, Szilard

Rendeki MD: Multidisciplinary simulations to improve teamwork and medical skills at the same time – e-poster presentation

6.) 3rd International Interdisciplinary 3D Conference: The Role of Additive

Manufacturing in Upper Limb Prosthetic Development V. Potári, A. Péntek, P. Varga, M. Bene, D. Berki, Á. Árvai, P. Maróti, M. Nyitrai

7.2.2) Konferenciák:

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

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

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

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

5.) 2nd International Interdisciplinary 3D Conference: Anastomosis Quality Analysis Using 3D Technologies: B Gasz, P Varga and P Maróti

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

8.) Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni a támogatást Témavezetőimnek, Prof. Dr. Nyitrai Miklós és Prof. Dr. Lőrinczy Dénes Professzor Uraknak. Köszönöm a rengeteg szakmai útmutatást, segítséget, és a sok időt türelmet, amit rám szántak a publikációk és jelen dolgozat elkészülése céljából. Nyitrai Professzor Urat külön köszönet és hála illeti meg emberi, mentori – „szakmai apukai” – szerepvállalásáért, és azért, hogy a legnehezebb pillanatokban sem engedte feladni, mindig kiváló tanácsokkal látott el. Emellett sose fogom tudni eléggé megköszönni azt, hogy bízott bennem, és lehetőséget adott szakmai karrierem kibontakozásának, és hogy igazi, hiteles példát állított számomra emberi, tudományos és szakmai szinten egyaránt.

Külön köszönet illeti Dr. Rendeki Szilárdot, akire nem csak Mentorként, hanem Barátként, „Bajtársként” is felnézhettem, és hogy közel 10 éve együtt küzdhetünk a közös szakmai célkitűzéseinkért – mint a MediSkillsLab vagy a Műveleti Medicina Koncepció, illetve azt, hogy elindított a megkezdett úton. Két mentoromnak köszönhetően bátran kijelenthetem, hogy valóban „büszkeség és öröm” Karunkon dolgozni.

Köszönöm Édesanyámnak, Hajdu Teréziának és Testvéremnek, Dr. Sümegi Ágnesnek, akik mindig támogatták, segítették szakmai előre haladásomat, és hálás vagyok, hogy egész életemben, mindig számíthattam Rájuk. Bár már sajnos nincsen köztük, köszönet illeti Édesapámat, Maróti Dezsőt, aki megalapozta a tanulmányaimhoz vezető utat és akitől a munka tiszteletét, szeretetét megtanulhattam.

Köszönet illeti Páromat, Dr. Tóth Lucát – és családját-, aki az elmúlt években minden szakmai és emberi helyzetben mellett állt és segített, támogatott, véget nem érő türelemmel. Nélküle jelen dolgozat sem készülhetett volna el, melyet Neki ajánlok őszinte szeretettel.

Köszönöm a kutatásban nyújtott szakmai és emberi segítséget Péntek Attilának és Bene Mátyásnak akik nem csak sok eredményhez, de rengeteg közös fejlesztéshez járultak hozzá, emellett barátságukkal is megtiszteltek.

Köszönettel tartozom Barátaimnak is, akikre a hosszú évek és évtizedek alatt mindig számíthattam: Erdei Dánielnek, Gregor Zsoltnak, Bíró Zsoltnak, Káldy Zsoltnak, Kulcsár Ákosnak, Dr. Schlégl Ádámnak, Dr. Simán Benedeknek és Párjának, Dr. Fodor Fruzsínának, Dr. Virág Márknak, Márovics Gergelynek, Zag Gábornak és Dr. Duga Zsófiának.

Köszönöm Prof. Dr. Kiss Istvánnak, az Orvosi Népegészségtani Intézet Igazgatójának, aki a rezidensképzési programomhoz nyújtott nélkülözhetetlen, óriási támogatást, segítséget.

Köszönöm Csóka Csabának, a Corvus-Med Kft. ügyvezetőjének, aki nem csak szakmailag támogatta kutatásaimat, hanem Barátként is.

Köszönettel tartozom Dr. Szalma Józsefnek, akivel közösen egy ígéretes kutatási témába vághattam bele.

Köszönet illeti céges partnereinket is, akik jelentősen hozzájárultak a munka sikeres elvégzéséhez: Gelanyi Innovations Kft, Philamania Kft. és Varinex Zrt.

Továbbá hálámat szeretném kifejezni az Általános Orvostudományi Kar több szervezeti egységének is: az Orvosi Népegészségtani Intézet, a Biofizikai Intézet, a Műveleti Medicina Tanszék, a Szimulációs Oktatási Központ és PTE 3D Projekt minden Munkatársának hálával tartozom.

A dolgozat elkészítéséhez nagyban hozzájárultak a GINOP-2.3.2-000022 és EFOP 3.6.1-16-2016-00004 kódjelű pályázatok.

9.) Felhasznált források:

- [1] T. Rayna, L. Striukova, From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation, *Technological Forecasting and Social Change* 102 (2016) 214-224.
- [2] J.-Y. Lee, J. An, C.K. Chua, Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials, *Applied Materials Today* 7 (2017) 120-133.
- [3] J.L. Hermsen, T.M. Burke, S.P. Seslar, D.S. Owens, B.A. Ripley, N.A. Mokadam, E.D. Verrier, Scan, plan, print, practice, perform: Development and use of a patient-specific 3-dimensional printed model in adult cardiac surgery, *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery* 153(1) (2017) 132-140.
- [4] J. Garcia, Z. Yang, R. Mongrain, R.L. Leask, K. Lachapelle, 3D printing materials and their use in medical education: a review of current technology and trends for the future, *BMJ Simulation and Technology Enhanced Learning* 4(1) (2018) 27.
- [5] T.M. Bücking, E.R. Hill, J.L. Robertson, E. Maneas, A.A. Plumb, D.I. Nikitichev, From medical imaging data to 3D printed anatomical models, *PLOS ONE* 12(5) (2017) e03540.
- [6] J. Norman, R.D. Madurawe, C.M.V. Moore, M.A. Khan, A. Khairuzzaman, A new chapter in pharmaceutical manufacturing: 3D-printed drug products, *Advanced Drug Delivery Reviews* 108 (2017) 39-50.
- [7] P. Tack, J. Victor, P. Gemmel, L. Annemans, 3D-printing techniques in a medical setting: a systematic literature review, *BioMedical Engineering OnLine* 15(1) (2016) 115.
- [8] A. Shafiee, A. Atala, Printing Technologies for Medical Applications, *Trends in Molecular Medicine* 22(3) (2016) 254-265.
- [9] M.H. Michalski, J.S. Ross, The shape of things to come: 3d printing in medicine, *JAMA* 312(21) (2014) 2213-2214.

- [10] H.N. Chia, B.M. Wu, Recent advances in 3D printing of biomaterials, *Journal of Biological Engineering* 9(1) (2015) 4.
- [11] J.T. Cantrell, S. Rohde, D. Damiani, R. Gurnani, L. DiSandro, J. Anton, A. Young, A. Jerez, D. Steinbach, C. Kroese, P.G. Ifju, Experimental characterization of the mechanical properties of 3D-printed ABS and polycarbonate parts, *Rapid Prototyping Journal* 23(4) (2017) 811-824.
- [12] B.M. Tymrak, M. Kreiger, J.M. Pearce, Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions, *Materials & Design* 58(Supplement C) (2014) 242-246.
- [13] E. Macdonald, R. Salas, D. Espalin, M. Perez, E. Aguilera, D. Muse, R.B. Wicker, 3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics, *IEEE Access* 2 (2014) 234-242.
- [14] C. Gosselin, R. Duballet, P. Roux, N. Gaudillière, J. Dirrenberger, P. Morel, Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders, *Materials & Design* 100 (2016) 102-109.
- [15] E. García-Tuñon, S. Barg, J. Franco, R. Bell, S. Eslava, E. D'Elia, R.C. Maher, F. Guitian, E. Saiz, Printing in Three Dimensions with Graphene, *Advanced Materials* 27(10) (2015) 1688-1693.
- [16] B. Berman, 3-D printing: The new industrial revolution, *Business Horizons* 55(2) (2012) 155-162.
- [17] C.W. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithograp, in: U. Inc (Ed.) 3D Systems, US, 1984.
- [18] T.G. Terry Wohlers, Wohlers Report 2016 - History of Additive Manufacturing Wohlers Associates, Inc, 2016, p. 355.

- [19] K.D.W. Wilhelm Meiners, Andres Dr Gasser Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, in: F.G.z.F.d.A. Forschung (Ed.) Fraunhofer Gesellschaft zur Forderung der Angewandten Forschung Germany, 1996.
- [20] R. Udriou, C. Braga, PolyJet™ technology applications for rapid tooling, 2017.
- [21] F. Migliavacca, L. Petrini, P. Massarotti, S. Schievano, F. Auricchio, G. Dubini, Stainless and shape memory alloy coronary stents: a computational study on the interaction with the vascular wall, *Biomechanics and modeling in mechanobiology* 2(4) (2004) 205-17.
- [22] N.B. Morgan, Medical shape memory alloy applications—the market and its products, *Materials Science and Engineering: A* 378(1) (2004) 16-23.
- [23] S. Tibbits, K. Cheung, Programmable materials for architectural assembly and automation, *Assembly Automation* 32(3) (2012) 216-225.
- [24] D. Raviv, W. Zhao, C. McKnelly, A. Papadopoulou, A. Kadambi, B. Shi, S. Hirsch, D. Dikovsky, M. Zyracki, C. Olguin, R. Raskar, S. Tibbits, Active Printed Materials for Complex Self-Evolving Deformations, *Scientific Reports* 4 (2014) 7422.
- [25] S. Tibbits, 4D Printing: Multi-Material Shape Change, *Architectural Design* 84(1) (2014) 116-121.
- [26] F. Simone, A. York, S. Seelecke, Design and fabrication of a three-finger prosthetic hand using SMA muscle wires, *SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, SPIE, 2015, p. 8.
- [27] R. Rusinek, A. Weremczuk, M. Szymanski, J. Warminski, Dynamics of SMA micro-actuator in biomechanical system, *MATEC Web Conf.* 148 (2018) 09001.
- [28] J. Wu, C. Yuan, Z. Ding, M. Isakov, Y. Mao, T. Wang, M.L. Dunn, H.J. Qi, Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers, *Scientific Reports* 6 (2016) 24224.

- [29] Q. Ge, A.H. Sakhaei, H. Lee, C.K. Dunn, N.X. Fang, M.L. Dunn, Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers, *Scientific Reports* 6 (2016) 31110.
- [30] M. Zarek, M. Layani, I. Cooperstein, E. Sachyani, D. Cohn, S. Magdassi, 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices, *Advanced Materials* 28(22) (2016) 4449-4454.
- [31] Y. AbouHashem, M. Dayal, S. Savanah, G. Štrkalj, The application of 3D printing in anatomy education, *Medical Education Online* 20(1) (2015) 29847.
- [32] P.G. McMenamin, M.R. Quayle, C.R. McHenry, J.W. Adams, The production of anatomical teaching resources using three-dimensional (3D) printing technology, *Anatomical Sciences Education* 7(6) (2014) 479-486.
- [33] K.H.A. Lim, Z.Y. Loo, S.J. Goldie, J.W. Adams, P.G. McMenamin, Use of 3D printed models in medical education: A randomized control trial coMParing 3D prints versus cadaveric materials for learning external cardiac anatomy, *Anatomical Sciences Education* 9(3) (2016) 213-221.
- [34] V. Narayanan, P. Narayanan, R. Rajagopalan, R. Karuppiah, Z.A.A. Rahman, P.-J. Wormald, C.A. Van Hasselt, V. Waran, Endoscopic skull base training using 3D printed models with pre-existing pathology, *European Archives of Oto-Rhino-Laryngology* 272(3) (2015) 753-757.
- [35] S. Anwar, G.K. Singh, J. Varughese, H. Nguyen, J.J. Billadello, E.F. Sheybani, P.K. Woodard, P. Manning, P. Eghtesady, 3D Printing in Complex Congenital Heart Disease, *JACC: Cardiovascular Imaging* 10(8) (2017) 953.
- [36] J.-C. Bernhard, S. Isotani, T. Matsugasumi, V. Duddalwar, A.J. Hung, E. Suer, E. Baco, R. Satkunasivam, H. Djaladat, C. Metcalfe, B. Hu, K. Wong, D. Park, M. Nguyen, D. Hwang, S.T. Bazargani, A.L. de Castro Abreu, M. Aron, O. Ukimura, I.S. Gill, Personalized 3D

printed model of kidney and tumor anatomy: a useful tool for patient education, *World Journal of Urology* 34(3) (2016) 337-345.

[37] L. Yang, X.-W. Shang, J.-N. Fan, Z.-X. He, J.-J. Wang, M. Liu, Y. Zhuang, C. Ye, Application of 3D Printing in the Surgical Planning of Trimalleolar Fracture and Doctor-Patient Communication, *BioMed Research International* 2016 (2016) 5.

[38] J. Banks, Adding Value in Additive Manufacturing : Researchers in the United Kingdom and Europe Look to 3D Printing for Customization, *IEEE Pulse* 4(6) (2013) 22-26.

[39] S.A. Khaled, J.C. Burley, M.R. Alexander, C.J. Roberts, Desktop 3D printing of controlled release pharmaceutical bilayer tablets, *International Journal of Pharmaceutics* 461(1) (2014) 105-111.

[40] M.P. Chae, W.M. Rozen, P.G. McMenamin, M.W. Findlay, R.T. Spychal, D.J. Hunter-Smith, Emerging Applications of Bedside 3D Printing in Plastic Surgery, *Frontiers in Surgery* 2(25) (2015).

[41] S. Jacobs, R. Grunert, F.W. Mohr, V. Falk, 3D-Imaging of cardiac structures using 3D heart models for planning in heart surgery: a preliminary study, *Interactive CardioVascular and Thoracic Surgery* 7(1) (2008) 6-9.

[42] H.H. Malik, A.R.J. Darwood, S. Shaunak, P. Kulatilake, A.A. El-Hilly, O. Mulki, A. Baskaradas, Three-dimensional printing in surgery: a review of current surgical applications, *Journal of Surgical Research* 199(2) (2015) 512-522.

[43] T. Igami, Y. Nakamura, T. Hirose, T. Ebata, Y. Yokoyama, G. Sugawara, T. Mizuno, K. Mori, M. Nagino, Application of a Three-dimensional Print of a Liver in Hepatectomy for Small Tumors Invisible by Intraoperative Ultrasonography: Preliminary Experience, *World Journal of Surgery* 38(12) (2014) 3163-3166.

- [44] I. Valverde, Three-dimensional Printed Cardiac Models: Applications in the Field of Medical Education, Cardiovascular Surgery, and Structural Heart Interventions, *Revista Española de Cardiología (English Edition)* 70(4) (2017) 282-291.
- [45] R. van Noort, The future of dental devices is digital, *Dental Materials* 28(1) (2012) 3-12.
- [46] K.-Y. Lee, J.-W. Cho, N.-Y. Chang, J.-M. Chae, K.-H. Kang, S.-C. Kim, J.-H. Cho, Accuracy of three-dimensional printing for manufacturing replica teeth, *Korean J Orthod* 45(5) (2015) 217-225.
- [47] A.J. CRESSWELL-BOYES, A.H. BARBER, D. MILLS, A. TATLA, G.R. DAVIS, Approaches to 3D printing teeth from X-ray microtomography, *Journal of Microscopy* 272(3) (2018) 207-212.
- [48] S.-Y. Kim, Y.-S. Shin, H.-D. Jung, C.-J. Hwang, H.-S. Baik, J.-Y. Cha, Precision and trueness of dental models manufactured with different 3-dimensional printing techniques, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 153(1) (2018) 144-153.
- [49] J. Park, S.J. Lee, H.H. Jo, J.H. Lee, W.D. Kim, J.Y. Lee, S.A. Park, Fabrication and characterization of 3D-printed bone-like β -tricalcium phosphate/polycaprolactone scaffolds for dental tissue engineering, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 46 (2017) 175-181.
- [50] G.B. Brown, G.F. Currier, O. Kadioglu, J.P. Kierl, Accuracy of 3-dimensional printed dental models reconstructed from digital intraoral impressions, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 154(5) (2018) 733-739.
- [51] D.N. Silva, M. Gerhardt de Oliveira, E. Meurer, M.I. Meurer, J.V. Lopes da Silva, A. Santa-Bárbara, Dimensional error in selective laser sintering and 3D-printing of models for craniomaxillary anatomy reconstruction, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* 36(8) (2008) 443-449.

- [52] D. Ibrahim, T.L. Broilo, C. Heitz, M.G. de Oliveira, H.W. de Oliveira, S.M.W. Nobre, J.H.G. dos Santos Filho, D.N. Silva, Dimensional error of selective laser sintering, three-dimensional printing and PolyJetTM models in the reproduction of mandibular anatomy, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* 37(3) (2009) 167-173.
- [53] P. Jahnke, F.B. Schwarz, M. Ziegert, T. Almasi, O. Abdelhadi, M. Nunninger, B. Hamm, M. Scheel, A radiopaque 3D printed, anthropomorphic phantom for simulation of CT-guided procedures, *European Radiology* 28(11) (2018) 4818-4823.
- [54] I.T. Ozbolat, W. Peng, V. Ozbolat, Application areas of 3D bioprinting, *Drug Discovery Today* 21(8) (2016) 1257-1271.
- [55] N.E. Fedorovich, J.R. De Wijn, A.J. Verbout, J. Alblas, W.J. Dhert, Three-dimensional fiber deposition of cell-laden, viable, patterned constructs for bone tissue printing, *Tissue engineering. Part A* 14(1) (2008) 127-33.
- [56] J.A. Phillippi, E. Miller, L. Weiss, J. Huard, A. Waggoner, P. Campbell, Microenvironments engineered by inkjet bioprinting spatially direct adult stem cells toward muscle- and bone-like subpopulations, *Stem cells (Dayton, Ohio)* 26(1) (2008) 127-34.
- [57] J.E. Snyder, Q. Hamid, C. Wang, R. Chang, K. Emami, H. Wu, W. Sun, Bioprinting cell-laden matrigel for radioprotection study of liver by pro-drug conversion in a dual-tissue microfluidic chip, *Biofabrication* 3(3) (2011) 034112.
- [58] S. Jana, A. Lerman, Bioprinting a cardiac valve, *Biotechnology Advances* 33(8) (2015) 1503-1521.
- [59] M. Yanez, J. Rincon, A. Dones, C. De Maria, R. Gonzales, T. Boland, In vivo assessment of printed microvasculature in a bilayer skin graft to treat full-thickness wounds, *Tissue engineering. Part A* 21(1-2) (2015) 224-33.
- [60] K. Tappa, U. Jammalamadaka, Novel Biomaterials Used in Medical 3D Printing Techniques, *Journal of Functional Biomaterials* 9(1) (2018) 17.

- [61] Y.E. Choonara, L.C. du Toit, P. Kumar, P.P.D. Kondiah, V. Pillay, 3D-printing and the effect on medical costs: a new era?, *Expert Review of Pharmacoeconomics & Outcomes Research* 16(1) (2016) 23-32.
- [62] X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, D. Li, Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 88 (2016) 198-205.
- [63] O.A. González-Estrada, A. Pertuz, J.E. Quiroga Mendez, Evaluation of Tensile Properties and Damage of Continuous Fibre Reinforced 3D-Printed Parts, *Key Engineering Materials* 774 (2018) 161-166.
- [64] D. Jiang, D.E. Smith, Anisotropic mechanical properties of oriented carbon fiber filled polymer composites produced with fused filament fabrication, *Additive Manufacturing* 18 (2017) 84-94.
- [65] D.F. Williams, On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials* 29(20) (2008) 2941-2953.
- [66] N. Angelova, D. Hunkeler, Rationalizing the design of polymeric biomaterials, *Trends in biotechnology* 17(10) (1999) 409-21.
- [67] M. Bernard, E. Jubeli, M.D. Pungente, N. Yagoubi, Biocompatibility of polymer-based biomaterials and medical devices – regulations, in vitro screening and risk-management, *Biomaterials Science* 6(8) (2018) 2025-2053.
- [68] T.P. van Staa, E.M. Dennison, H.G. Leufkens, C. Cooper, Epidemiology of fractures in England and Wales, *Bone* 29(6) (2001) 517-22.
- [69] T.V. Nguyen, J.R. Center, P.N. Sambrook, J.A. Eisman, Risk Factors for Proximal Humerus, Forearm, and Wrist Fractures in Elderly Men and Women The Dubbo Osteoporosis Epidemiology Study, *American Journal of Epidemiology* 153(6) (2001) 587-595.

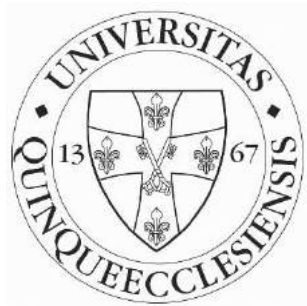
- [70] H. Kim, S. Jeong, Case study: Hybrid model for the customized wrist orthosis using 3D printing, *Journal of Mechanical Science and Technology* 29(12) (2015) 5151-5156.
- [71] J. Rosicky, D. Palousek, T. Navrat, D. Koutny, P. Stoklásek, Pilot study of the wrist orthosis design process, *Rapid Prototyping Journal* 20(1) (2014) 27-32.
- [72] G. Bingham, A.M. Paterson, R. Bibb, R.I. Campbell, CoMParing additive manufacturing technologies for customised wrist splints, *Rapid Prototyping Journal* 21(3) (2015) 230-243.
- [73] M.A. James, A.M. Bagley, K. Brasington, C. Lutz, S. McConnell, F. Molitor, IMPact of Prostheses on Function and Quality of Life for Children with Unilateral Congenital Below-the-Elbow Deficiency, *JBJS* 88(11) (2006) 2356-2365.
- [74] Enabling The Future. <<http://enablingthefuture.org/>>, 2019).
- [75] Thingiverse, (2019).
- [76] L. Resnik, M.R. Meucci, S. Lieberman-Klinger, C. Fantini, D.L. Kelty, R. Disla, N. Sasson, Advanced Upper Limb Prosthetic Devices: Implications for Upper Limb Prosthetic Rehabilitation, *Archives of Physical Medicine and Rehabilitation* 93(4) (2012) 710-717.
- [77] J. Zuniga, D. Katsavelis, J. Peck, J. Stollberg, M. Petrykowski, A. Carson, C. Fernandez, Cyborg beast: a low-cost 3d-printed prosthetic hand for children with upper-limb differences, *BMC Research Notes* 8(1) (2015) 10.
- [78] K.F. Gretschek, H.D. Lather, K.V. Peddada, C.R. Deeken, L.B. Wall, C.A. Goldfarb, Development of novel 3D-printed robotic prosthetic for transradial amputees, *Prosthetics and Orthotics International* 40(3) (2015) 400-403.
- [79] E. Buehler, S. Branham, A. Ali, J.J. Chang, M.K. Hofmann, A. Hurst, S.K. Kane, Sharing is Caring: Assistive Technology Designs on Thingiverse, *Proceedings of the 33rd Annual ACM Conference on Human Factors in Computing Systems*, ACM, Seoul, Republic of Korea, 2015, pp. 525-534.

- [80] J. ten Kate, G. Smit, P. Breedveld, 3D-printed upper limb prostheses: a review, *Disability and Rehabilitation: Assistive Technology* 12(3) (2017) 300-314.
- [81] E. Stevens, E. Emmett, Y. Wang, C. McKeivitt, C. Wolfe, *The Burden of Stroke in Europe*, Stroke Alliance for Europe 2017.
- [82] D. Mozaffarian, E.J. Benjamin, A.S. Go, D.K. Arnett, M.J. Blaha, M. Cushman, S.R. Das, S. de Ferranti, J.P. Despres, H.J. Fullerton, V.J. Howard, M.D. Huffman, C.R. Isasi, M.C. Jimenez, S.E. Judd, B.M. Kissela, J.H. Lichtman, L.D. Lisabeth, S. Liu, R.H. Mackey, D.J. Magid, D.K. McGuire, E.R. Mohler, 3rd, C.S. Moy, P. Muntner, M.E. Mussolino, K. Nasir, R.W. Neumar, G. Nichol, L. Palaniappan, D.K. Pandey, M.J. Reeves, C.J. Rodriguez, W. Rosamond, P.D. Sorlie, J. Stein, A. Towfighi, T.N. Turan, S.S. Virani, D. Woo, R.W. Yeh, M.B. Turner, Executive Summary: Heart Disease and Stroke Statistics--2016 Update: A Report From the American Heart Association, *Circulation* 133(4) (2016) 447-54.
- [83] M.A. Wozniak, S.J. Kittner, T.R. Price, J.R. Hebel, M.A. Sloan, J.F. Gardner, Stroke Location Is Not Associated With Return to Work After First Ischemic Stroke, *Stroke* 30(12) (1999) 2568-2573.
- [84] M. Vestling, B. Tufvesson, S. Iwarsson, Indicators for return to work after stroke and the importance of work for subjective well-being and life satisfaction, *Journal of rehabilitation medicine* 35(3) (2003) 127-31.
- [85] J. Szalma, E. Lempel, Protecting the inferior alveolar nerve: coronectomy of lower third molars. Review, *Orvosi Hetilap* 158(45) (2017) 1787-1793.
- [86] G. Monaco, E. Vignudelli, M. Diazzi, C. Marchetti, G. Corinaldesi, Coronectomy of mandibular third molars: A clinical protocol to avoid inferior alveolar nerve injury, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* 43(8) (2015) 1694-1699.
- [87] M.D. Fahmy, Teaching in Oral and Maxillofacial Surgery Training Programs: A Resident Perspective, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* 76(12) (2018) 2461-2462.

- [88] H. Preston-Thomas, The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* 27(2) (1990) 107.
- [89] P. Maróti, P. Varga, A. Ferencz, Z. Ujfalusi, M. Nyitrai, D. Lőrinczy, Testing of innovative materials for medical additive manufacturing by DTA, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2018).
- [90] P. Maroti, P. Varga, H. Abraham, G. Falk, T. Zsebe, Z. Meiszterics, S. Mano, Z. Csernatony, S. Rendeki, M. Nyitrai, Printing orientation defines anisotropic mechanical properties in additive manufacturing of upper limb prosthetics, *Materials Research Express* 6(3) (2018) 035403.
- [91] P. Varga, D. Lorinczy, L. Toth, A. Pentek, M. Nyitrai, P. Maroti, Novel PLA-CaCO₃ composites in additive manufacturing of upper limb casts and orthotics—A feasibility study, *Materials Research Express* 6(4) (2019) 045317.
- [92] J. Szalma, B.V. Lovász, E. Lempel, P. Maróti, Three-Dimensionally Printed Individual Drill Sleeve for Depth-Controlled Sections in Third Molar Surgery, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*.

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

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények



dr. Maróti Péter

Interdiszciplináris Orvostudományok Doktori Iskola D93

Programvezető: Prof. Dr. Sümegi Balázs

Témavezetők:

Prof. Dr. Nyitrai Miklós egyetemi tanár

Prof. Dr. Lőrinczy Dénes egyetemi tanár

Pécsi Tudományegyetem, Általános Orvostudományi Kar

Biofizikai Intézet

2019

Three-Dimensionally Printed Individual Drill Sleeve for Depth-Controlled Sections in Third Molar Surgery



József Szalma, DMD, PhD, *Bálint Viktor Lovász, DMD, †
Edina Lempel, DMD, PhD, ‡ and Péter Maróti, MD§

During surgical third molar removal and coronectomy procedures, tooth sectioning is an important and, in some cases, an inferior alveolar nerve-endangering step. This article introduces a drilling sleeve that was printed according to the individual tooth-sectioning situation preoperatively, using diagnostic cone-beam computed tomography data. Not only did the sleeve function in our case as a mark on the drill; it was also a reliable physical limiter, serving as a determinant of the required depth during tooth sectioning. This fast and cost-effectively produced drilling sleeve may help younger colleagues when the depth of tooth sections should be precisely controlled.

© 2018 American Association of Oral and Maxillofacial Surgeons
J Oral Maxillofac Surg 77:704.e1-704.e7, 2019

Tooth sectioning is a common part of third molar surgery in case of total tooth removal and coronectomy. In coronectomy, only the crown is removed to reduce the incidence of inferior alveolar nerve injuries.¹ The buccolingual tooth sectioning should be deep enough to avoid unwanted root mobilization during the crown removal, which is one of the most frequently mentioned causes of failure of coronectomies.^{2,3} In contrast, drills driven too deeply may cut the lingual alveolar bone (Fig 1). Without a lingual flap retraction, this cut may endanger lingual soft tissues possibly involving, in some cases, the lingual nerve, even at the height of the alveolar process.⁴ In addition, horizontal impactions, in which teeth show direct contact with the mandibular canal apically on preoperative images, are suggested to be excluded from coronectomies.^{2,3,5,6} During third molar surgery,

several factors have to be simultaneously controlled, which usually requires a learning curve to effectively avoid complications: for example, the exact manner and localization of bone removal, adequate direction and depth of tooth sections, and proper determination of the supporting area and optimal directions of elevations. These factors also may be involved when the operator's skill is determined to be an important factor in the development of postoperative complications during third molar removal.⁷ Because senior surgeons operate on "complex patients or carry out complex surgical procedures" more frequently than their junior colleagues, success rate differences among young and more experienced colleagues may be hidden as a result.⁸ A dynamic image navigation system was found to be very promising in improving surgery accuracy, although Emery et al⁹

Received from University of Pécs, Pécs, Hungary.

*Associate Professor and Head of Department, Department of Oral and Maxillofacial Surgery.

†PhD Student, Department of Oral and Maxillofacial Surgery.

‡Associate Professor, Department of Restorative Dentistry and Periodontology.

§PhD Student, Department of Biophysics.

This study was supported by the Hungarian Dental Association-NSK (MFE-NSK) Young Researcher grant and the Bolyai János Research Scholarship (BO/00074/16/5) from the Hungarian Academy of Sciences.

Conflict of Interest Disclosures: None of the authors have any relevant financial relationship(s) with a commercial interest.

Address correspondence and reprint requests to Dr Szalma: Department of Oral and Maxillofacial Surgery, University of Pécs 5 Dischka Gy Street, Pécs, Hungary, H-7621; e-mail: szalma.jozsef@pte.hu

Received August 27 2018

Accepted November 28 2018

© 2018 American Association of Oral and Maxillofacial Surgeons

0278-2391/18/31296-5

<https://doi.org/10.1016/j.joms.2018.11.028>

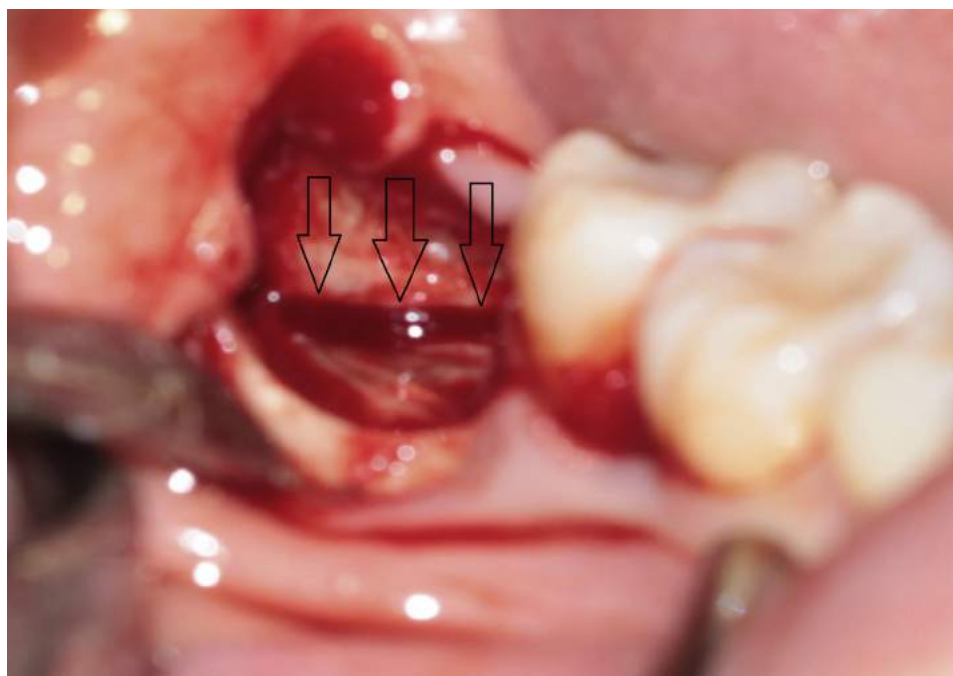


FIGURE 1. The section during coronectomy was uncontrolled and injured the lingual cortical bone (arrows).

Szalma et al. Depth-Controlled Tooth Sections. J Oral Maxillofac Surg 2019.

summarized some disadvantages, including higher cost, increased time for preoperative planning, and optical array interference.

Technique and Case Description

This study was approved by the Regional Institutional Ethical Committee (7065/PTE/2018). To visualize and limit the preparation depth of the recommended maximum values during third molar tooth sections, we designed a drilling sleeve using additive manufacturing technologies (Fig 2, Video 1). The 3-dimensional (3D) computer-aided design model of the sleeve was designed using Autodesk Inventor (Autodesk, San Rafael, CA), based on the measured drill's values. The sleeve was manufactured using a Stratasys PolyJet J750 3D printer (Stratasys, Eden Prairie, MN). The sleeve's material was a mixture of UV-hardened photopolymer (Stratasys MED670 Vero-Dent), with a layer height ("Z resolution") of 16 μm . This material is autoclave compatible. The printed sleeve was then fixed by friction on the shaft of a tungsten carbide fissure drill (HM21L; Hager & Meisinger, Neuss, Germany) (Fig 3). This drill was found to be very effective in a surgical high-speed contra-angle handpiece (Ti-Max Z-SG45L; NSK Europe, Eschborn, Germany) for coronectomy tooth sections in our recent investigation.¹⁰ During the development and testing process of the prototype, the following aspects were considered important: firm positioning on the shaft during drilling, acceptable irrigation flow onto the operation field, and disinfection tolerance before

use. Furthermore, the cost-effectiveness of production may support the wide availability.

In the presented case, coronectomy was indicated because of the major (approximately 90°) root curvature superimposed on the inferior alveolar canal, as seen on the panoramic radiograph, and because of the missing cortex between the third molar root and the inferior alveolar canal on cone-beam computed tomography (CBCT), suggesting an increased risk of inferior alveolar nerve injury (Fig 4).^{11,12}

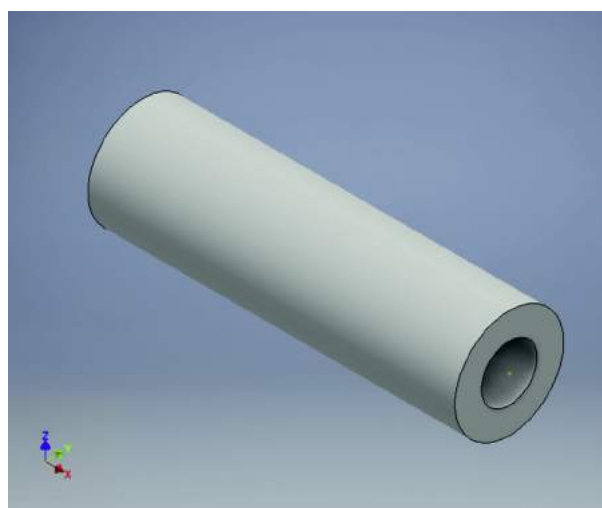
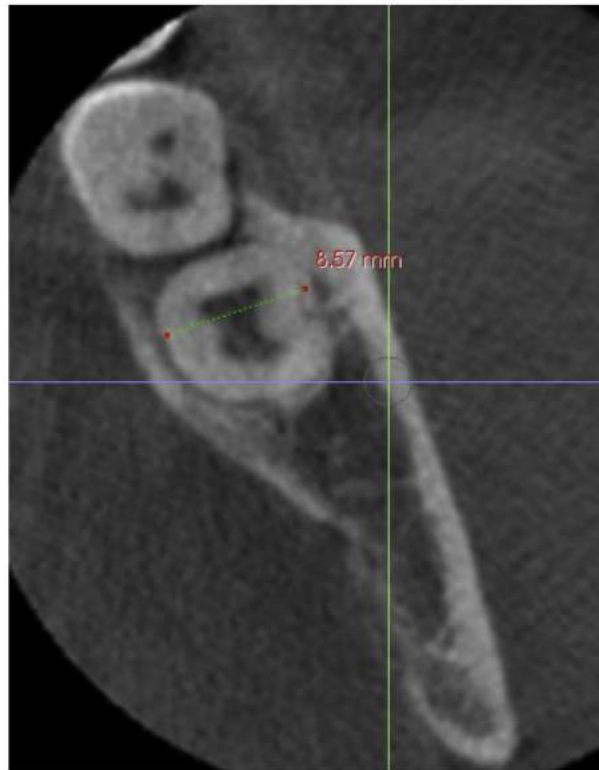


FIGURE 2. Three-dimensional computer-aided design model of sleeve. Before printing, the required length data can be easily modified.

Szalma et al. Depth-Controlled Tooth Sections. J Oral Maxillofac Surg 2019.

A



B

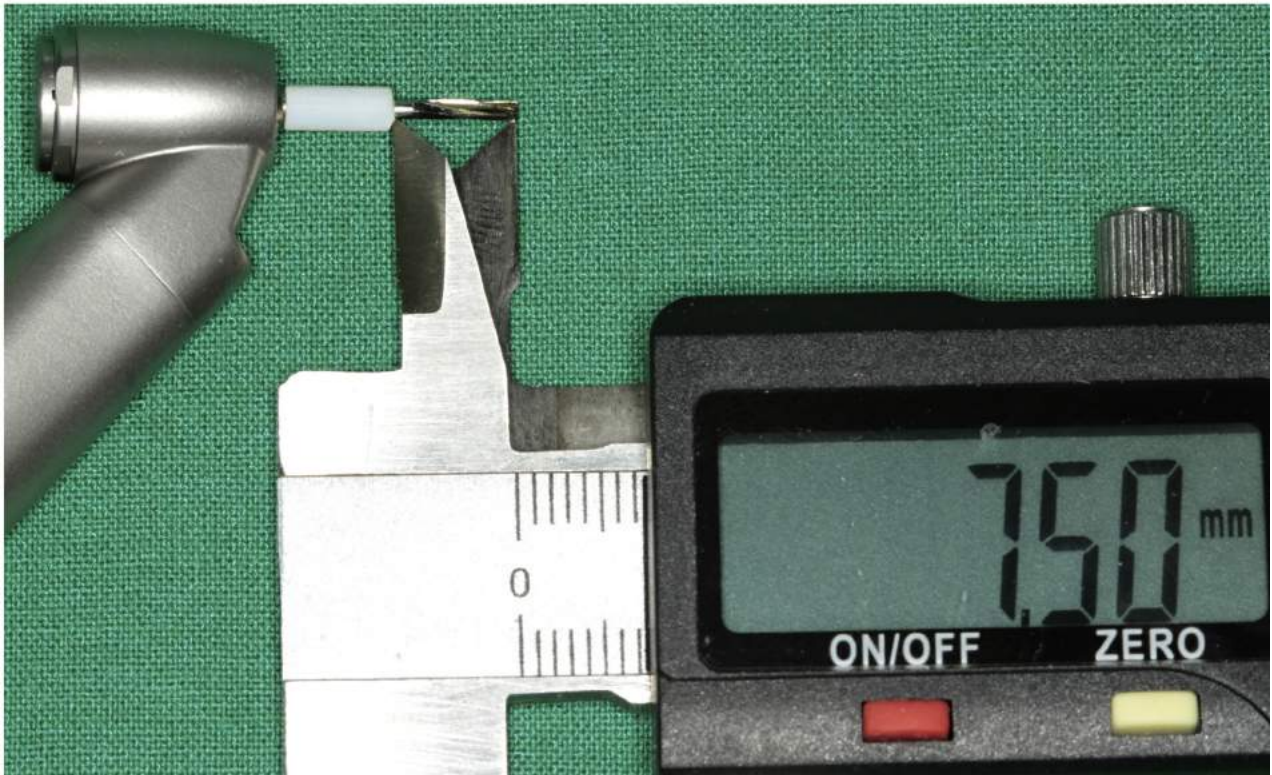


FIGURE 3. A, The cone-beam computed tomography cross section helps to determine the buccolingual dimensions of the tooth preoperatively. B, The estimated drilling depth should leave some unprepared tooth material, that is, a security zone lingually (approximately 1 mm).

Szalma et al. Depth-Controlled Tooth Sections. J Oral Maxillofac Surg 2019.

A



B

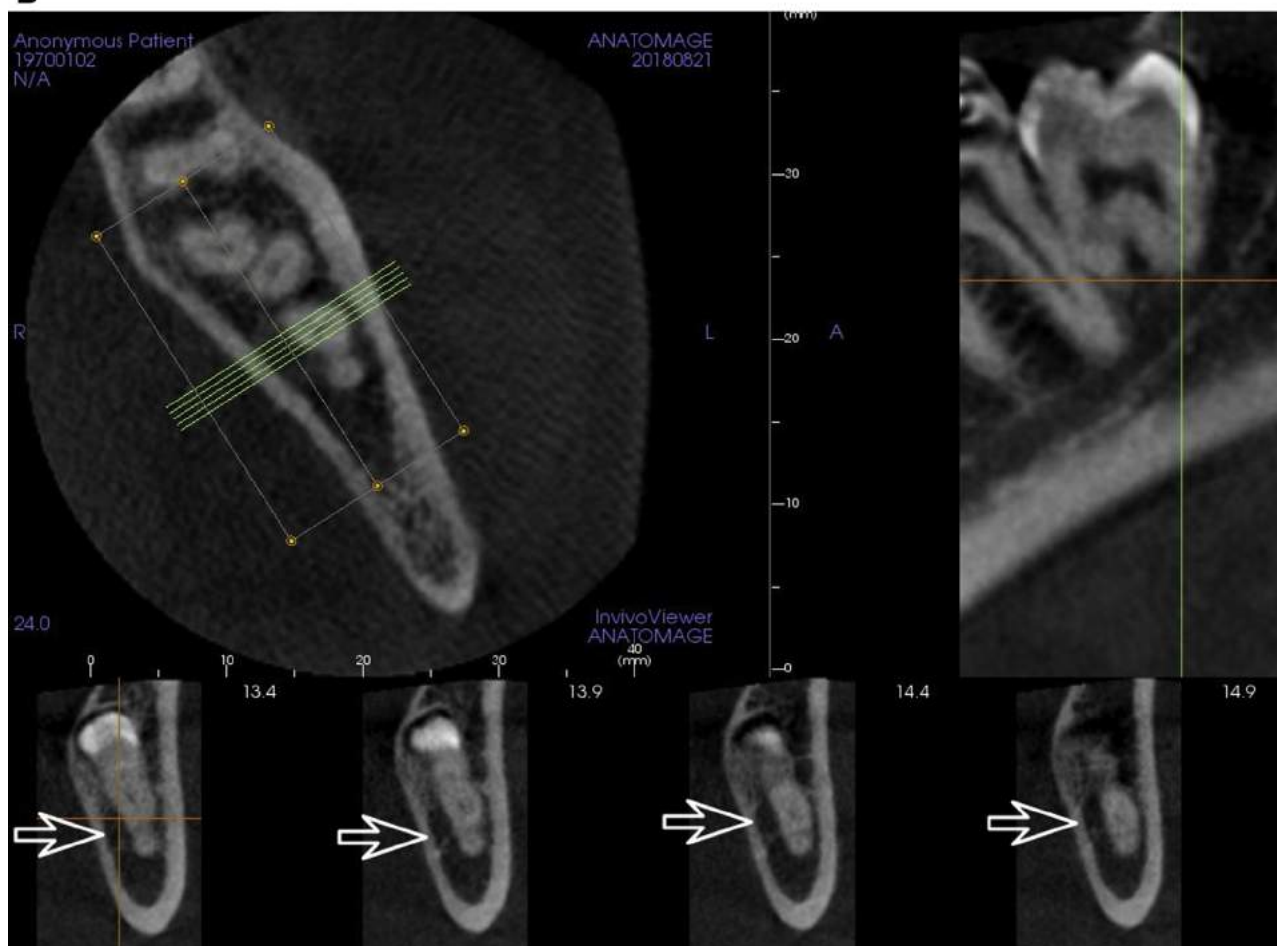


FIGURE 4. A, A cropped panoramic radiograph and a cone-beam computed tomography slice show substantial root curvature of the third molar. The panoramic radiographic “high-risk” sign—a dark band on the third molar root—is visible. B, The cone-beam computed tomography axial slices indicate direct contact with the inferior alveolar canal (arrows), without signs of cortical integrity.

Szalma et al. *Depth-Controlled Tooth Sections*. *J Oral Maxillofac Surg* 2019.

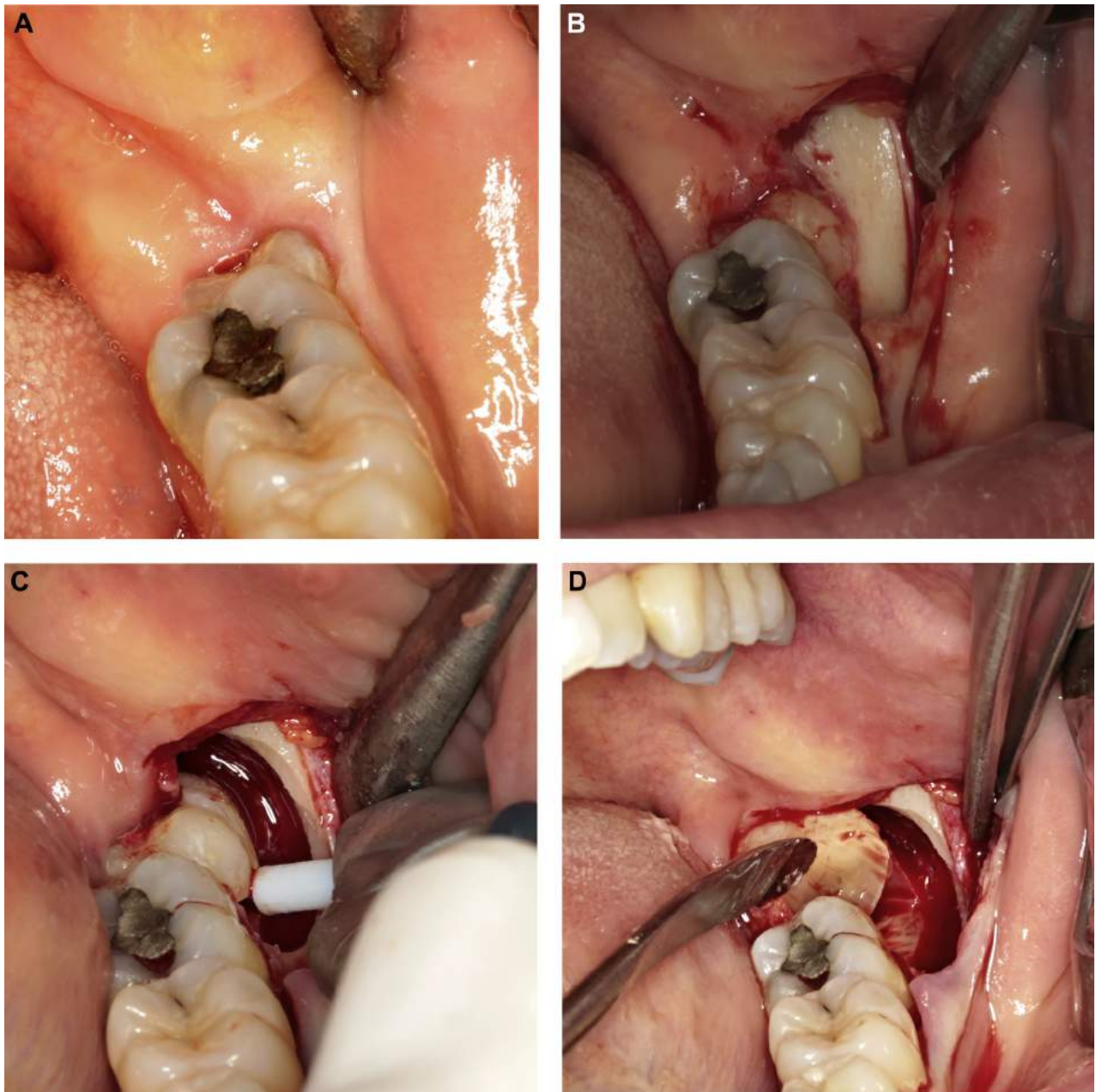


FIGURE 5. Clinical steps of coronectomy procedure. *A*, Initial situation with partially impacted left lower third molar tooth. *B*, Mucoperiosteal flap with mesial sulcular and short distal vertical incisions. *C*, Tooth sectioning with help of individual drilling sleeve. *D*, Fracture of the crown was possible with very minimal forces. (**Fig 5 continued on next page.**)

Szalma et al. Depth-Controlled Tooth Sections. J Oral Maxillofac Surg 2019.

Before surgery, the buccolingual dimension of the third molar tooth was determined on the pre-operative CBCT images (Fig 3A). The length of the drill that remains outside the handpiece after correct insertion (13.5 mm) minus the required maximal drilling depth (approximately 7.5 mm according to the CBCT data) gave us the exact length of the individual sleeve (6 mm) (Fig 3B). During the operation, the printed sleeve was found to be a correct visual marker and limiter of the

predetermined and recommended maximal preparation depth (Fig 5). Fracture of the crown was possible with very minimal forces, the roots were not mobilized, and the lingual cortical bone was without visible injury.

For future investigations, we constructed a sleeve, with millimeter length markings on the surface, to allow chair-side modification of the sleeve's length (Video 2). A scalpel can conveniently cut the sleeve at the millimeter length markings.

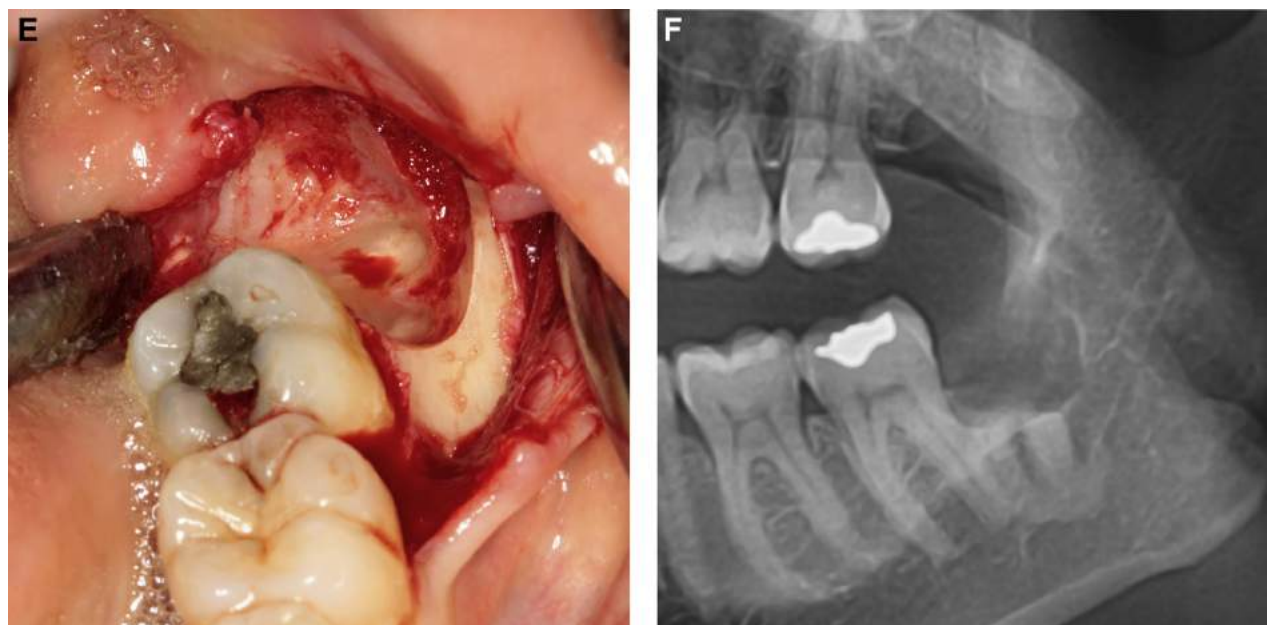


FIGURE 5 (cont'd). E, After grinding, the root surface is approximately 2 to 3 mm deeper than bone level. F, An intraoperative radiographic control image shows no enamel residuals.

Szalma et al. Depth-Controlled Tooth Sections. J Oral Maxillofac Surg 2019.

This cost-effective (approximately \$5) and readily constructed tool for drilling-depth limitation may help colleagues with limited experience (eg, students or residents in the initial phase of training) during third molar coronectomy procedures or during horizontally impacted third molar sections when the inferior alveolar canal runs directly under the tooth. In addition, soft tissue and vessel injuries (eg, tongue, floor of the mouth, and mucosa), as well as damage to the alveolus, neighboring teeth, or restorations, may be reduced with the correct application of the sleeve. As Fahmy¹³ (2018) summarized, “learning through active participation and doing is a way for residents to acquire the skills,” and this tool may help to build initial self-confidence, as a key element in the learning curve. According to our initial experience (approximately 20 cases), the sleeve may reduce operation time and reduce the possibility of root mobilization during coronectomy; however, further prospective clinical studies are necessary to determine the real benefits or possible drawbacks of this tool.

It is important to note that possible angle differences (angle of the drill toward the tooth surface) between the virtually estimated sections and the real sections may result in a suboptimal drilling depth. In addition, when the convexity of the buccal or approximal surfaces of the third molar tooth is more pronounced, 2 sleeves may be necessary: 1 for the longer central part and 1 for the shorter peripheral part of the section line. Moreover, the sleeve is

probably currently cost-effectively available only for those oral and maxillofacial surgery centers that have the possibility to access additive manufacturing technologies or when the 3D print file is already available.

Supplementary Data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.joms.2018.11.028>.

References

1. Dodson TB, Susarla SM: Impacted wisdom teeth. *BMJ Clin Evid* 1302:2014, 2014
2. Monaco G, Vignudelli E, Diazi M, et al: Coronectomy of mandibular third molars: A clinical protocol to avoid inferior alveolar nerve injury. *J Craniomaxillofac Surg* 43:1694, 2015
3. Szalma J, Lempel E: Protecting the inferior alveolar nerve: Coronectomy of lower third molars. Review. *Orv Hetil* 158:1787, 2017
4. Benninger B, Kloenne J, Horn JL: Clinical anatomy of the lingual nerve and identification with ultrasonography. *Br J Oral Maxillofac Surg* 51:541, 2013
5. Pogrel MA, Lee JS, Muff DF: Coronectomy: A technique to protect the inferior alveolar nerve. *J Oral Maxillofac Surg* 62:1447, 2004
6. Pogrel MA: An update on coronectomy. *J Oral Maxillofac Surg* 67:1782, 2009
7. Cheung LK, Leung YY, Chow LK, et al: Incidence of neurosensory deficits and recovery after lower third molar surgery: A prospective clinical study of 4338 cases. *Int J Oral Maxillofac Surg* 39:320, 2010
8. Jerjes W, Hopper C: Surgical experience, workload and learning curve vs postoperative outcome. *Eur J Oral Implantol* 11(Suppl 1):S167, 2018

9. Emery RW, Korj O, Agarwal R: A review of in-office dynamic image navigation for extraction of complex mandibular third molars. *J Oral Maxillofac Surg* 75:1591, 2017
10. Szalma J, Vajta L, Olasz L, Lempel E: Tooth sectioning for coronectomy: How to perform? *Clin Oral Investig*; <https://doi.org/10.1007/s00784-018-2466-2>, 2018 in press
11. Szalma J, Lempel E, Jeges S, et al: The prognostic value of panoramic radiography of inferior alveolar nerve damage after mandibular third molar removal. Retrospective study of 400 cases. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 109:294, 2010
12. Selvi F, Dodson TB, Nattestad A, et al: Factors that are associated with injury to the inferior alveolar nerve in high-risk patients after removal of third molars. *Br J Oral Maxillofac Surg* 51:868, 2013
13. Fahmy MD: Teaching in oral and maxillofacial surgery training programs: A resident perspective. *J Oral Maxillofac Surg* 76:2461, 2018

PAPER • OPEN ACCESS

Printing orientation defines anisotropic mechanical properties in additive manufacturing of upper limb prosthetics

Recent citations

- [Novel PLA-CaCO₃ composites in additive manufacturing of upper limb casts and orthotics—A feasibility study](#)
P Varga *et al*

To cite this article: Peter Maroti *et al* 2019 *Mater. Res. Express* **6** 035403

View the [article online](#) for updates and enhancements.



IOP | ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.



PAPER

Printing orientation defines anisotropic mechanical properties in additive manufacturing of upper limb prosthetics

OPEN ACCESS

RECEIVED

2 November 2017

REVISED

20 November 2018

ACCEPTED FOR PUBLICATION

3 December 2018

PUBLISHED

12 December 2018

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



Peter Maroti¹, Peter Varga², Hajnalka Abraham³, Gyorgy Falk⁴, Tamas Zsebe⁵, Zoltan Meiszterics⁵, Sandor Mano⁶, Zoltan Csernatony⁶, Szilard Rendeki² and Miklos Nyitrai^{1,7,8} 

¹ University of Pecs, Medical School, Department of Biophysics, Hungary

² University of Pecs, Medical School, Medical Simulation Center, Hungary

³ University of Pecs, Medical School, Central Electron Microscope Laboratory, Hungary

⁴ Varinex Informatics cPlc, Hungary

⁵ University of Pecs, Faculty of Engineering and IT, Department of Mechanical Engineering, Hungary

⁶ University of Debrecen, Department of Orthopaedic Surgery, Hungary

⁷ University of Pécs, Szentágotthai Research Center, Hungary

⁸ Author to whom any correspondence should be addressed

E-mail: miklos.nyitrai@aok.pte.hu

Keywords: additive manufacturing, polymer, printing orientation, printing resolution, mechanical testing, scanning electron microscopy

Abstract

Additive manufacturing (AM) technologies are potential future-shaping solutions throughout many special applications in medicine. The mechanical behaviour of the related materials has not yet been fully explored. Here we compared five different industrial quality 3D printing materials produced using various AM processes that can be potentially used in limb-prosthetic development. We focused on the anisotropy of the mechanical and structural properties of these materials by using static and dynamic testing methods and electron microscopy imaging. Both static and dynamic experiments confirmed that amongst the three investigated directions (*X*, *Y* and *Z*), the *Z* orientation demonstrated, with the exception of polyamide test specimens, the lowest resistance against mechanical forces. Electron microscopy images revealed that greater mechanical stability appeared presumably due to the lengthier cooling time of the individual printed lines. Varying the printing resolution we showed how greater mechanical stability could be achieved, and concluded that special care should be taken when designing the AM processes intended for the fabrication of objects in support of medical applications. Often, the use of poor resolution in respect to quality of printing is desirable and can provide better solutions for actual purposes. These results provide important guidelines in the planning, manufacturing and implementation of higher developed, well-constructed assistive devices.

Introduction

Additive manufacturing (AM) technologies have become future-shaping solutions in many areas including special applications in medicine. 3D printed upper limb-prosthetics offer a significant positive change in lifestyle for thousands of people with a disability worldwide. Several non-profit organizations promote and facilitate the collaboration among engineers, crafters, tinkerers and medical professionals to produce these devices [1–6]. More than 2,000 children possess custom 3D printed upper limb prosthetics [7]. Despite their outstanding potential to improve the social acceptance of the users and the quality of their life [8, 9], there are only limited information available regarding the structural details and mechanical behaviour of 3D printed upper-limb prosthetics. Previous studies have shown that the majority of the devices are not scientifically examined, and most of them were prepared using Fused deposition modelling/Fused filament fabrication (FDMTM/FFF) technology. Other 3D printing solutions are also promising [10].

The assistive devices used by upper-limb amputees require both static and dynamic stability [11]. The most common materials - due to desktop FDM/FFF printing - in these applications are Polylactic acid (PLA) and Acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Polymers, which are not common in prosthetic manufacturing, such as

PolyJet™ materials or FDM™ ULTEM™, possess outstanding mechanical properties compared to currently more commonly materials. Polyamide parts, manufactured by selective laser sintering (SLS) technology, may also prove to be excellent solutions in the fabrication of functional parts [10, 12]. J T Kate *et al* also state in a recent review that 'material strength is also an important point to consider. No predictions have been made by the developers of the 3D-printed hands with respect to the strength of the parts of the printed prostheses. Further research should be performed on the strength and durability of 3D-printed parts [10].

Material science has only recently caught up with the rapid development of 3D printing machines and has quickly developed into one of the most dynamically evolving areas when considering the corresponding fields of research. Also, innovative solutions in actuating these devices are appeared in the recent years—such as shape-memory alloys (SMAs), shape-memory polymers (SMPs) or artificial muscles [13, 14], where 3D printing can be a game-changer too [15, 16]. However, 3D CAD simulations can help in prosthetics design [17], the materials can be used in the additive manufacturing process are not fully examined yet. According to the principle of personalized medicine, in all cases it is important to establish a framework of criteria for their comprehension including, when and which materials are advisable in the construction. It was previously shown for some of the applied substances that the orientation of 3D printing affects the mechanical properties of the printed objects [5, 18–21]. In these studies, the authors showed that there is strong a correlation between the stiffness of 3D printed object and the printing geometry. Several materials—such as ABS, PLA for desktop printers, different SLS, powder-based composites and photopolymers - were tested with dynamic and static measurements. The experiments showed that the layer thickness, orientation and base-material are key elements in additive manufacturing technologies. However, little information is available regarding the high-grade, industrial 3D printing materials that can be used in prosthetic manufacturing. Previous studies in this field showed that the prosthetic sockets can be manufactured with 3D printers [22–26], but the information regarding other functional parts are limited. Also, it is revealed that not only the mechanical properties of the different polymers and composites are not fully explored yet, but we are not familiar with the degradation process of these 3d printed parts [27]. With the appearance of new materials this problem needs further investigation to include the properties of new materials and to understand the molecular events underlying the appearance of orientation dependent mechanical properties.

In our study, we compared five different industrial-quality 3D printing materials, intended for use in prosthetic production and development towards the exploration of the most important aspects of the 3D printing process of prosthetic manufacturing. We focused on the anisotropy of the mechanical properties and structural characteristics of these materials fabricated with various AM technologies using static and dynamic tests and electron microscopy imaging.

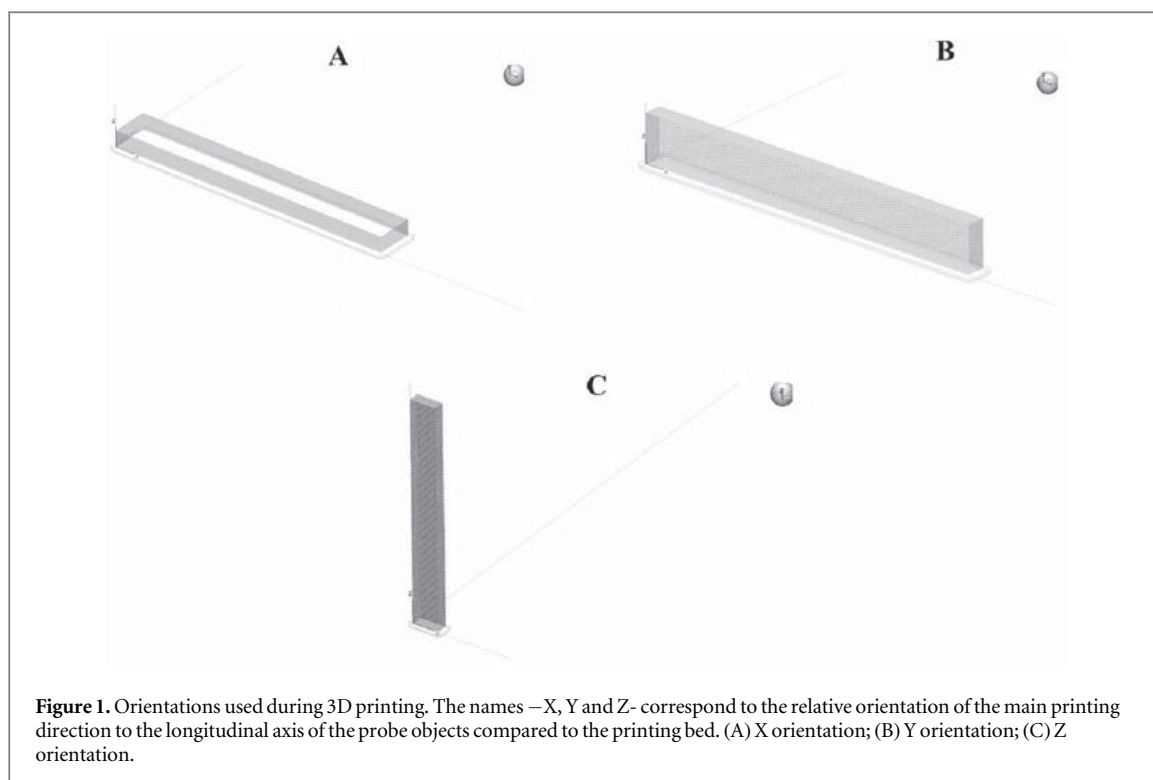
Materials and methods

3D Printing

In this work we tested several materials; polyamide, Objet™ Vero Grey™, Objet™ Digital ABS, FDM™ M30 ABS and FDM™ ULTEM 9085. In the experiments, standardized shape test specimens were used. According to previous findings, all these polymers are potentially suitable for personalized prosthetic production. The test specimens were produced by PolyJet™ technology in the case of Objet™ Vero Grey™ and Digital ABS™, polyamide by SLS technology, ABS M30 and ULTEM 9085 by FDM™. The printing was carried out using EOS™ Formiga P100™ and in the case of SLS, Stratasys™ Fortus 400mc Large™ was used in FDM™, and Objet350 Connex3™ was used in PolyJet™ technology.

ABS test specimens were produced with FDM™ and PolyJet™ technology to investigate the differences between mechanical stability and structure of the objects produced by the two methods. We also examined different layer thickness (Z resolution) to map the effect of resolution on these mechanical properties and determine the correlation between them, including the microscopic structures of the objects. FDM™ ABS specimens were made at 0.178 mm and 0.330 mm resolution. ULTEM specimens were printed at 0.254 mm layer thickness. Polyamide test bars had 0.1 mm layer thickness and Objet™ materials had 0.03 mm (ABS) and 0.016 mm (Vero Grey™). The droplet size of the PolyJet™ technology was 0.042 mm. The size of polyamide granules varies between 0.04–0.06 mm. The temperature was set to 70 °C in case of PolyJet™ technology, to 250 °C at FDM™ ABS, between 350–400 °C in case of ULTEM printing, and to 186 °C at SLS printings. All test bars were produced with 100% infill density.

In all of the above mentioned, resolutions were applied for objects in their X, Y and Z orientations, i.e. five pieces of each were produced. The layers were determined by the slicing software of the printers according to the placement of the test bars, demonstrated in figure 1. In the case of the X orientation, the bar lies on its 10 mm × 80 mm side, Y orientation on the 80 mm × 4 mm side and Z orientation on the 4 mm × 10 mm side.



Mechanical tests

For dynamic mechanical testing we used the Charpy impact test, where specific impact strength was measured. This method is suitable to mimic dynamic forces, such as the falling or bumping of different objects during everyday use. Static measurements were performed using the three-point bending test (speed of bending: 2 mm/min, limit bending stress was measured) and Shore D hardness measurements (duration of measurements: 15 s) which refers to stability in the event when leaning against solid surfaces. ISO 179–1:2010 standard was used (size of test specimens: 10 mm × 80 mm × 4 mm, without a notch). The overall number of test specimens were 180. We performed 5–5 measurements with each material, orientation and layer thickness in case of FDM™.

Electron microscopy imaging

Following the Charpy impact test, the broken surface of the probe specimens were examined with scanning electron microscopy (SEM). This method is a reliable and widely used technique in the screening of surface characteristics. Broken surfaces of the probe specimens were covered with gold and examined with a scanning electron microscope (JSM-6300, Jeol, Japan). The images were made at 15×, 60× or 200× magnification, as indicated in the text.

Results and discussion

In this study we aimed to describe how the mechanical properties of 3D printed objects depend on the nature of the applied material and on the orientation of the 3D printing during fabrication. For the interpretation of the results we established a reference system defined by the geometric properties of the printing (see *Materials and Methods session*). Within this system the three main directions were labelled with X, Y and Z, and they correspond to the relative orientation of the main printing direction to the longitudinal axis of the probe objects. We prepared standardized shape probe objects using several materials and printing methods and first used both static and dynamic tests for their characterisation.

The results from static tests

We tested how the static mechanical properties of printed objects depend on the applied printing technology. In these measurements three-point bending tests were carried out using the probe objects. The data are presented in figure 2. In the case of SLS printing technology we observed that the mean values of the three-point bending tests were not significantly orientation dependent (two-sample t-test, $p = 0.05$ significance level). Using Z printing orientation we obtained 40.5 ± 1.5 MPa, similar to the value determined for orientation X (45.3 ± 1.23 MPa) and Y (40.1 ± 1.9 MPa). In the cases of all other technologies, there was a strong dependence

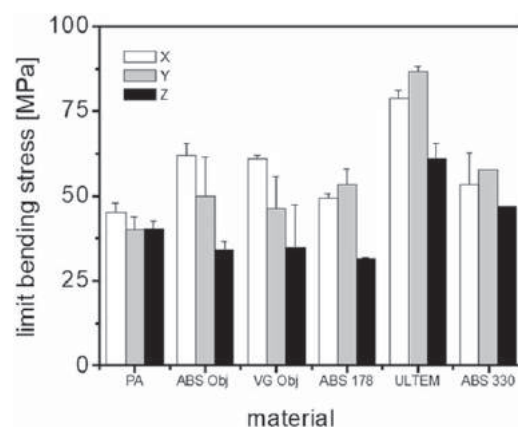


Figure 2. The summary of the results obtained in three-point bending tests. Mean values of limit bending stress are presented from experiments performed with 3-point bending test. The materials and printing technologies are indicated as the following: PA: polyamide, SLS printing technology, *ABS Obj*: Objet™ Digital ABS, PolyJet™ printing technology *VG Obj*: Objet™ Vero Grey™, PolyJet™ printing technology, *ABS 178*: M30 ABS with 0.178 mm resolution, FDM™ printing technology, *ULTEM*: ULTEM™ 9085, FDM™ printing technology, *ABS 330*: M30 ABS with 0.330 mm resolution, FDM™ printing technology.

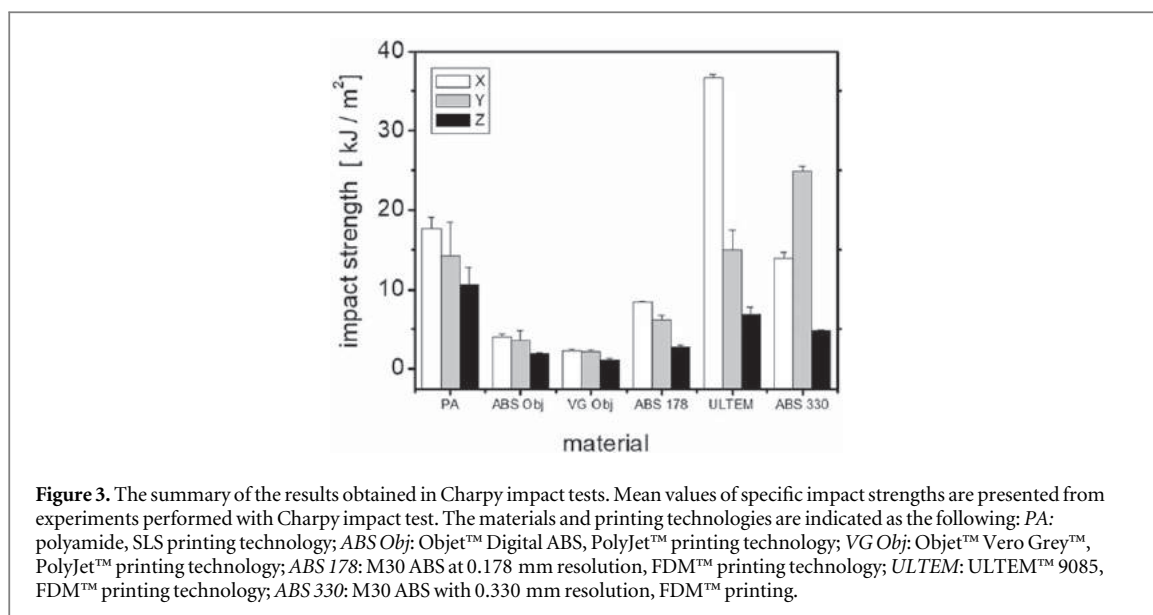
of the mechanical properties on the printing orientation. In the cases of FDM™ and PolyJet™ technologies, the results were significantly lower for the Z printing orientation than for either X or Y orientations. These observations become important when one designs the fabrication method for a given part of prosthetics with special mechanical requirements. The data clearly demonstrated, if and when a specific direction required the best mechanical stability, the orientation of the printing of this direction should not be parallel with the Z orientation. Thereby, simple consideration in designing can substantially enhance the applicability and durability of the objects created.

Next, we investigated the effect of the applied material on the mechanical anisotropy of the printed objects. In comparing the materials printed with PolyJet™ technology, we did not find significant differences (two-sample t-test, $p = 0.05$ significance level) between the results obtained for Vero Grey™ and Objet™ Digital ABS (figure 2). In all of FDM™ printed cases, the Y orientation reached the highest mean values, 53.6 ± 2.2 MPa in the case of ABS with 0.178 mm printing resolution, 57.6 ± 1.9 MPa with 0.330 mm resolution and 86.6 ± 0.75 MPa with using ULTEM™ test specimens. We observed that the Shore D hardness -a static parameter-, did not show a significant difference amongst the different printing orientations in any materials. The largest mean value belonged to the X orientation of Objet™ Digital ABS with 76.6 ± 0.4 , and the lowest was for FDM™ ABS with 65.3 ± 0.33 . In using FDM™ Objet™ technology the results showed a broader distribution and variability in the cases of the different orientations, than that was observed for the SLS technology. Also, it was revealed how the two Objet™ materials possess the same characteristics in all three directions. The least variation of the obtained values appeared with polyamide test bars (figure 2). These results showed that no uniform scheme was valid for describing the various technologies and materials as the different printing methods applied here had various modification effects upon the orientation dependence of the mechanical properties. One has to be aware of these observations and consider the special properties of the available printing materials when planning and developing printing applications intended for professional use.

The determined static parameters also showed that, even using the same technology, the chosen resolution of printing introduced differences to the mechanical properties of the printed objects (figure 2). The larger the resolution is, the stronger the material is once it is printed. The explanation for this observation is provided later based on the electron microscopy studies.

The results from dynamic tests

While static tests provide important information regarding the mechanical properties of the printed objects, a more detailed description often requires the application of additional methods. Therefore, we also carried out dynamic tests to understand the nature and behaviour of these materials and the effects of printing technologies on the mechanical properties. The applied Charpy impact test revealed differences between stiffness values resulted from the chosen printing orientations and resolutions. We found the Z orientation was the weakest in the cases of all applied materials and technologies. The ULTEM™ had outstanding strength against dynamic powers in the case of X orientation where 36.69 ± 0.49 kJ m⁻² was measured (figure 3). The polyamide objects obtained with SLS technology proved to be much more durable and mechanically more resistant than those objects printed with the Objet™ 3D printing materials (figure 2). The lowest values were measured with Vero Grey™, in which we obtained 2.28 ± 0.09 kJ m⁻² and 2.16 ± 0.17 kJ m⁻² for the X and Y orientations,



respectively. In the Z direction, the value was smaller ($1.16 \pm 0.14 \text{ kJ m}^{-2}$) than those for the X and Y directions. These dynamic test results were in correlation to the tendencies we observed using static tests and corroborated our conclusion in which special attention should be given when objects and fabrication methods are designed for given purposes including characteristic mechanical needs.

In the case of prosthetic development, it is important to provide reproducibility and uniform mechanical properties while manufacturing the different parts of a planned instrument. For these cases, a simple solution can be the application of SLS technology using polyamide. The focus should be on the consistent melting temperature, printing velocity and laser effectivity. It is also important in which increased rigidity is required in several key parts of the printed system of objects. When considering our static test results, we also investigated how the resolution of printing affects the mechanical parameters. In the case of FDM™ ABS the three-point bending test showed greater values in all orientations at the 0.330 mm resolution. FDM™ ABS printed with 0.330 mm resolution also featured significantly higher results in dynamic testing, compared to printed test specimens at 0.178 mm resolution. Additionally, the highest Y value in the Charpy impact tests was observed at the at 0.330 mm resolution with FDM™ ABS ($24.88 \pm 0.73 \text{ kJ m}^{-2}$). This was the only case of the Charpy impact tests in which the Y value was higher than the X results. Based on these observations, and those we made with the static tests, we concluded in which, in some cases, when the needed refinement of the shape allows, a diminished resolution might offer higher mechanical values.

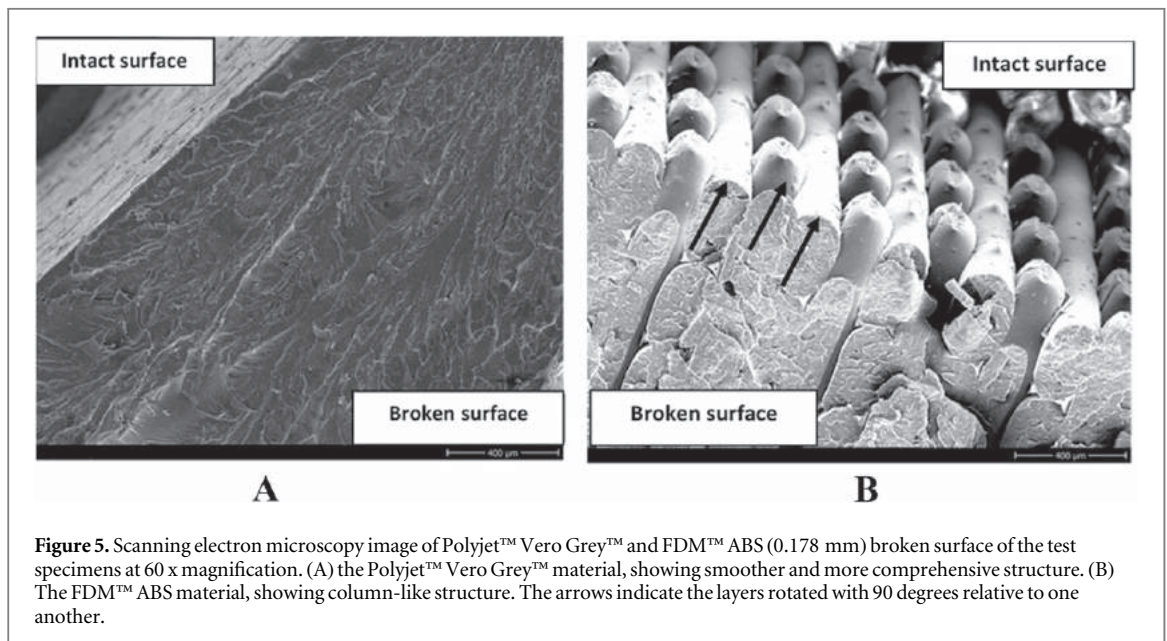
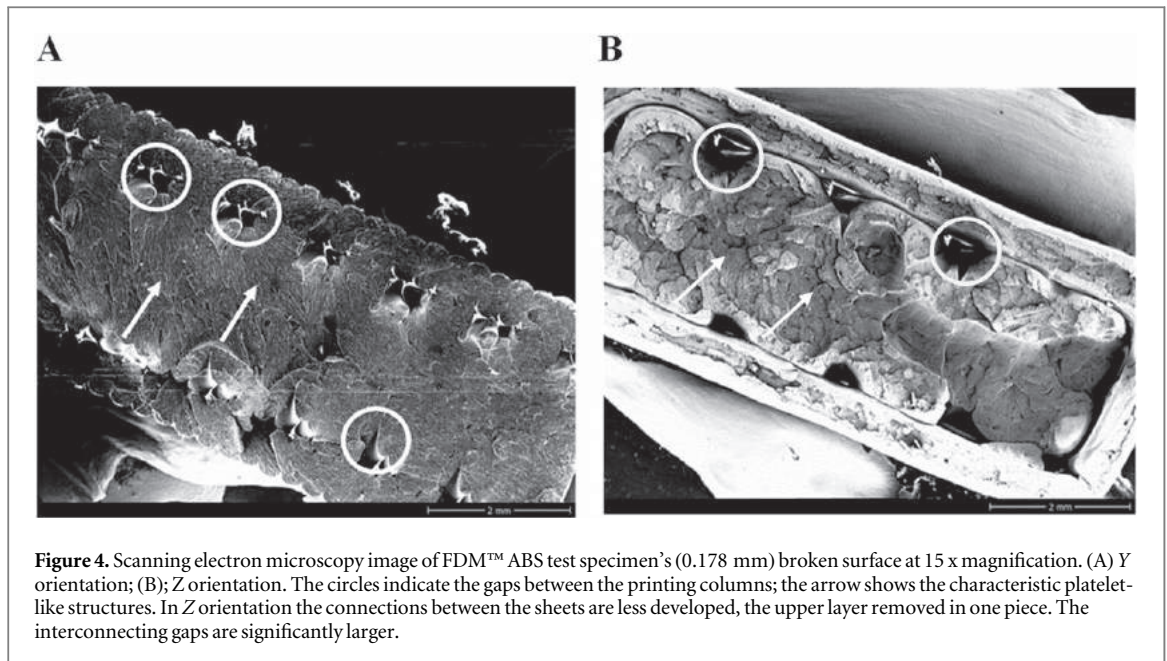
Scanning electron microscopy images

The static and dynamic tests gave information regarding the dependence of the mechanical properties of various materials on the printed technology and orientation. These data provide an excellent framework for the investigation of the underlying molecular processes and events. In every Y orientated 3D print run, we noted higher results in dynamic and static material testing when compared with the Z orientation. To understand the reasons in support of these observations we imaged the fine structure of the printed materials. The probes were broken and the surfaces opening up were visualized by using high resolution imaging methods. Scanning electron microscopy with 15 x magnification revealed the rough inner structure of FDM™ ABS printed test specimens.

At the Y orientation, we observed smaller gaps (0.3–0.4 mm) between the individual printed lines and a smoother layer with a relatively large connecting surface. The Z orientation featured a rough, platelet-like surface, with 0.65–0.85 mm gaps. This tendency applies to all of the FDM™ materials (figures 4(A) and (B)).

Photopolymer based additive manufacturing techniques offered increased rigidity in the test specimens. In the use of electron microscopy, calibrated to $60 \times$, the image of PolyJet™ Vero Grey™ featured a smooth broken surface with a filled structure. The FDM™ ABS had a regular articulated structure created by the printed columns, rotated to 90° at each level. We also observed weaker connections between the layers there, than in the case of printing at 0.330 mm resolution (figure 5(A) and (B)).

Better resolution structural analysis utilizing a 200 x magnification produced enhanced details regarding the nature of objects manifested with different technologies. In the case of FDM™, platelet-like patterns appeared at each column. We also identified the deformation of the cross section. It was not round as the nozzle (the component responsible for the extrusion that is heated to a desired temperature for the thermoplastic to melt),



but had different levels of widening, in parallel to the plate of the 3D printer. The magnitude of the deformation is dependent upon the layer thickness and on the nature of the applied material. In consideration of Polyjet™ technology, we found a more continuous, solid surface. In the case of a polyamide test, we could not detect any differences using different printing properties (figures 6(A) and (B)).

These images provided excellent bases for the understanding of the results from static and dynamic tests, also we got information about layer adhesion. The structure of the materials during the printing process is formed by individual columns of melted thermoplastic, placed upon one another in a well-designed geometric pattern. The columns are at high temperature when placed into their intended location and begin cooling immediately after exiting the nozzle. The rate of cooling is dependent upon the ambient temperature and also upon the size of the printed columns. The latter effect is due to the different heat capacity of objects with different sizes, i.e., those with different masses. There should be an optimal cooling time, which allows the melting of the columns together while provides the conditions in which the designed shape of the object is not yet distorted during the cooling process. These findings are essential in prosthetic manufacturing, because they strongly affect the quality of the end-product. While optimal settings may differ amongst materials and printing technologies, printing times also vary depending on the applied parameters and should also be taken into consideration to assure the proper application. When the rigidity or stiffness of the object is diminished in the Z direction printing, an

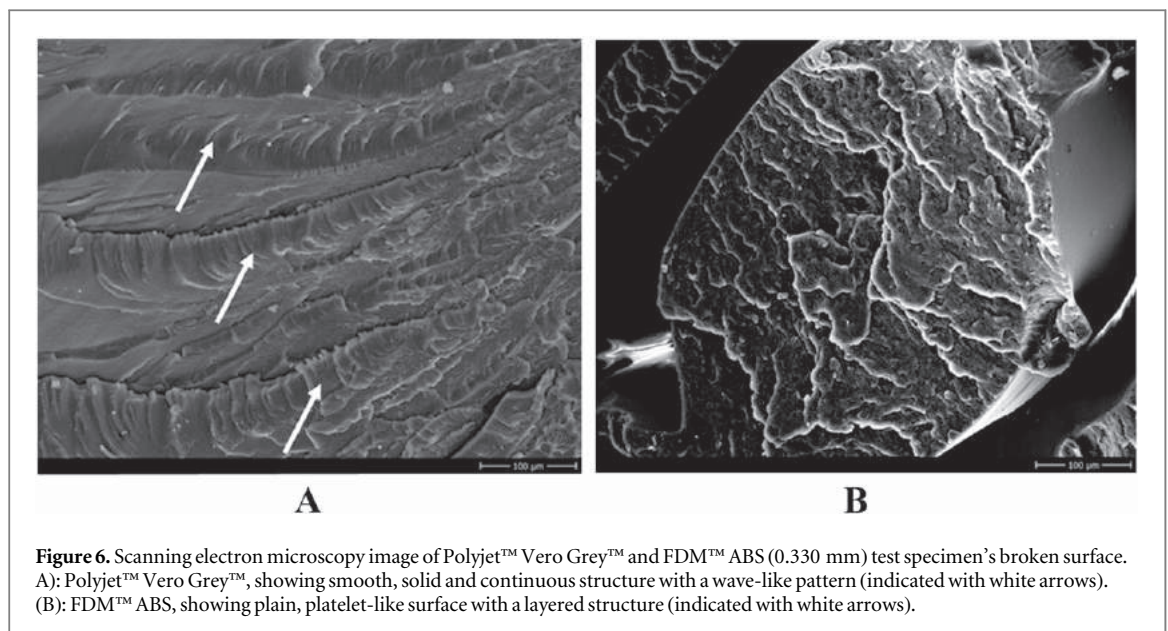


Figure 6. Scanning electron microscopy image of Polyjet™ Vero Grey™ and FDM™ ABS (0.330 mm) test specimen's broken surface. A): Polyjet™ Vero Grey™, showing smooth, solid and continuous structure with a wave-like pattern (indicated with white arrows). (B): FDM™ ABS, showing plain, platelet-like surface with a layered structure (indicated with white arrows).

obvious solution is to increase the size of the printed material columns, i.e., to increase the time of cooling. In this way, one can allow longer time for the subsequent columns to fuse together and thereby assure an improved rigid connection between the layers of printed substances. Note however, that in these cases setting should avoid lengthy melting times in which the shape of the object deforms easily. Based on our observations, we concluded that the stronger and more rigid object is required for a specific purpose, and the less refined surface properties of the object do not pose any major limitation to the applications, or we have the possibility to post-process (e.g: polishing) it, the choice of a diminished resolution is desirable. Distinctively, an additional advantage of the application of diminished resolutions also appears when considering how, in these cases, a shorter time is required for the actual printing, which is an important element of clinical related applications.

Conclusions

Additive manufacturing is a promising technology in upper limb prosthetic development, however we need to take special care in rehabilitational engineering [28], since both the design process, both the 3D printing parameters strongly influences the end-product's quality [29]. Also, at the moment time-consuming productivity rate and the lack of technical experience can be a barrier in clinical application. Recently, several excellent materials have been developed for various related applications. We demonstrated here that special care should be taken in designing the printing processes, because the mechanical properties of the manufactured objects are significantly influenced by the actual orientation of the printing. Both static and dynamic experiments confirmed that amongst the three investigated directions (*X*, *Y* and *Z*), the *Z* orientation showed the lowest resistance against mechanical forces in most cases. We also showed that less refined *Z* resolution could provide greater mechanical stability for the printed objects. Those parts, for which mechanical strength is required, but detailed manufacturing is not essential, FDM™ with diminished, more rough resolution provides better solutions. In these cases, the shorter printing time and often the better cost-benefit ratio also appear as advantages. For constant stability in all directions, such as in the case of flexion modules, sockets or connecting parts of the wrist, SLS technology is a suitable choice. We concluded that apart from their use in rapid prototyping some of the examined materials could also be applied for creating productions in the prosthetic industry. In correlation with previous studies in the field, we can presume that the SLS technology is ideal for socket and functional part fabrication. This statement is true for the FDM™ ULTEM™ material too. Other FDM™/FFF technologies and materials could be a great tool for rapid prototyping [30, 31] of these devices, or can be used in aesthetic prosthetic manufacturing, where mechanical stability is less important. For precise parts—for example sockets for electrical and actuating components - PolyJet™ technology can be an ideal solution [32].

Based on the electron microscopic images of the printed objects we propose that the greater mechanical stability at declining resolutions appeared due to the longer cooling time of the individual printed material lines, i.e., due to the longer time available for the subsequent lines to establish their mechanical coupling. Liquid photopolymer based printing materials demonstrate consistently similar results. Our data also revealed that polyamide test specimens offered distinctly similar bending results when printed in the three different

orientations. This observation was likely attributed to the constant melting processes due to the application of lasers (30 W, CO₂) during the printing process. The SEM images showed that the layer adhesion—mainly in FDM/FFF technology - should be improved. For this problem, gamma-irradiation can be an effective solution, according to previous study [33], since it is revealed that the adhesion and orientation [34] between layers are key points in AM technologies.. The results revealed that further investigations are necessary in this area, and will provide important guidelines for the planning and manufacturing of well-constructed assistive devices[10].

Acknowledgments

We thank Jon Marquette for critically reading the manuscript. This research was supported by a grant from the National Research, Development and Innovation Office and the European Union (GINOP 2.3.2-15-2016-00022). The present scientific contribution is dedicated to the 650th anniversary of the foundation of the University of Pécs, Hungary.

ORCID iDs

Miklos Nyitrai  <https://orcid.org/0000-0002-6229-4337>

References

- [1] Zuniga J et al 2015 Cyborg beast: a low-cost 3d-printed prosthetic hand for children with upper-limb differences *BMC Res Notes* **8** 10
- [2] Resnik L et al 2012 Advanced upper limb prosthetic devices: implications for upper limb prosthetic rehabilitation *Arch Phys Med Rehabil* **93** 710–7
- [3] Smurr L M, Gulick K, Yancosek K and Ganz O 2008 Managing the upper extremity amputee: a protocol for success *J Hand Ther* **21** 160–75 quiz 76
- [4] Kendall F, Gretschek H D L, Peddada K V, Deeken C R, Wall L B and Goldfarb C A 2015 Development of novel 3D-printed robotic prosthetic for transradial amputees *Prosthet. Orthot. Int.* **40** 400–3
- [5] Ramot Y, Haim-Zada M, Domb A J and Nyska A 2016 Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **107** 153–62
- [6] Buehler E et al 2015 Sharing is caring: assistive technology designs on thingiverse *Proc. of the 33rd Annual ACM Conf. on Human Factors in Computing Systems* (Seoul, Republic of Korea: ACM) pp. 525–34 <https://dl.acm.org/citation.cfm?id=2702123.2702525>
- [7] (<http://enablingthefuture.org>) 2014
- [8] James M A, Bagley A M, Brasington K, Lutz C, McConnell S and Molitor F 2006 Impact of prostheses on function and quality of life for children with unilateral congenital below-the-elbow deficiency *J Bone Joint Surg Am* **88** 2356–65
- [9] Hickey B M, Woo S T and Shady S F 2017 Modular prosthetic design for transtibial child amputees *ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2017-70901*
- [10] ten Kate J, Smit G and Breedveld P 2017 3D-printed upper limb prostheses: a review *Disability and Rehabilitation: Assistive Technology* **12** 300–14
- [11] Lake C 2008 The evolution of upper limb prosthetic socket design *Journal of Prosthetics and Orthotics* **20** 85–92
- [12] Ligon S C L R, Stampfl J, Gurr M and Mühlaupt R 2017 Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing *Chem. Rev.* (<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>)
- [13] Andrianesis K and Tzes A 2015 Development and control of a multifunctional prosthetic hand with shape memory alloy actuators *Journal of Intelligent & Robotic Systems* **78** 257–89
- [14] Lianjun W, Monica J de A, Lokesh Kumar S, Richard Steven R, Ray H B and Yonas T 2017 Compact and low-cost humanoid hand powered by nylon artificial muscles *Bioinsp. Biomim.* **12** 026004
- [15] Khoo Z X et al 2015 3D printing of smart materials: a review on recent progresses in 4D printing *Virtual and Physical Prototyping* **10** 103–22
- [16] Wu J et al 2016 Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers *Sci. Rep.* **6** 24224
- [17] Zollo L, Roccella S, Guglielmelli E, Carrozza M C and Dario P 2007 Biomechatronic design and control of an anthropomorphic artificial hand for prosthetic and robotic applications *IEEE/ASME Trans. Mechatronics* **12** 418–29
- [18] Farzadi A, Solati-Hashjin M, Asadi-Eydivand M and Abu Osman N A 2014 Effect of layer thickness and printing orientation on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous samples for bone tissue engineering *PLoS One* **9** e108252
- [19] MK B M T and Pearce J M 2014 Mechanical properties of components fabricated with open-source 3D printers under realistic environmental conditions *J. Mater. Des.* **117** 10212–90
- [20] Vega V, Clements J, Lam T, Abad A, Fritz B, Ula N and Es-Said O S 2011 The effect of layer orientation on the mechanical properties and microstructure of a polymer *J. Mater. Eng. Perform.* **20** 978–88
- [21] Kim D L, Hwan I and Cho H Y 2015 A Study on the mechanical properties of additive manufactured polymer materials *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A* **39** 773–80
- [22] Bill R et al 2007 Advanced trans-tibial socket fabrication using selective laser sintering *Prosthet. Orthot. Int.* **31** 88–100
- [23] Ng P, Lee P S V and Goh J C H 2002 Prosthetic sockets fabrication using rapid prototyping technology *Rapid Prototyping Journal* **8** 53–9
- [24] Shuxian Z, Wanhua Z and Bingheng L 3D reconstruction of the structure of a residual limb for customising the design of a prosthetic socket *Medical Engineering and Physics* **27** 67–74
- [25] Chen R K, Jin Y-A, Wensman J and Shih A 2016 Additive manufacturing of custom orthoses and prostheses—A review *Additive Manufacturing* **12** 77–89
- [26] Sengeh D M 2012 Advanced prototyping of variable impedance prosthetic sockets for trans-tibial amputees: polyjet matrix 3D printing of comfortable prosthetic sockets using digital anatomical data [master] *Massachusetts Institute of Technology*

- [27] Pandey R 2014 Photopolymers in 3D printing applications *Arcada—Nylands svenska yrkeshögskola: Arcada - Nylands svenska yrkeshögskola*
- [28] Marek M E M, Ziarniecki Ł, Stańczak S, Kawalec P and Mikołajewski D 2014 *3D printing Technologies in Rehabilitation Engineering: Nicolaus Copernicus University in Toruń*
- [29] Cunico M W M 2013 Study and optimisation of FDM process parameters for support-material-free deposition of filaments and increased layer adherence *Virtual and Physical Prototyping* **8** 127–34
- [30] Gwamuri JEPaJMP J 2016 Open source 3D printers: an appropriate technology for developing communities *Proc. to the 7th Int. Conf. on Appropriate Technology (Victoria Falls, Zimbabwe)* (<https://doi.org/10.31219/osf.io/uq9g6>)
- [31] Kielbus A, Furyk–Grabowska K and Ostrowska K 2016 Application of FFF method in orthopedics *Machine Dynamics Research* **193** 175
- [32] Riemenschneider J, Mitkus R and Vasista S 2017 *Integration of Actuators by Additive Layer Manufacturing ASME 2017 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems* SMASIS2017-3764
- [33] Shaffer S, Yang K, Vargas J, Di Prima M A and Voit W 2014 On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation *Polymer* **55** 5969–79
- [34] Anna B and Selçuk G 2003 Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling *Rapid Prototyping Journal* **9** 252–64



Testing of innovative materials for medical additive manufacturing by DTA

P. Maróti¹ · P. Varga² · A. Ferencz³ · Z. Ujfalusi¹ · M. Nyitrai^{1,4} · D. Lőrinczy¹

Received: 10 May 2018 / Accepted: 16 October 2018 / Published online: 26 October 2018
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2018

Abstract

Additive manufacturing technologies revolutionize many aspects of our everyday life. Biomedical applications benefit a lot from 3D printing. From surgical guides, patterns to custom-made splints and casts, several medical devices can be easily produced or prototyped with FFF/FDM technologies. New materials regularly appear on the market; therefore, the scientifically accurate and practical information is not available, and we are lack of information regarding mechanical and thermal stability of the printed products. In addition, these parameters are essential in setting and optimizing the 3D printers. In our study, we aimed to analyze two different, unique PLA/CaCO₃ composites in the form of additive manufacturing filament, with DTA. We tested the HDT form of PLA in pellet and filament form too. The results showed that these composites based on their thermal characteristics can be suitable for 3D print biomedical devices such as orthoses, casts, medical models and surgical guides too; therefore, their further examination should be important, regarding mechanical characteristics.

Keywords PLA composites · 3D medical printing · TG/DTA

Introduction

Additive manufacturing (AM) has become an emerging technology not only in industrial applications (e.g., [1–4]) but in many medical fields, such as intelligent drug design process [5–9], surgery planning, modeling and in the fields of tissue engineering [10–14], cast and splint production [15–18]. These application areas are strongly relying on biocompatible polymers and composites. Previous studies have shown worldwide that the desktop fused filament fabrication/fused deposit modeling (FFF/FDM) is the most

commonly used additive manufacturing technology, which mostly uses PLA (poly-lactic acid) and ABS (acrylonitrile butadiene styrene) filaments in pure and composite form. Since the mechanical properties and the quality of 3D printed products and prototypes strongly depend on the different printing settings [19], it is essential to understand the behavior of these thermoplastic polymers. In case of preoperative assessments and physical interventions with the pathological model, FFF/FDM technology has proven to be a suitable tool, but also considered as an unreliable method with narrow material characteristics [20, 21]. PLA, a biocompatible and biodegradable material, is a widely used polymer for creating unique materials for medical 3D printing. Studies have investigated different PLA composites and bio-nanocomposites from the thermal and mechanical aspects also. These studies have shown that the addition of different compounds like ZnO/Cu:Ag [22, 23], hydroxalite [24], carbon [25], cellulose [26, 27] or bis-DOPO-phosphates [28] can strongly modify the mechanical, thermal, degradation processes and biological behavior of PLA. The addition of ZnO and its complexes causes a significant increase in UV resistance, and the composite develops antibacterial effects. Crystallinity rate and

✉ D. Lőrinczy
denes.lorinczy@aok.pte.hu

¹ Department of Biophysics, Medical School, University of Pécs, Szigeti U. 12, Pecs 7624, Hungary
² Department of Surgical Research and Techniques, Medical School, University of Pécs, Szigeti u. 12, Pecs 7624, Hungary
³ Department of Surgical Research and Techniques, Medical Faculty, Semmelweis University, Budapest Nagyvárad Square 4, Budapest 1089, Hungary
⁴ Szentágotthai Research Center, University of Pécs, Ifjúság u. 20, Pecs 7624, Hungary

thermal stability also increased. Hydrotalcites, as nucleating agents, decrease viscosity in the composite with PLA, and it elevates the thermo-mechanical degradation rate of the matrix. Carbon and bis-DOPO-phosphate as an addition to PLA significantly increase the thermal stability of the composite. In case of cellulose, the effects are depending on the pretreatment of the fibers. Adding untreated nanofibers to PLA matrix results in higher crystallinity, while the silanized form increases both adhesion and cold crystallization temperature. These studies and experiments regarding CaCO₃/PLA composites showed that the concentration of CaCO₃ strongly determines the thermal and mechanical stability of the material. Too high concentration (above 70%) can cause an extreme rigidity and fractures catastrophically, but in lower values, Young's modulus and strain-at-break can increase. It revealed in these cases that the crystallization temperature and its degree are much higher, compared to neat PLA. Activation energy (E_a) increased in case of these studies, and these materials have a severe potential in biomedical use. DTA/TG and DSC/TG methods are key tools in composite related investigations/experiments [25, 29–32]. Most of the related investigations have reported the increase in thermal and mechanical stability [35–38]. Studies have been made regarding medical CaCO₃/PLA composites [33–38] produced mainly with injection molding techniques. The results showed that the concentration of the CaCO₃ strongly influences the thermal and mechanical behavior of the material, and, because of this fact, the quality of the product. Limited information is available regarding the additive manufacturing of these promising composites, despite the fact that they are promising candidates for several different biomedical AM applications.

Development and application of novel materials in medical applications are expected to foster better methods and technologies in healthcare systems. In our present study, we aimed to examine the thermal behavior of two unique composite materials (their exact composition is under patent procedures) designed especially for additive manufacturing for medical use cases. We carried out our investigations using DTA/TG methods. The materials were made with twin-screw extruders for desktop FFF/FDM printers. They contained a relatively high amount of CaCO₃, and thus, they can be potentially used mainly for orthotics, splint and cast manufacturing and medical modeling. We have also investigated the pelleted form of PLA, in untreated and HDT (heat deflection temperature) form, to explore the effects of extrusion process on the thermal properties. Based on previous observations and our current results, we concluded that these composites could provide great solutions for medical modeling and prototyping purposes.

Materials and methods

Materials

PLA

We have tested different PLA pellets (raw materials) and PLA-based plastic fibers made experimentally with twin-screw extruder by *Filamania* Limited Liability Company (LLC/HU, H-2310 Szigetszentmiklós, Fenyőfa str. 23) planned for usage in additive manufacturing technology (FFF/FDM printing). The base raw material was purchased from *Natureworks LLC/US* (15305 Minnetonka Boulevard Minnetonka, MN 55345 USA). The density of raw material (pellet) was between 1.23 and 1.25 g cm⁻³, with approx. 67% amorphous and 37% crystalline structure. The D-lactide content was 1.2%. We had two raw materials: a basic one and a special heat-treated, to achieve higher heat deflection temperature (HDT) pellet. We checked both samples in normal raw material form and after a heat treatment at 105 °C for 1 h. In case of printing, the recommended speed of the print head in X–Y direction is 60 mm s⁻¹ and the thread pull speed is about 15–20 mm s⁻¹. The proposed printing temperature for PLA is 215 °C.

PLA-“Gypsum”

It is a poly-lactic acid-based composite containing calcium carbonate powder (CaCO₃ with 50% m/m ratio). It made from transparent base material with a three-time extrusion process, with a thickness (diameter) of 1.75 ± 0.05 mm. (Other information is under patent.) Its usage can be relevant in modeling and prototyping processes, e.g., in producing of individual fracture fixes made with 3D printing. Proposed printing temperature: 195–220 °C is recommended for 100–400 micron print thickness with reduced print head/extruder and tray sink speed.

PLA-“model”

It differs from *PLA-Gypsum* only in calcium carbonate content. (Here it is only 20% m/m ratio.)

PLA-“transparent”

It is a naturally transparent poly-lactic acid. Because of its transparent character and other physical properties, it is primarily suitable for modeling (demonstration tools, experimental tools and prototypes). Its thickness and printing parameters are the same as in case of the first two fibers.

TG/DTA measurements

We have used an SSC 5200 SII TG/DTA equipment (made by Seiko, Japan) to study the melting (fusion) properties of the different plastic fibers. The temperature and enthalpy calibration was made by Indium (Alfa Aesar PURATRONIC, Johnson Matthey Company, Ward Hill, MA, USA) using its thermal parameters from Thermal Applications Note TA Instruments (TN-11, Ref. [39]): the heat of fusion was set as 28.57 J g^{-1} , and the melting temperature was taken to be $156.5985 \text{ }^\circ\text{C}$ [40]. Open aluminum sample pans of 5 mm diameter were used. In case of printing, the recommended speed of the print head in X–Y direction is 60 mm s^{-1} and the thread pull speed is about $15\text{--}20 \text{ mm s}^{-1}$. The proposed printing temperature for PLA is $215 \text{ }^\circ\text{C}$. We performed the measurements with $10\text{--}20\text{--}30\text{--}40 \text{ K min}^{-1}$ heating rate under N_2 gas with 50 mL min^{-1} flow rate from room temperature up to $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Under the cooling process of melted samples, we did not use external cooler. We tested the basic PLA pellet materials in two steps: firstly, we used the base pellet and HDT pellet forms, in the next one after their heat treatment during 1 h at $105 \text{ }^\circ\text{C}$. After it, we have checked the ready PLA fiber made by *Filamania* from “normal” PLA pellet and the different composite fibers. The average sample mass was $9 \pm 1 \text{ mg}$ (in all experiment), and a sampling was made from the non-printed objects (because pellet cannot be used by our printers).

Results and discussion

The heating test of base PLA, PLA-HDT and their heat-treated pellet between room temperature and $250 \text{ }^\circ\text{C}$ is plotted in Fig. 1. (Heating rates of 10 and $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ are only in all plots, as an average of three trials.)

The thermal parameters determined from the experimental figures and obtained for all the other tested materials are presented in Tables 1 and 2. The effect of preheat treatment of pellets resulted in the missing of glass transition in the samples at all heating rates. We have found unexpected exo-like jumps in the heating curve after the start of the measurement. We were very surprised, because we did not find any similar effects or information in the literature, and they appeared only in case of PLA and PLA-HDT pellets. We try to achieve materials from the producer and collect some information about the production of samples. At first look, it seems to us that something happened during the production phase, because we obtained the samples without any technological information. We can assume that these exo-like jumps can be the result of improper storage or extrusion issues (higher humidity level, possible low-dose contamination with other agents,

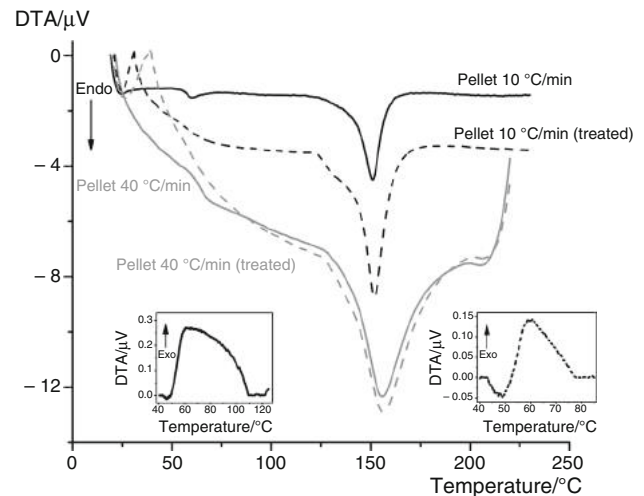


Fig. 1 Heating and (spontaneous) cooling curves (inset at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, with solid line: PLA pellet, inset with dashed line: preheat-treated PLA pellet). In all further figure too, the endotherm process is downward

etc.). Recently, we have no possibility to make material (filament) for 3D printing.

The fusion (melting) endotherms have definite heating rate dependence, and after a preheat treatment they are higher by $1 \text{ }^\circ\text{C}$ than in untreated (base pellet) case. When the equipment cooled down (with an unknown but supposing steady cooling rate) under the N_2 flow, we observed a cooling crystallization at about $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (right lower inset for pellet) and $58 \text{ }^\circ\text{C}$ (left lower inset for heat-treated pellet) when only the samples were heated up with $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Table 1). These temperature thresholds mark technical limits that are especially important in additive manufacturing (warm-up of extruder—initial parts and heated beds or chambers). The preheat treatment increased the melting enthalpy at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ heating in contrast to the untreated (Table 2), and in case of this later sample, we observed its mild heating rate dependence too.

PLA-HDT pellet exhibited higher (but also only in the untreated case) glass transition temperature than the PLA pellet by about $8 \text{ }^\circ\text{C}$, and the endotherm peaks were by $25 \text{ }^\circ\text{C}$ higher at both heating rate (Fig. 2). The collected data—supported with initial mechanical testing and scanning electron microscopy (SEM) imaging methods—indicated that using this material—with the proper pretreatment process—will result in a more heat-resistant and presumably more integrated internal structure, than the neat PLA pellet. The crystal structure is similar to neat PLA. The products made with PLA-HDT can withstand even $130\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ without major physical deformation. This observation is relevant in case of medical prototyping and sterilization process of 3D printed objects. A “cooling crystallization” also appeared after $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ heating process (lower left inset for HDT pellet and lower right

Table 1 Characteristic temperature values in heating/cooling cycle of different PLA samples (T_{on} starting, T_{end} final temperature of process, T_g glass transition temperature, T_{hc} crystallization at heating and T_{cc} crystallization at cooling)

	Heating					Cooling		
	Glass transition			$T_{hc}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	Crystallization		
	$T_{on}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$			$T_{on}/^{\circ}\text{C}$	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$
PLA pellet 10 °C min ⁻¹	54.10	57.40	60.40	–	151.00	118.30	79.70	48.80
PLA pellet 40 °C min ⁻¹	61.00	66.20	71.50	–	155.70	–	–	–
PLA pellet 10 °C min ⁻¹ (treated)	–	–	–	–	152.10	69.10	58.40	47.00
PLA pellet 40 °C min ⁻¹ (treated)	–	–	–	–	156.50	–	–	–
PLA-HDT pellet 10 °C min ⁻¹	61.70	66.10	71.00	–	176.30	87.10	69.60	53.40
PLA-HDT pellet 40 °C min ⁻¹	67.70	73.80	79.30	–	180.70	–	–	–
PLA-HDT pellet 10 °C min ⁻¹ (treated)	–	–	–	–	175.70	79.20	59.30	49.90
PLA-HDT pellet 40 °C min ⁻¹ (treated)	–	–	–	–	176.10	111.40	104.80	87.40
PLA 10 °C min ⁻¹	56.16	60.10	62.63	117.68	150.45	76.12	61.44	48.85
PLA 40 °C min ⁻¹	60.66	64.91	71.54	–	152.42	121.60	94.30	46.57
PLA + 20% CaCO ₃ 10 °C min ⁻¹	61.72	64.75	68.36	105.58	176.68	109.01	90.68	66.65
PLA + 20% CaCO ₃ 40 °C min ⁻¹	61.61	65.85	71.55	–	150.26	76.41	72.05	60.06
PLA + 50% CaCO ₃ 10 °C min ⁻¹	54.84	57.74	59.75	113.12	149.22	87.73	73.13	62.17
PLA + 50% CaCO ₃ 40 °C min ⁻¹	59.18	63.93	70.57	–	151.62	87.74	75.74	61.68
PLA-transparent 10 °C min ⁻¹	55.06	57.77	60.13	119.00	149.99	–	–	–
PLA-transparent 40 °C min ⁻¹	55.00	65.67	75.74	–	153.75	–	–	–

Table 2 Enthalpy values in heating/cooling cycle of different PLA samples [*exo* (crystallization) negative, *endo* (melting) positive]

Samples	Peak integrals/J g ⁻¹		
	Heating		Cooling
	Peak exo.	Peak endo.	Peak exo.
PLA pellet 10 °C min ⁻¹	–	37.93	– 0.60
PLA pellet 40 °C min ⁻¹	–	38.17	–
PLA pellet 10 °C min ⁻¹ (treated)	–	40.48	– 0.68
PLA pellet 40 °C min ⁻¹ (treated)	–	38.90	–
PLA-HDT pellet 10 °C min ⁻¹	–	38.17	– 0.38
PLA-HDT pellet 40 °C min ⁻¹	–	27.84	–
PLA-HDT pellet 10 °C min ⁻¹ (treated)	–	40.97	– 0.38
PLA-HDT pellet 40 °C min ⁻¹ (treated)	–	29.18	– 1.67
PLA 10 °C min ⁻¹	– 17.39	34.41	– 0.32
PLA 40 °C min ⁻¹	– 0.11	2.46	– 3.08
PLA + 20% CaCO ₃ 10 °C min ⁻¹	– 21.88	17.75	– 2.71
PLA + 20% CaCO ₃ 40 °C min ⁻¹	– 0.05	1.76	– 1.78
PLA + 50% CaCO ₃ 10 °C min ⁻¹	– 12.07	24.56	– 5.00
PLA + 50% CaCO ₃ 40 °C min ⁻¹	–	2.37	– 3.65
PLA-transparent 10 °C min ⁻¹	– 5.63	7.79	–
PLA-transparent 40 °C min ⁻¹	– 0.02	17.14	– 0.50

inset after pretreatment at 105 °C during 1 h) at a smaller temperature (Table 1). The melting enthalpy was nearly the same at 10 °C min⁻¹ heating, but at 40 °C min⁻¹ heating rate it was significantly smaller than in case PLA pellet (Table 2), indicating that heating rate can influence

the thermal behavior of the sample, which statement is mainly true in crystallinity properties. At higher scanning rates, we can observe a decrease in enthalpy, expect in the case of the transparent PLA samples. Considering the circumstances where additive manufacturing is manifested,

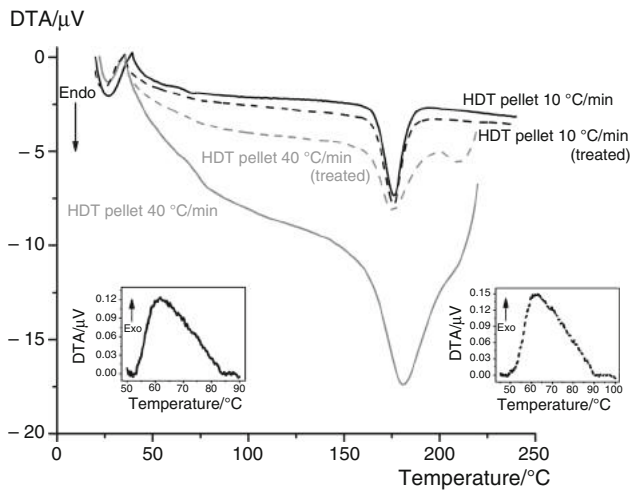


Fig. 2 The melting (fusion) curves of PLA-HDT pellets (inset at $10\text{ }^{\circ}\text{min}^{-1}$, with solid line: PLA-HDT pellet, inset with dashed line: preheat-treated PLA-HDT pellet)

these observations will also provide important designing factors for medical applications. The TG did not exhibit remarkable mass change during the heating process. (In all cases it was roughly 0.5% for the whole temperature range.)

The DTA curve of PLA fiber is presented in Fig. 3. It shows the well-known parts of its heating process: glass transition (between 60 and 65 $^{\circ}\text{C}$ depending on heating rate), crystallization ($\sim 118\text{ }^{\circ}\text{C}$, but it disappeared at $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating, and we could not see crystallization), the fusion (melting) at $\sim 151\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating and a “cooling crystallization” during spontaneous cooling (T_{cc}) had a strong heating rate dependence, see Tables 1

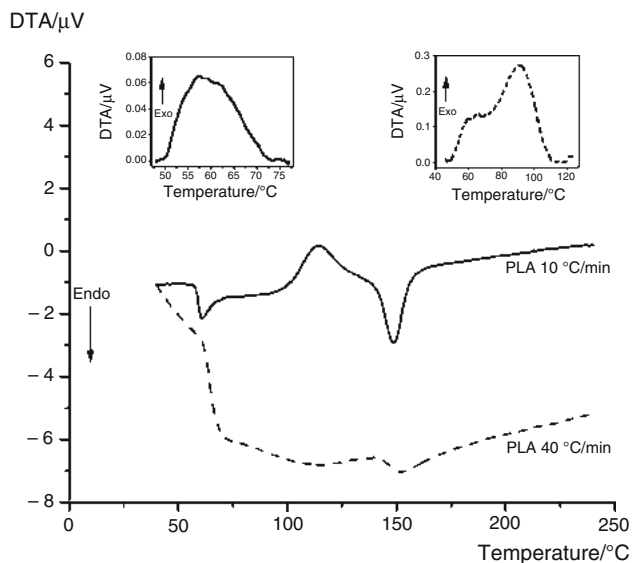


Fig. 3 The DTA curves of ready PLA fiber (cooling in inset, solid: at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; dashed: at $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating rate)

and 2). The observed heating/cooling rate dependence is in a good correlation with data published by Balázs et al. [41]. Comparing the thermal characteristics of the different pellets and the PLA fiber, we can deduce that in fiber form can it save crystallization capability during cooling.

The DTA curves of PLA fibers treated with different amounts of CaCO_3 (Fig. 4) exhibited in all cases glass transition, but a crystallization peak during heating was observed only at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating rate, and it was smaller than in case PLA. It was interesting that comparing the fusion (melting) temperatures of the CaCO_3 -treated composites with the PLA fiber’s results it increased at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating rate in case of 20% concentration while with at same heating rate but at 50% concentration decreased this transition temperature. It seems to possess a more compact and heat-resistant internal structure in the final product (e.g., to print from this material for different biomedical AM applications [31, 32]); the lower composite concentration is better. It is also a remarkable sign of structural stability–thermal parameters relation that in both composite concentrations in case of $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating rate we could not observe crystallization around $T_{hc} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (see also Table 1). The fusion peak enthalpies are significantly smaller than in case of PLA, but their decrease with heating rate followed similar tendency.

Finally, we tested the properties of PLA-transparent composite polymer (Fig. 5). Based on DTA curves and the thermal data presented in Tables 1 and 2, this material likely has very similar thermal characteristics and thus probably similar structural properties as the normal PLA fiber. The glass transition and main endotherm temperatures are in the same range, and crystallization is observed only at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heating rate. The missing of crystallization under spontaneous cooling and a significant

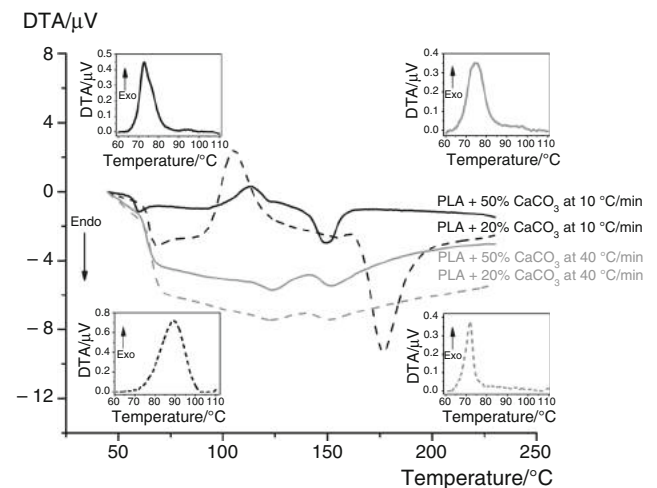


Fig. 4 DTA curves of PLA/ CaCO_3 composites (cooling in inset: upper left 50%, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; upper right $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; lower left 20%, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; lower right $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

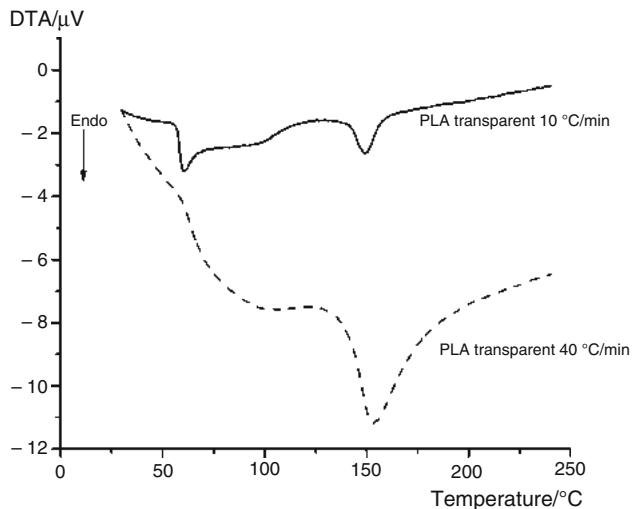


Fig. 5 DTA testing of PLA-transparent composite polymer fibers

increase in melting enthalpy in the function of heating rate can make us to be cautious at choosing its application area; for example, functional surgical instrument development is not possible in case of this material. The TG results were the same as in the case of pellets (they are not shown in Figs, because it would make them extremely dense) that is about 0.5% mass change for the whole checked temperature range.

In the light of the experimental results, it seems to be obvious that the composition of the materials and the applied heating rate substantially influencing the structure of printed products. Unfortunately, now technologies to simulate a real additive manufacturing situations were not available to us. Consider that during the printing in case of most frequently used 3D printers the temperature range of extruders is between 215 and 250 °C. To simulate it we should use a heating rate (taking into consideration of the printing speed) in a range of a few 1000 °C min⁻¹, which is out of the range of our DTA equipment. Regardless of these limitations, the results we provide here can contribute to the understanding of the thermal and mechanical properties and behavior of the additive manufacturing products for the design and built of reliable medical devices for different healthcare purposes. We also acknowledge here that there is a need for further investigations and continuous consultations between manufacturer/device producers and users. It would be beneficial to give all important thermal data to the user by the producers.

Conclusions

Technological developments have always played a central role in the improvements of medical methods. While PLA is well characterized in various fields of material sciences,

the thermal and mechanical properties of the composites based on its application are not well described yet. Here we set up an investigation to provide information in these aspects. Our present results have shown that the investigated composite materials can be potentially used in most biomedical applications, except for surgical instrument development, where thermal structural stability is a key point because of the sterilization process. PLA-HDT can be a promising material that can be used as a base material for composites suitable for heat-based sterilization methods. This can be a crucial point in case of medical instrument prototyping and small series production and in surgical guide's additive manufacturing [42]. Certification and quality assurance of the additive manufacturing process and the applied materials greatly depend on the reliability, accuracy and repeatability of the technology. This study showed that in case of FDM/FFF printing, the alteration and establishment of these properties greatly depend on the thermodynamic circumstances. An important observation has been made regarding CaCO₃ composites. The lower concentration of CaCO₃ causes a higher stability in the structure, which correlates with the results of previous experiments regarding mechanical characteristics of these compounds. In the future production of 3D printed orthotic devices, medical models and custom-made 3D splints and casts, this is an important practical information, which necessitates further experiments to determine the optimal m/m % ratio of added CaCO₃. In the near future, these custom-made objects—alongside the development of 3D printers, such as Fast FFF technology [43]—can be widely prevalent all over the world [44]. The obtained data also revealed that the actual settings—such as extrusion speed, printing temperature, printer bed temperature—of the additive manufacturing process can greatly modify the inner structure of the printed materials, and thus the quality and mechanical properties of the end product, which is important in case of all biomedical devices. Blending modifies the molecular mobility, and the results of this are often the decrease in T_g values [45]. It also changes the intensity of enthalpy relaxation and fastens physical aging of the blend or composite. It is shown in this article that the characteristics of three PLA-based materials strongly affected by and depend on the added components. Recent studies have shown that PLA-based composites [46, 47] are promising in additive manufacturing technologies; thus, it is also apparent that further experiments regarding static and dynamic mechanical properties and broader structural analyses of these materials could be vital for complex understanding of the benefits and challenges of additive manufacturing of PLA-based materials in medical applications.

Acknowledgements The authors express their thanks to Jürgen Koch (THASS, Thermal Analysis and Surface Solutions GmbH, Freiburg—Germany) for your help in obtaining the instrument and to Dr. Zsolt Bodnár (*Filamania* Limited Liability Company) for providing the test materials. Special thanks to Medical School, University of Pécs Research Fund grant (A. Ferencz, PTE ÁOK KA 114/603/2009). This research was supported by a Grant from the National Research, Development and Innovation Office and the European Union (GINOP 2.3.2-15- 2016-00022).

References

- <http://www.metris3d.hu/publikaciok.html>.
- https://3dbermeres.hu/documents/GEPIDA_Metris3D_02_2017_press_HUN.pdf.
- Tay YWD, Panda B, Paul SC, Mohamed NAN, Tan MJ, Leong KF. 3D printing trends in building and construction industry: a review. *Virtual Phys Prototyp*. 2017;12(3):261–76.
- Laplume AO, Petersen B, Pearce JM. Global value chains from a 3D printing perspective. *J Int Bus Stud*. 2016;47(5):595–609.
- Norman J, Madurawe RD, Moore CMV, Khan MA, Khairuzaman A. A new chapter in pharmaceutical manufacturing: 3D-printed drug products. *Adv Drug Deliv Rev*. 2017;108:39–50. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.001>.
- Trombetta R, Inzana JA, Schwarz EM, Kates SL, Awad HA. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. *Ann Biomed Eng*. 2017;45(1):23–44. <https://doi.org/10.1007/s10439-016-1678-3>.
- Skowryra J, Pietrzak K, Alhnan MA. Fabrication of extended-release patient-tailored prednisolone tablets via fused deposition modelling (FDM) 3D printing. *Eur J Pharm Sci*. 2015;68:11–7. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2014.11.009>.
- Gottnek M, Pintye-Hódi K, Regdon G Jr. Tracking of the behaviour of lidocaine base containing hydroxypropylcellulose free films with thermoanalytical method. *J Therm Anal Calorim*. 2015;120:201–8.
- Regdon G, Korteby Y Jr. Quantitative and qualitative use of thermal analysis for the investigation of the properties of granules during fluid bed melt granulation. *J Therm Anal Calorim*. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6848-5>.
- Ferencz A, Fehér D, Szabó G, Dankó T, Juhos K, Szentes P, Csukás D, Sándor J, Ender F, Fónagy L, Molnár K, Jedlovsky-Hajdú A, Zrínyi M, Wéber G. Abdominal hernia repair with poly (succinimide) and with its cysteamine crosslinked nanofiber hernia meshes. A preliminary experimental study. *Int J Biotechnol Res*. 2016;2:1–6.
- Hermesen JL, Burke TM, Seslar SP, Owens DS, Ripley BA, Mokadam NA, et al. Scan, plan, print, practice, perform: development and use of a patient-specific 3-dimensional printed model in adult cardiac surgery. *J Thorac Cardiovasc Surg*. 2016;153(1):132–40. <https://doi.org/10.1016/j.jtcvs.2016.08.007>.
- Mobbs RJ, Coughlan M, Thompson R, Sutterlin CE, Phan K. The utility of 3D printing for surgical planning and patient-specific implant design for complex spinal pathologies: case report. *J Neurosurg Spine*. 2017;26(4):513–8. <https://doi.org/10.3171/2016.9.spine16371>.
- Nyberg EL, Farris AL, Hung BP, Dias M, Garcia JR, Dorafshar AH, et al. 3D-printing technologies for craniofacial rehabilitation, reconstruction, and regeneration. *Ann Biomed Eng*. 2017;45(1):45–57. <https://doi.org/10.1007/s10439-016-1668-5>.
- Tetsworth K, Block S, Glatt V. Putting 3D modelling and 3D printing into practice: virtual surgery and preoperative planning to reconstruct complex post-traumatic skeletal deformities and defects. *SICOT J*. 2017;3:16. <https://doi.org/10.1051/sicotj/2016043>.
- Fitzpatrick AP, Mohammed MI, Collins PK, Gibson I. Design of a patient specific, 3D printed arm cast. In: The international conference on design and technology: DesTech conference proceedings; 2017. p. 135–42.
- David P, Jiri R, Daniel K, Pavel S, Tomas N. Pilot study of the wrist orthosis design process. *Rapid Prototyp J*. 2014;20(1):27–32. <https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2012-0027>.
- Lin H, Shi L, Wang D. A rapid and intelligent designing technique for patient-specific and 3D-printed orthopedic cast. *3D Print Med*. 2016;2(1):4. <https://doi.org/10.1186/s41205-016-0007-7>.
- Mavroidis C, Ranky RG, Sivak ML, Patrilli BL, DiPisa J, Caddle A, et al. Patient specific ankle-foot orthoses using rapid prototyping. *J Neuroeng Rehabil*. 2011;8(1):1. <https://doi.org/10.1186/1743-0003-8-1>.
- Szebenyi G, Czigány T, Magyar B, Karger-Kocsis J. 3D printing-assisted interphase engineering of polymer composites: concept and feasibility. *Express Polym Lett*. 2017;11(7):525–30. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.50>.
- Malik HH, Darwood ARJ, Shaanak S, Kulatilake P, El-Hilly AA, Mulki O, et al. Three-dimensional printing in surgery: a review of current surgical applications. *J Surg Res*. 2015;199(2):512–22. <https://doi.org/10.1016/j.jss.2015.06.051>.
- Leonardo C, Massimiliano F, Francesca DC, Franco P, Roberto S. Computer-aided design and manufacturing construction of a surgical template for craniofacial implant positioning to support a definitive nasal prosthesis. *Clin Oral Implants Res*. 2011;22(8):850–6. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2010.02066.x>.
- Murariu M, Paint Y, Murariu O, Raquez J-M, Bonnaud L, Dubois P. Current progress in the production of PLA–ZnO nanocomposites: beneficial effects of chain extender addition on key properties. *J Appl Polym Sci*. 2015. <https://doi.org/10.1002/app.42480>.
- Vasile C, Rapa M, Stefan M, Stan M, Macavei S, Darie-Nita RN, et al. New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. *Express Polym Lett*. 2017;11:531–44. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.51>.
- Scaffaro R, Sutura F, Mistretta MC, Botta L, La Mantia FP. Structure-properties relationships in melt reprocessed PLA/hydroxycalcite nanocomposites. *Express Polym Lett*. 2017;11(7):555–64. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.53>.
- Chrissafis K. Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Thermochim Acta*. 2010;511(1):163–7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.009>.
- Frone AN, Berlioz S, Chailan J-F, Panaitescu DM. Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. *Carbohydr Polym*. 2013;91(1):377–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.054>.
- Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Compos Sci Technol*. 2009;69(7):1187–92. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.022>.
- Chang Q, Long L, He W, Qin S, Yu J. Thermal degradation behavior of PLA composites containing bis DOPO phosphonates. *Thermochim Acta*. 2016;639:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.07.006>.
- Azwa ZN, Yousif BF. Physical and mechanical properties of bamboo fibre/polyester composites subjected to moisture and hygrothermal conditions. *Proc Inst Mech Eng L J Mater Des Appl*. 2017;1:1. <https://doi.org/10.1177/1464420717704221>.

30. Shen J, Caydamli Y, Gurarslan A, Li S, Tonelli AE. The glass transition temperatures of amorphous linear aliphatic polyesters. *Polymer*. 2017;124:235–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.054>.
31. Tsuji H. Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromol Biosci*. 2005;5(7):569–97. <https://doi.org/10.1002/mabi.200500062>.
32. Monnier X, Saiter A, Dargent E. Physical aging in PLA through standard DSC and fast scanning calorimetry investigations. *Thermochim Acta*. 2017;648:13–22. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.006>.
33. Silapasorn K, Sombatsompop K, Kositchaiyong A, Wimolmala E, Markpin T, Sombatsompop N. Effect of chemical structure of thermoplastics on antibacterial activity and physical diffusion of triclosan doped in vinyl thermoplastics and their composites with CaCO₃. *J Appl Polym Sci*. 2011;121(1):253–61. <https://doi.org/10.1002/app.33555>.
34. Wei W, Ma G-H, Hu G, Yu D, McLeish T, Su Z-G, et al. Preparation of hierarchical hollow CaCO₃ particles and the application as anticancer drug carrier. *J Am Chem Soc*. 2008;130(47):15808–10. <https://doi.org/10.1021/ja8039585>.
35. Jiang L, Zhang J, Wolcott MP. Comparison of polylactide/nanosized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer*. 2007;48(26):7632–44.
36. Kasuga T, Maeda H, Kato K, Nogami M, K-i H, Ueda M. Preparation of poly(lactic acid) composites containing calcium carbonate (vaterite). *Biomaterials*. 2003;24(19):3247–53. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00190-X).
37. Liang J-Z, Zhou L, Tang C-Y, Tsui C-P. Crystalline properties of poly(L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate. *Compos B Eng*. 2013;45(1):1646–50. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.086>.
38. Gu S-Y, Zou C-Y, Zhou K, Ren J. Structure-rheology responses of polylactide/calcium carbonate composites. *J Appl Polym Sci*. 2009;114(3):1648–55. <https://doi.org/10.1002/app.30768>.
39. Preston-Thomas H. The international temperature scale of 1990 (ITS-90). *Metrologia*. 1990;27(2):107.
40. Neches RY, Flynn KJ, Zaman L, Tung E, Pudlo N. On the intrinsic sterility of 3D printing. *Peer J*. 2016;4:e542v2. <https://doi.org/10.7287/peerj.preprints.542v2>.
41. Ádám B, Ádámné MA. Non-isotherm testing of PLA filament of 3D printing by DSC. *Gradus*. 2016;3:166–72 (in Hungarian).
42. Rankin TM, Giovinco NA, Cucher DJ, Watts G, Hurwitz B, Armstrong DG. Three-dimensional printing surgical instruments: are we there yet? *J Surg Res*. 2014;189(2):193–7. <https://doi.org/10.1016/j.jss.2014.02.020>.
43. Go J, Hart AJ. Fast desktop-scale extrusion additive manufacturing. *Addit Manuf*. 2017;18:276–84. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.016>.
44. Ibrahim AMS, Jose RR, Rabie AN, Gerstle TL, Lee BT, Lin SJ. Three-dimensional printing in developing countries. *Plast Reconstr Surg Glob Open*. 2015;3(7):e443. <https://doi.org/10.1097/GOX.0000000000000298>.
45. Müller P, Imre B, Bere J, Móczó J, Pukánszky B. Physical ageing and molecular mobility in PLA blends and composites. *J Therm Anal Calorim*. 2015;122:1423–33. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4831-6>.
46. Corcione CE, Scalera F, Gervaso F, Montagna F, Sannino A, Maffezzoli A. One-step solvent-free process for the fabrication of high loaded PLA/HA composite filament for 3D printing. *J Therm Anal Calorim*. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7155-5>.
47. Refaa Z, Boutaous M, Xin S, Siginer DA. Thermophysical analysis and modeling of the crystallization and melting behavior of PLA with talc. *J Thermal Anal Calorim*. 2017;1:1. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5961-1>.

PAPER • OPEN ACCESS

Novel PLA-CaCO₃ composites in additive manufacturing of upper limb casts and orthotics—A feasibility study

To cite this article: P Varga *et al* 2019 *Mater. Res. Express* **6** 045317

View the [article online](#) for updates and enhancements.



IOP | ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

Materials Research Express



PAPER

Novel PLA-CaCO₃ composites in additive manufacturing of upper limb casts and orthotics—A feasibility study

OPEN ACCESS

RECEIVED

8 December 2018

REVISED

9 January 2019

ACCEPTED FOR PUBLICATION

11 January 2019

PUBLISHED

28 January 2019

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



P Varga¹, D Lorinczy², L Toth³, A Pentek⁴, M Nyitrai^{2,5}  and P Maroti² 

¹ University of Pécs, Medical School, Department of Surgical Research and Techniques, H-7624 Pécs, Szigeti str. 12. Hungary

² University of Pécs, Medical School, Department of Biophysics, H-7624 Pécs, Szigeti str. 12. Hungary

³ University of Pécs, Medical School, Clinical Centre, Department of Neurosurgery, H-7623 Pécs, Rét str 2. Hungary

⁴ University of Pécs, Faculty of Engineering and Information Technology, Department of Technical Informatics, H-7624 Pécs, Boszorkány str. 2. Hungary

⁵ University of Pécs, Szentágotthai Research Center, H-7624 Pécs, Ifjúság str. 20. Hungary

E-mail: peter.maroti@aok.pte.hu

Keywords: material testing, mechanical properties, polymer composites, biocompatible polymers, scanning electron microscopy, CaCO₃

Abstract

Additive manufacturing technologies provide rapidly developing and promising solutions in many fields of healthcare. Traumatic upper limb injuries are among the most common conditions worldwide. In the case of a traumatic bone fractures it is crucial to provide immobilisation of the affected limb in the correct anatomical position to achieve the desirable healing process. Thus, splints and casts play an essential role in the healing and rehabilitation progress. 3D printing is a powerful tool in creating personalized biomedical devices, therefore, medical aids for the treatment of bone fractures are amongst the most promising fields of medical 3D printing. In medical care, the most extensively used area of additive manufacturing is Fused-Filament-Fabrication (FFF). In our study we have investigated two different unique PLA-CaCO₃ composites. To access the characteristics of the composites, dynamic and static mechanical stability tests were performed along with scanning electron microscopy for the structural analysis, and also manufactured splints with the help of 3D design and thermoforming methods. According to our results the new materials are potentially viable in clinical environment, but further laboratory and clinical investigations are necessary. Our aim is to continue the feasibility tests and establish the appropriate clinical trials.

1. Introduction

Additive manufacturing (AM) and three-dimensional (3D) visualization technologies are essential parts of innovative biomedical solutions [1, 2]. By using 3D printing we are able to manufacture customized external prosthetics [3, 4], create models for surgical applications e.g. operating guides [4, 5] or develop new methodologies and devices for orthotics. Traumatic upper limb injuries and other pathologies affecting the upper extremities are common medical conditions. In support of that, a study conducted in England and Wales showed that the most prevalent fractures are related to the upper limb (men: carpal bones, 26.2 cases per 10 000 person/years, women: radius and ulna 30.2 cases per 10 000 person/years) [6]. Another research highlighted that the incidence of forearm fractures are significantly higher in elderly people (men: 33.8 per 10 000 person/years, women 124.6 per 10 000 person/years) [7]. 3D printing, as a unique and innovative solution in personalized medicine, could be a great tool for the treatment of traumatic fractures, considering that different lower- and upper limb orthoses and casts can be manufactured with this approach [8–11].

In the course of fracture treatment, the primary goal is to fix the bones in the correct anatomical position along with minimization the pain of the patient. The choice of the treatment method depends on several factors and the decision should be based on patients' individual needs. Conservative treatment encompasses the closed reduction if required, followed by a period of immobilization with casting or splinting until the periosteal callus appears and the healing process accomplishes [12, 13].

Traditional casting involves the application of circumferential gypsum plaster onto the damaged limb [14]. This solution is rapid and relatively cost effective. While the gypsum plaster casts are widely used in medical therapy, recently several attempts have been made to modernize the technique; supplementary materials such as fiberglass and plastics have been used to improve the technical features of casts [15]. In the 21st century, one of the most important ways to amend existing methods is to personalise treatments based on individual needs.

3D printing is an influential tool for personalized medical treatment. According to a recent review, rapid prototyping (RP) is widely used in anatomical modelling to generate surgical instruments as well as producing implants and prostheses [5]. The desired object can be created by using computer-assisted design (CAD), either segmentation from radiological data or a precision scanner. Both methods support sufficient fitting, based on the patients' personal anatomy and specific pathology [4, 5].

In our research we aimed to test three different materials which could be potentially used for manufacturing casts, splints and orthoses, using FFF additive manufacturing technologies. Two of them are new and unique developments of Filamania Ltd (Hungary, 2310 Szigetszentmiklós, Fenyőfa utca 23/A). These composites were compared to neat, standard PLA polymers, suitable for 3D printing. The mechanical characteristics and features of PLA 3D printing is well known, thus this material served as a reference point in our work [16].

Composites containing Ca^{2+} salts (carbonates and phosphates) are well-described and have been widely used in biotechnology [17–20]. However, we have only limited information regarding 3D printed CaCO_3 composites. A previous study revealed the mechanical and thermal properties of CaCO_3 -PLA-nanocomposites and showed that both static and dynamic parameters decreased, compared to neat PLA [21]. Another publication indicated that lower concentrations of CaCO_3 can function as a plasticizer [17]. In our study we aim to describe the materials by their mechanical characteristics and structure. These investigations also served as feasibility tests for the 3D printing and thermoforming process of upper limb orthotics and casts. The results and conclusions may be beneficially used in clinical research in the near future.

2. Materials and methods

2.1. Materials and 3D printing

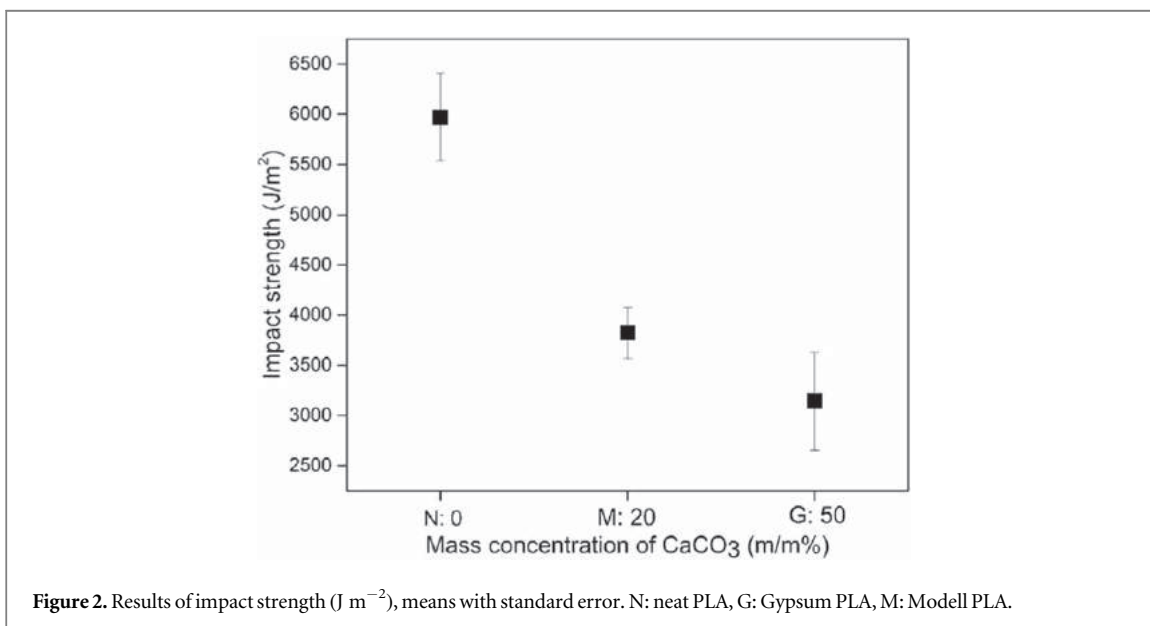
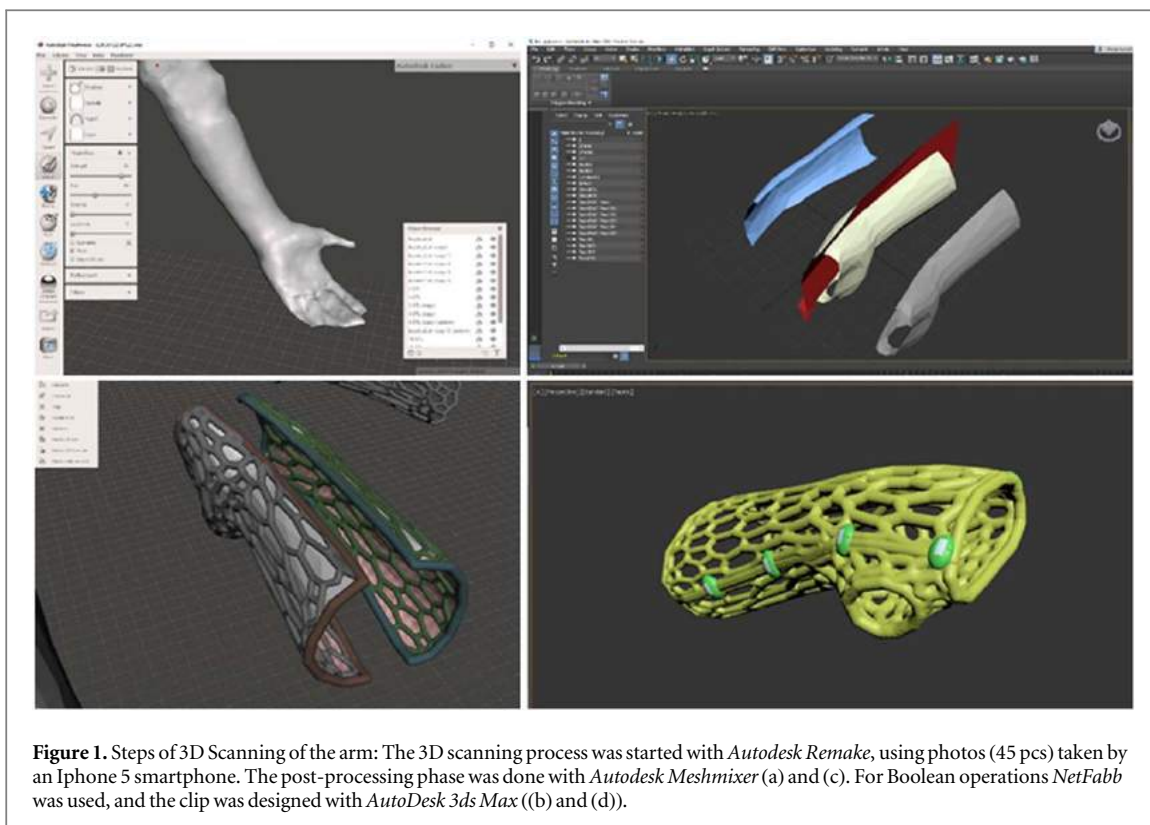
The experiment was started with the selection of the materials. We have chosen standard PLA (N) as a reference, and the two other materials were PLA composites, mixed with fine CaCO_3 powder (granule size: 1.5–3 μms). The 'PLA Modell' (M): contained 20 $\text{m m}^{-1}\%$ of CaCO_3 and 'PLA Gypsum' (G) 50 $\text{m m}^{-1}\%$ of CaCO_3 . Mixing ratios are given as percentage of CaCO_3 mass divided by the mass of the end product per unit. These materials are manufactured and provided by Filamania Ltd and for 3D Printing technology, we used FFF desktop printing (Craftunique Ltd—Craftbot 2 desktop 3D printer). The 'Z' resolution of printing was 200 micrometres and 2 outlying shells were used. The printing (nozzle) temperature was set to 215 °C in each cases, and the infill density was 100% in case of the test bars. The diameter of filament was 1.75 mm \pm 0.05 mm.

2.2. Mechanical tests and morphology

For the mechanical analysis, Charpy Impact test (ISO 179-1), 3-point-bending test (ASTM D 790—03), tensile strength test (ASTM D 638-03) were performed and also the Shore D hardness of the test bars (ASTM D 2240-03, print-bed side) were measured. All of the test bars were laid on the printing bed with the biggest surface facing downwards. Room temperature was 27.1 °C, relative humidity was: 48.8%. According to the standards, 5 pieces of test bars were produced for each test. The broken surface of test specimens was examined using scanning electron microscopy (SEM - JSM-6300, Jeol Japan), with 15x, 60x and 200x magnification, and we applied golden sheeting for the test bars. For the statistical analysis OriginPro 2016 software was used.

2.3. Feasibility test for thermoforming and 3D printing

We investigated the materials in terms of the possible production methods of casts and splints. First, thermoforming process was examined. The open source '.stl' model was downloaded from Thingiverse (by: 'rider12'). This pre-designed splint model has a flat, hexagonal based structure. For the three different types of materials the printing resolution was 200 micrometres constantly. The water temperature which we used for heating, was 75 °C, and the thickness of the models were 2 mms, infill density was set to 100%. Another common method, using CAD/CAM technologies was also tested (figure 1). A 27 years old healthy volunteer man's hand was modelled using different CAD/CAM softwares. The initial photos (45 pieces) were taken by an iPhone 5 smart phone, and the 3D model was created using AutoDesk ReMake. The Boolean-operations conducted with NetFabb, post-processing steps and design of clippers was performed by AutoDesk Meshmixer and 3ds Max. Slicing was carried out with Craftunique CraftWare, with 200 micrometres of 'Z' resolution. All of the mentioned software have an academic licence. The infill density was 40% in the latter case.

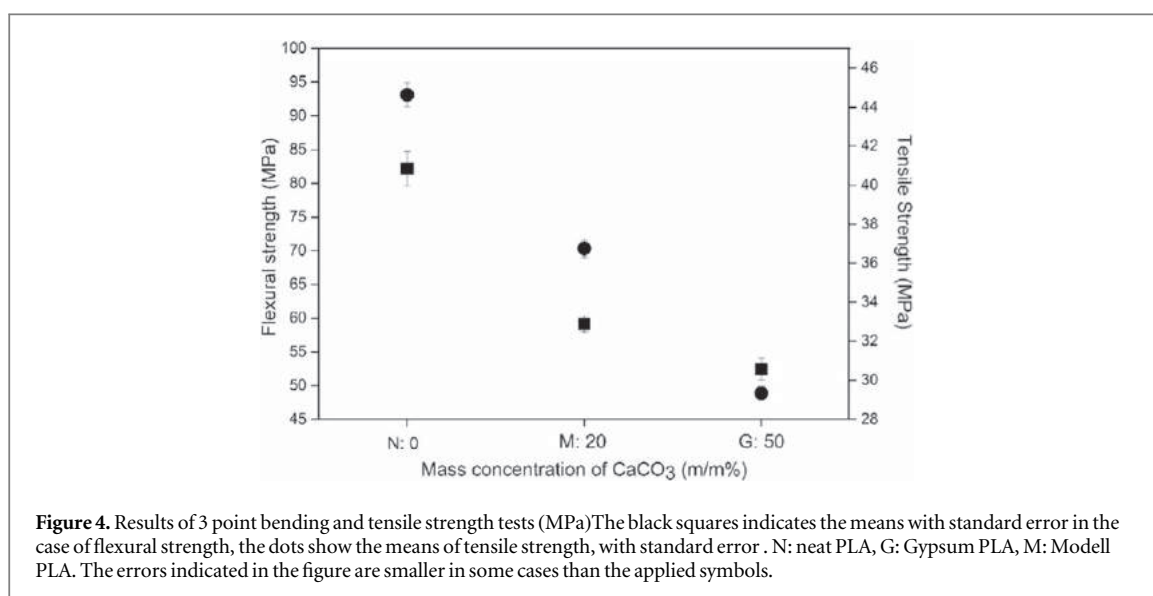
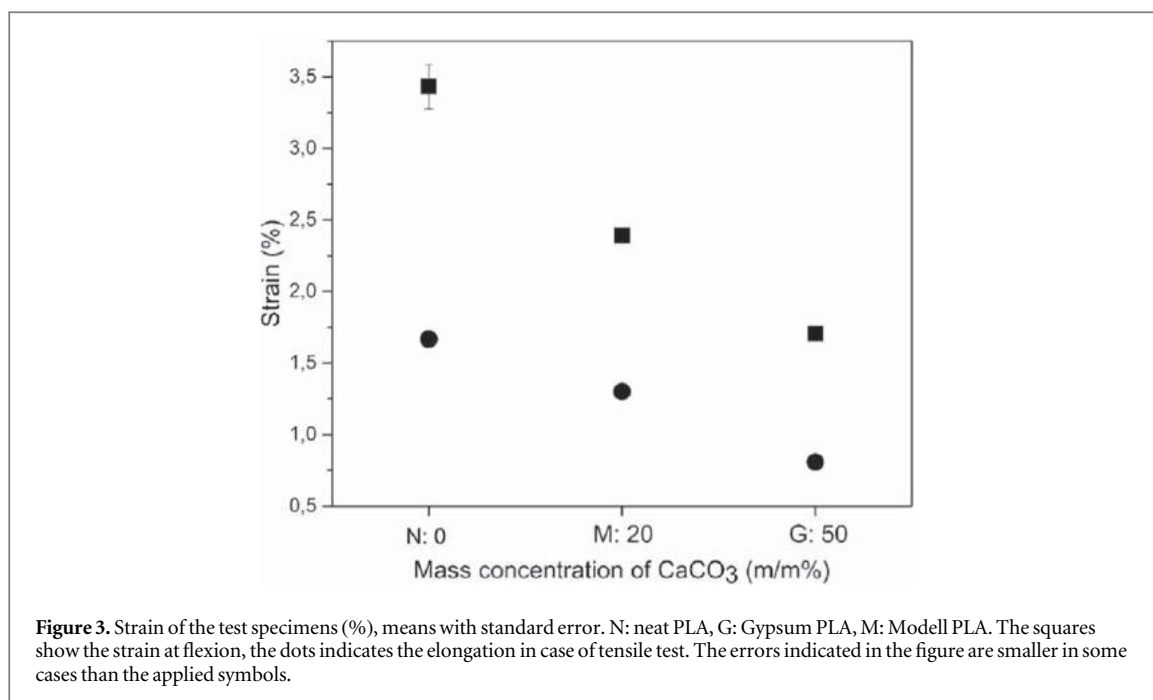


3. Results and discussion

3.1. Mechanical tests

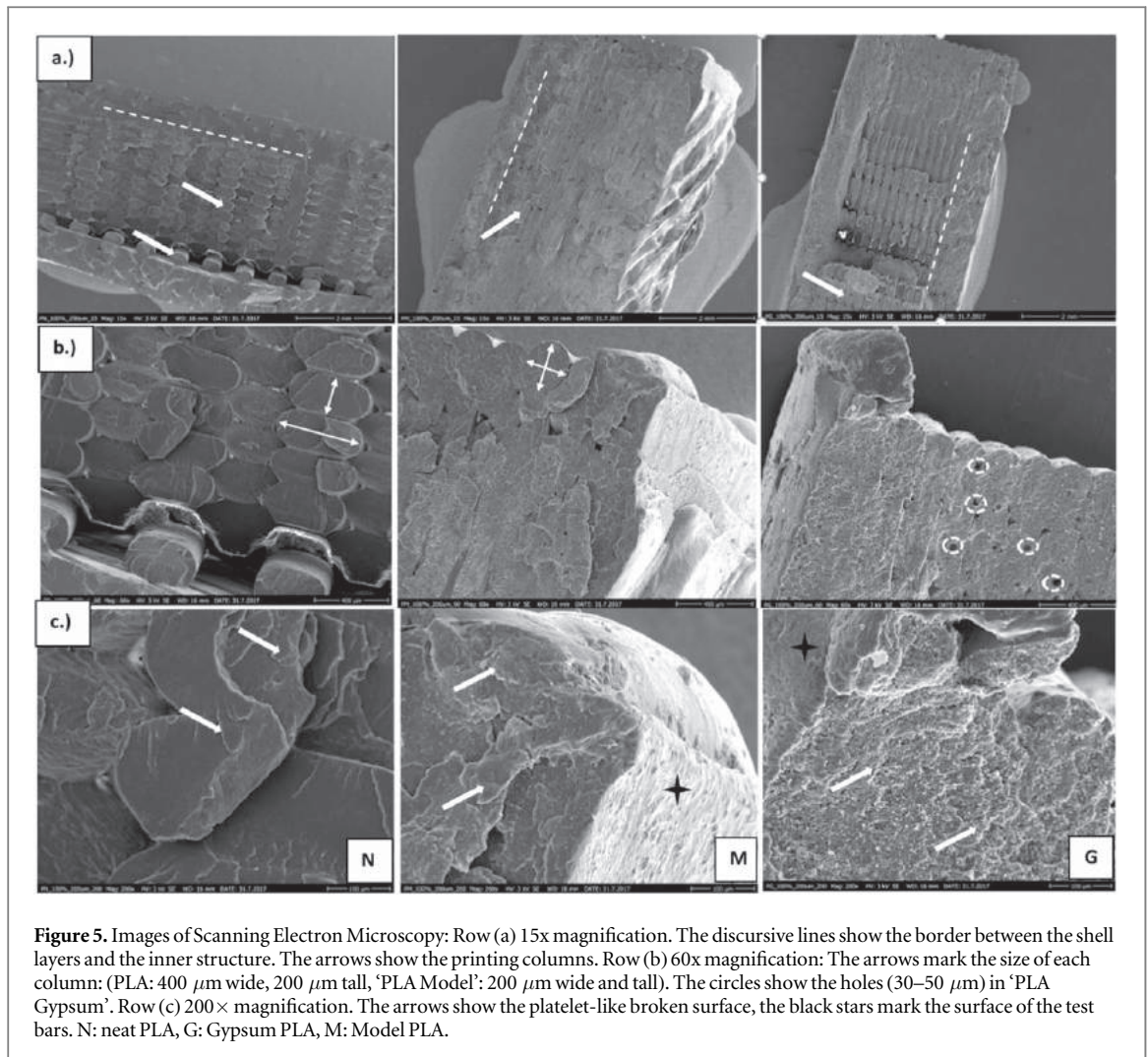
To characterise the mechanical properties of the investigated material we first carried out dynamic mechanical test experiments. The impact strength values obtained for the neat PLA and for the two investigated composites are presented in figure 2. For M:20 the impact strength was $3822 \pm 254 \text{ J m}^{-2}$, while for the G:50 it was $3142 \pm 488 \text{ J m}^{-2}$. Comparing (two-sample t-test, $p = 0.05$ significance level) these results with the value of $5971 \pm 973 \text{ J m}^{-2}$ measured for the neat PLA indicates that the resistance of the PLA to dynamic mechanical stress has decreased during the formation of composites. The effect was greater in the case of G:50 than for the M:20 (figure 2).

Then we investigated how strain is generated in the composites under mechanical stress. In these analysis the mechanical properties were evaluated by using 3-point bending test and tensile test. Furthermore, the values of



strain and elongation were also investigated. The results are presented in figure 3. The data showed that the behaviour of the materials under static loads correlated well with those observed in the dynamic tests. Both the strain and elongation data indicated that the composites have more rigid structures than neat PLA and they are also more resistant against deformations (figure 3)

To further describe the mechanical properties of the composites, the flexural strength and tensile strength values were characterized in each materials as well (figure 4). In the case of the 'PLA Model' the flexural strength was 59.2 ± 1.2 MPa, greater, than that observed for the 'PLA Gypsum' (52.5 ± 1.6 MPa). However, both 'PLA Model' and 'PLA Gypsum' showed less sturdy nature than the standard PLA (82.2 ± 5.7 MPa). The results obtained in the tensile tests correlated strongly with those of the bending tests (figure 4). During the measurement of the Shore D hardness values, the results were between 77.0 and 77.9, thus there were no significant differences between the specified materials. This finding was interesting, since fillers usually increase the Shore D hardness, but we can find exceptions in the literature - like in the case of glycerol plasticized DDGS (distillers dried grain solubles) and PLA blends [21]. In our case, we can not observe significant (two-sample t-test, $p = 0.05$ significance level) change in this parameter, which can be correlated with the granule size of the



powder. Also, the work of Kasuga and colleagues [18] showed that the increase in the concentration of CaCO_3 in the blend increases the overall porosity, especially from 40 wt/% which can avert the increase of the Shore D hardness value.

These experiments on the mechanical properties of the composites showed that with the increase of CaCO_3 concentration, the observed alterations were significantly larger. These effects are apparently much greater than those reported in previous studies from moulded test specimens [22, 23].

3.2. Morphology

To provide a structural framework for the understanding of the results of mechanical test we carried out scanning electron microscopic investigation on these materials. The images obtained in the experiments are shown in figure 5. These results indicated important differences in the deep structure of the tested materials. At 15x magnification the results showed that the pure PLA test bars are characterized by well-defined, column-like structures, compared to the composite materials, where the infill is more heterogeneous. In the case of PLA the outer shell is more differentiated from the inner structures. At 60x magnification the thickness of each column was measured. In the case of standard PLA the columns were 400 μm wide and 200 μm high (Z printing resolution), while the 'PLA Model' columns were more symmetrical, which is possibly explained by the modification of the rheological parameters. The 'PLA Gypsum' material had a hollow, heterogeneous structure, therefore the detection of the components was challenging and problematic. The diameters of the holes were in the range of 30–50 μm . The images obtained at 200x magnification showed that the characteristic, platelet-like broken surface appears in all of the materials. PLA has the smoothest, most structured form. In case of 'PLA Model' and 'PLA Gypsum' a porous infill was evident, and it was possible to identify the particles of CaCO_3 . The images also revealed that the surface of the two composites are not differentiated, the printing layers were not



Figure 6. (a) Thermoformed models of wrist splints. N: neat PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA. (b) 3D scanned models of wrist splints. N: neat PLA, G: Gypsum PLA, M: Modell PLA.

detectable. Considering all these observations we concluded that these scanning electron microscopic images give explanation for the mechanical behaviour of the composites.

3.3. Thermoformed and 3D scanned models—price and time

It is well known that PLA, as a thermoplastic polymer, can be thermoformed in water above 70 °C, however, it has its certain limitations. The two new materials are considerably simpler to form, and due to their observed rigid structure, they preserve the desired, anatomically accurate fitting position as shown on figures 6(a) and (b). In case of the 3D scanned version the overall production time was reasonably higher (2 h versus 19 h respectively) and the models cost more (average price per piece was 1.3 EUR versus 4.4 EUR respectively), but the fitting was found to be more precise (table 1). Furthermore, the volunteer stated that the resistance against the small movements were higher in case of using 3D scanning, he felt it more stable, which is a key element in case of upper limb bone fractures and other pathologies. The material costs for a conventional plaster casts varies around 1–2.5 Euros, depending on the size and the manufacturer. According to these results, we can conclude that, the AM (additive manufacturing) technology is still more expensive than classical methods, but the costs are getting closer and the differences are declining as a result of the development of new materials and 3D printers.

Table 1. Costs and overall time of production of the splints.

Material and method	Dry mass [g]	Price/kg [EUR]*	Price of model [EUR]*	Time of construction
Pure PLA – T	29.34	26	0.76	2 h for printing
PLA_Gypsum - T	31.04	50.5	1.57	
PLA_Modell - T	32.01	45	1.44	
Pure PLA – 3D	111.16	26	2.89	3 h for design, 16 h for printing
PLA_Gypsum – 3D	111.16	50.50	5.61	
PLA_Modell – 3D	102.25	45	4.60	

*EUR/HUF: 321.86 2018. 07. 30
T-thermoforming, 3D – 3D scanning

4. Conclusions

According to previous studies the 3D printing process of upper limb orthotics and casts are rapidly advancing [2, 3, 8]. New methods and materials can hasten the speed of technology and increase the effectivity of the process. Nevertheless, while there are previous data regarding the mechanical properties of PLA-CaCO₃ composites [16–19], we have only limited information regarding the properties of these materials after they were 3D printed. In this work we concluded that, the examined composites are suitable for manufacturing 3D printed casts and orthoses. These materials do not absorb significant amount of water, has a lightweight structure and has the advantage of rigidity, which potentially improves the stability of the broken upper limb during the rehabilitation phase. Also, from the perspective of the patients it is more comfortable, since it could be worn under clothing, it is water resistant and the user can be more independent in case of performing activities of the daily life.

With the addition of CaCO₃, the dynamic and static parameters of the composite were altered significantly (figures(2)–(4)); they became more rigid and brittle. The observed modifications of the mechanical properties are even more interesting when compared to the results of previous works [23, 24] and they also differ from the results of the work published by Kasuga and colleagues [18]. These cited studies investigated the mechanical properties of the composites without printing them in 3D, and thus the differences are most likely related to the application of the 3D printing technology in our work. The electron microscopy images showed that 3D printing resulted in the appearance of layered structures in PLA and also in the composites. Also, it is important to mention that the particles in the ‘PLA Model’ and ‘PLA Gypsum’ were bigger sized in our case. The microscopy images showed that the structure of the composites become more heterogeneous and porous, with the enhanced concentration of CaCO₃, which helps us to understand the mechanical behaviour of these new materials.

We have also revealed that the thermoforming process are considerably easier with the composites containing CaCO₃. All of the materials are easily produced and printed with desktop machines. It appears that the ‘PLA Gypsum’ and ‘PLA Model’ can be potential substitutes for traditional materials. The limitations for this replacement are the higher prices and slower printing speed compared with other 3D printing technologies, however, there are promising results, which aim to haste the FFF technology significantly [25]. The time needed for the two different production cycle (2 and 19 h, respectively) seems to be the biggest hurdle at the moment for routine clinical translation, besides the availability of the trained 3D printing specialists in the healthcare system.

As it is unambiguous, in the everyday trauma care waiting 19 h for a cast to be ready is not an option. Using a temporary cast can be a current solution until 3D printing times decrease to an acceptable range, which is anticipated considering the fast paced development of 3D printing technologies—like Fast-FFF [25] - and 3D scanning methods. In our pilot examinations, we involved a healthy volunteer whose arm could be easily scanned without traumatic diversions. In case of a traumatic patient the opposite arm can be the template for mirrored use for scanning. In the stage of the clinical trial, it will be crucial to specify the inclusion criteria deliberately, thus this device is inadequate if the fracture is presented with severely traumatized and distorted limbs, unless the fracture is treated with closed reduction and the limbs could be immobilized in the correct anatomical position.

The static tests and Shore D measurements indicate that the materials can be also used for medical modelling (for example: bone models for IO—intraosseous cannulation - trainers, teeth models for skills training, and individualized training of bone synthesis procedures). Our recent study—analysing the thermal behaviour of these materials - have shown that these materials are suitable for disinfection procedures also, which is an important feature in clinical applications [26]. For long-term results, clinical, patient-related studies have to be carried out in the near future, along with detailed market research, focusing on IP (intellectual property) relations also.

Acknowledgments

This research was supported by a grant from the National Research, Development and Innovation Office and the European Union (GINOP 2.3.2-15-2016-00022). The present scientific contribution is dedicated to the 650th anniversary of the foundation of the University of Pécs, Hungary.

ORCID iDs

M Nyitrai  <https://orcid.org/0000-0002-6229-4337>

P Maroti  <https://orcid.org/0000-0001-7538-0675>

References

- [1] Gross B C, Erkal J L, Lockwood S Y, Chen C and Spence D M 2014 Evaluation of 3d printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences *Anal. Chem.* **86** 3240–53
- [2] Ventola C L 2014 Medical applications for 3d printing: current and projected uses *Pharmacy and Therapeutics* **39** 704–11 <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4189697/>
- [3] Gretsck K F, Lather H D, Peddada K V, Deeken C R, Wall L B and Goldfarb C A 2015 Development of novel 3d-printed robotic prosthetic for transradial amputees *Prosthet. Orthot. Int.* **40** 400–3
- [4] Maróti P, Varga P, Ábrahám H, Falk G, Zsebe T, Meiszterics Z, Manó S, Csernátóny Z, Rendeki S and Nyitrai M 2018 Printing orientation defines anisotropic mechanical properties in additive manufacturing of upper limb prosthetics *Mater. Res. Express* **4** 035403
- [5] Jacobs S, Grunert R, Mohr F W and Falk V 2008 3d-imaging of cardiac structures using 3d heart models for planning in heart surgery: a preliminary study *Interactive CardioVascular and Thoracic Surgery* **7** 6–9
- [6] Malik H H, Darwood A R J, Shaunak S, Kulatilake P, El-Hilly A A, Mulki O and Baskaradas A 2015 Three-dimensional printing in surgery: a review of current surgical applications *Journal of Surgical Research* **199** 512–22
- [7] van Staa T P, Dennison E M, Leufkens H G M and Cooper C 2001 Epidemiology of fractures in england and wales *Bone* **29** 517–22
- [8] Nguyen T V, Center J R, Sambrook P N and Eisman J A 2001 Risk factors for proximal humerus, forearm, and wrist fractures in elderly men and women the dubbo osteoporosis epidemiology study *American Journal of Epidemiology* **153** 587–95
- [9] David P, Jiri R, Daniel K, Pavel S and Tomas N 2014 Pilot study of the wrist orthosis design process *Rapid Prototyping Journal* **20** 27–32
- [10] Le C H, Toshev Y E, Stefanova L P, Tosheva E Y, Zlatov N B and Dimov S 2005 Reverse engineering and rapid prototyping for new orthotic devices *Intelligent Production Machine and System - The 1st Virtual International Conference on Intelligent Production Machines and Systems* pp 567–72
- [11] Mavroidis C et al Patient specific ankle-foot orthoses using rapid prototyping *Journal of Neuro Engineering and Rehabilitation* **8** 1–1 2011
- [12] Lin H, Shi L and Wang D 2016 A rapid and intelligent designing technique for patient-specific and 3d-printed orthopedic cast *3D Printing in Medicine* **2** 4
- [13] Buckley R and Page J L 2018 *General Principles of Fracture Care Workup* Medscape <https://emedicine.medscape.com/article/1270717-workup>
- [14] Kraus R and Wessel L 2010 The treatment of upper limb fractures in children and adolescents *Deutsches Ärzteblatt International* **107** 903–10
- [15] Young M C F and Haddad M F 2007 Principles of plaster application *Br. J. Hosp. Med.* **68** M13–4
- [16] Fred C T B and Nelson R T 2014 *A Manual of Orthopaedic Terminology* (Amsterdam: Elsevier) pp 4969780323221580
- [17] Tymrak B M, Kreiger M and Pearce J M 2014 Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-d printers under realistic environmental conditions *Mater. Des.* **58** 242–6
- [18] Kasuga T, Maeda H, Kato K, Nogami M, Hata K-I and Ueda M 2003 Preparation of poly(lactic acid) composites containing calcium carbonate (vaterite) *Biomaterials* **24** 3247–53
- [19] Miguel C, Claus M, Andrea E, Uwe G, Jürgen G, Inês P, Jörg T and Elke V 2014 Direct 3d powder printing of biphasic calcium phosphate scaffolds for substitution of complex bone defects *Biofabrication* **6** 015006
- [20] Nekhamanurak B, Patanathabutr P and Hongsriphan N 2014 The influence of micro-/nano-CaCO₃ on thermal stability and melt rheology behavior of poly(lactic acid) *Energy Procedia* **56** 118–28
- [21] Clarizio S C and Tataru R A 2012 Tensile strength, elongation, hardness and tensile and flexural moduli of PLA filled glycerol-plasticized DDGS *Journal of Polymers and The Environment* **20** 638
- [22] Kumar V, Dev A and Gupta A P 2014 Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites *Composites Part B: Engineering* **56** 184–8
- [23] Nekhamanurak B, Patanathabutr P and Hongsriphan N 2012 Thermal-mechanical property and fracture behaviour of plasticized pla-CaCO₃ nanocomposite *Plast. Rubber Compos.* **41** 175–9
- [24] Liang J-Z, Duan D-R, Tang C-Y, Tsui C-P and Chen D-Z 2013 Tensile properties of plla/pcl composites filled with nanometer calcium carbonate *Polym. Test.* **32** 617–21
- [25] Go J and Hart A J 2017 Fast desktop-scale extrusion additive manufacturing *Additive Manufacturing* **18** 276–84
- [26] Maróti P, Varga P, Ferencz A, Ujfalusi Z, Nyitrai M and Lőrinczy D 2018 Testing of innovative materials for medical additive manufacturing by dta *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7839-x>)