

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНОЙ МАКРОПОРИСТОЙ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ БИОКЕРАМИКИ С ЗАДАННОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

© 2023 г. П. В. Евдокимов<sup>1, 2, \*</sup>, С. А. Тихонова<sup>1</sup>, В. И. Путляев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 11.09.2023 г.

Принята к публикации 11.09.2023 г.

В работе изучены механические характеристики градиентных макропористых керамических материалов на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , полученных методом стереолитографической 3D-печати. Показаны возможности использования фотоотверждаемых эмульсий для получения керамических материалов пористостью более 80%, а также возможность регулирования распределения пор по размерам. Получены градиентные керамические материалы с заданным размером пор с использованием трехмерной печати фотоотверждаемых эмульсий на основе трикальциевого фосфата. Описано влияние содержания эмульгатора на средний размер пор в керамическом каркасе заданной архитектуры. Изучено влияние пористости, среднего размера пор и архитектуры трехмерной конструкции на прочностные характеристики макропористых керамических материалов.

**Ключевые слова:** биокерамика, регенерация костной ткани, фосфаты кальция, макропористость, 3D-печать, механические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23090051, EDN: XOZYC

### ВВЕДЕНИЕ

В отличие от многих других тканей костная ткань обладает способностью к самовосстановлению и регенерации при дефектах размерами менее 10 мм [1]. Однако в случае более крупных повреждений необходимы вмешательство в процесс восстановления и замещение поврежденного участка кости имплантатом [2]. При этом с точки зрения регенеративного подхода материал при помещении его на место утраченного или поврежденного участка кости должен постепенно резорбироваться и замещаться естественной тканью [3].

Керамические материалы на основе трикальциевого фосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  считаются одними из наиболее перспективных в рамках регенеративного подхода, т.к. обладают химическим подобием с неорганической составляющей костной ткани, показывают хорошую биоактивность и демонстрируют удовлетворительную скорость биодеградации в организме для определенных клинических случаев [4–6].

Остеокондуктивность имплантируемого материала зависит от архитектуры его каркаса. Так, для обеспечения остеокондуктивных свойств, а именно, для доставки питательных веществ, адгезии и пролиферации костных клеток, прораста-

ния самой костной ткани, а также кровеносных сосудов и нервных волокон в имплантат, материал должен обладать системой взаимосвязанных пор [7]. Помимо этого, материал должен обладать способностью стимулировать дифференцировку клеток из не костных (например, мезенхимных стволовых клеток) в остеобразующие [8]. На дифференцировку клеток в нужном направлении также значительное влияние оказывают размер пор, размер зерна и топология поверхности [9].

Считается, что пористость более 60% является достаточной для обеспечения остеокондуктивных свойств [10], при этом увеличение пористости и связности пор позитивно влияет на остеогенез с точки зрения ускорения процессов растворения материала имплантата и роста новообразующейся кости. Оптимальными для успешного прорастания естественной костной ткани считаются макропоры с размерами в диапазоне 300–500 мкм [11], однако все больше исследований демонстрируют, что градиентные пористые материалы (сочетающие в себе поры разного размера) более перспективны, т.к. обеспечивают более высокие остеоиндуктивные свойства (стимулируют дифференцировку клеток в остеогенном направлении), а также за счет шероховатости поверхности улучшают адгезию и

пролиферацию клеток [6, 12, 13]; помимо этого, они обладают более высокой площадью поверхности (что напрямую влияет на скорости резорбции и остеогенеза) [14]. Таким образом, современные костные имплантаты для персонализированной регенеративной медицины с высокими остеокондуктивными и остеоиндуктивными свойствами должны обладать сложным иерархическим мультимодальным поровым пространством с порами как минимум трех размеров: 500–1000 мкм (I мода); 50–400 мкм (II мода); 1–10 мкм (III мода).

Стоит отметить, что высокая пористость вызывает снижение механических свойств материала. Следовательно, архитектура каркасов должна быть подобрана таким образом, чтобы удовлетворить как механические, так и биологические требования. Традиционные методы получения пористых керамических материалов (вспенивание суспензий, химическое порообразование, метод выгорающих добавок, эмульгирование, сублимационная сушка, электроспиннинг и др.) не позволяют контролировать архитектуру порового пространства, а также не дают возможности создавать персонализированные имплантаты [7, 15]. При этом использование данных методов позволяет получать довольно высокие показатели пористости, а некоторые из них (например, метод выгорающих добавок) предоставляют возможность контролировать размер пор в достаточно узких диапазонах [16]. Механические свойства кальцийфосфатной керамики, полученной таким образом, как правило, не высоки, но сопоставимы с прочностью губчатой (трабекулярной) костной ткани.

В отличие от упомянутых методов 3D-печать позволяет контролировать архитектуру каркасов с достаточно крупными порами (не менее 200 мкм), а также гарантирует воспроизводимость структуры и свойств получаемых материалов [17, 18]. Для получения керамики часто используют методы аддитивных технологий, основанные на спекании и сплавлении [2], однако в случае кальцийфосфатной керамики наиболее простым и точным является метод стереолитографии. Данный метод позволяет не только контролировать архитектуру, но и задавать необходимый химический состав керамического каркаса материала [18–21].

Комбинация вышеперечисленных методов аддитивных технологий с традиционными методами получения пористой керамики дает возможность создавать материалы с новыми характеристиками, в т.ч. с иерархической (градиентной) пористостью. Например, в работе [22] показана возможность получения керамики с бимодальной пористостью (крупные поры размерами около 1 мм и мелкие поры на уровне десятков мкм) из пен и эмульсий, содержащих оксид алюминия, с использованием метода робокастинга. При высокой пористости (на уровне 90%) прочность на сжатие таких

материалов составляла порядка 10 МПа. Также метод робокастинга можно сочетать с методом выгорающих добавок, например гранул полиметилметакрилата. Так, в [23] показано, что данный способ позволяет создавать каркасы с иерархической пористостью в диапазоне размеров от 100 нм до миллиметра с высокой пористостью (более 85%) и прочностью на уровне 3 МПа. А авторы [24, 25] продемонстрировали возможность получения иерархической пористой керамики со сложной геометрией и управляемыми морфологией и размерами пор менее 5 мкм с помощью стереолитографической печати с использованием эмульсий Пикеринга. Также градиентную пористость позволяет получать стереолитографическая 3D-печать с применением эффекта разделения фаз в процессе фотополимеризации [26].

Несмотря на довольно большое количество статей, посвященных способам получения пористой керамики путем комбинации 3D-печати с другими методами, работы, связанные с высокопористыми керамическими материалами с порами II моды более 50 мкм, отсутствуют.

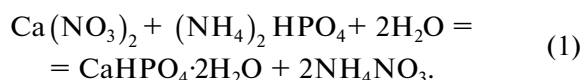
Целью настоящей работы стали разработка метода получения градиентных макропористых керамических материалов на основе трикальцийевого фосфата с заданными архитектурой и долей пор с использованием фотоотверждаемых эмульсий и метода стереолитографической трехмерной печати, а также изучение их механических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

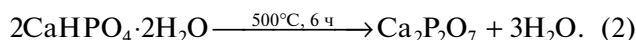
Для получения фотоотверждаемых эмульсий использовались следующие реактивы: ТКФ, полиэтиленгликоль диакрилат (ПЭГДА-700) молекулярной массы 700 Да (Sigma Aldrich, Германия), дистиллированная вода, парафиновое масло (Sigma Aldrich, Германия), полиакриловая кислота (Sigma Aldrich, Германия), эмульгатор – полиэтоксилорированное касторовое масло (PECO, Sigma Aldrich, Германия), фотоинициатор – дифенил(2,4,6-триметилбензоил) фосфин оксид (Sigma Aldrich, Германия).

ТКФ синтезировали твердофазным методом из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (99.0%, Sigma Aldrich, Германия) и пирофосфата кальция (ПФК)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . ПФК синтезировали путем термического разложения моногидрата монокальциевого фосфата (брушита)  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

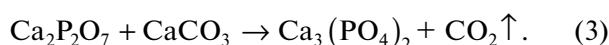
Брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осаждали сливанием растворов солей  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.0%, Sigma Aldrich, Германия) и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (99.0%, Fluka Analytical, Германия) с эквимолярным содержанием с последующим перемешиванием в течение 15 мин



Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, высушивали и подвергали термической обработке при 500°C. В процессе термической обработки проходила постепенная дегидратация брусита, которую можно выразить в виде реакции



ПФК  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  в мольном соотношении 1 : 1 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин, соотношение мелющие тела : порошок : ацетон = 5 : 1 : 1 по массе. После помола полученные смеси высушивали на воздухе, затем подвергали термической обработке при 900°C в течение 6 ч. В процессе термообработки протекала следующая реакция:



Для приготовления фотоотверждаемых эмульсий необходимое количество эмульгатора растворяли в дистиллированной воде и смешивали с равным количеством раствора ПЭГДА с фотоинициатором, после чего добавляли в смесь различное количество порошка ТКФ. Затем добавляли парафиновое масло (50 об. %) и перемешивали на лабораторном планетарном миксере SpeedMixer DAC 150 (Германия).

Рентгенографические исследования порошков проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (средняя длина волны 1.54183 Å).

Микроструктуру композитов изучали на растровых электронных микроскопах (РЭМ) с автоэмиссионными источниками: Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия) и NVision 40 (Carl Zeiss, Германия).

ТГ и ДТА композитов проводили на воздухе с использованием синхронных термоанализаторов с вертикальной загрузкой образцов – STA 449 F3 Jupiter и STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия).

Испытания на сжатие керамики проводили на испытательной электромеханической машине РЭМ-1-А (“Метротест”, Россия) со скоростью 1 мм/мин из расчета 5 образцов на точку. В результате была определена прочность на сжатие для каждой серии образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимального содержания порошка ТКФ в исследуемых дисперсных средах были выбраны следующие объемные доли ТКФ: 20, 30 и 40 об. % относительно водной части эмульсии (все компоненты эмульсии за исключением парафинового масла) при 0.05 мас. % эмульгатора. Использование 40 об. % ТКФ не позволило получить эмульсию даже при увеличении со-

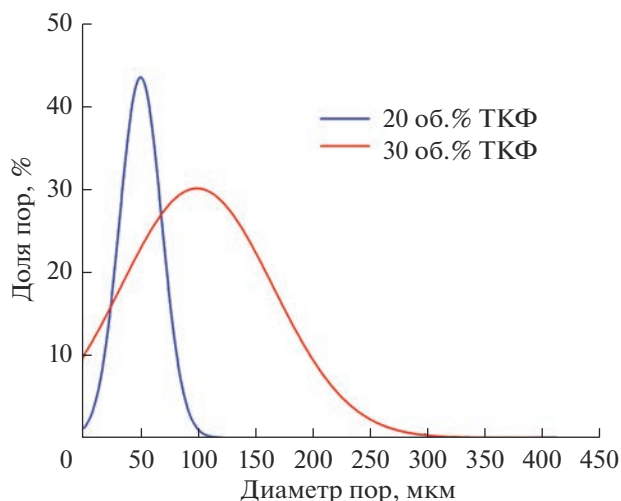


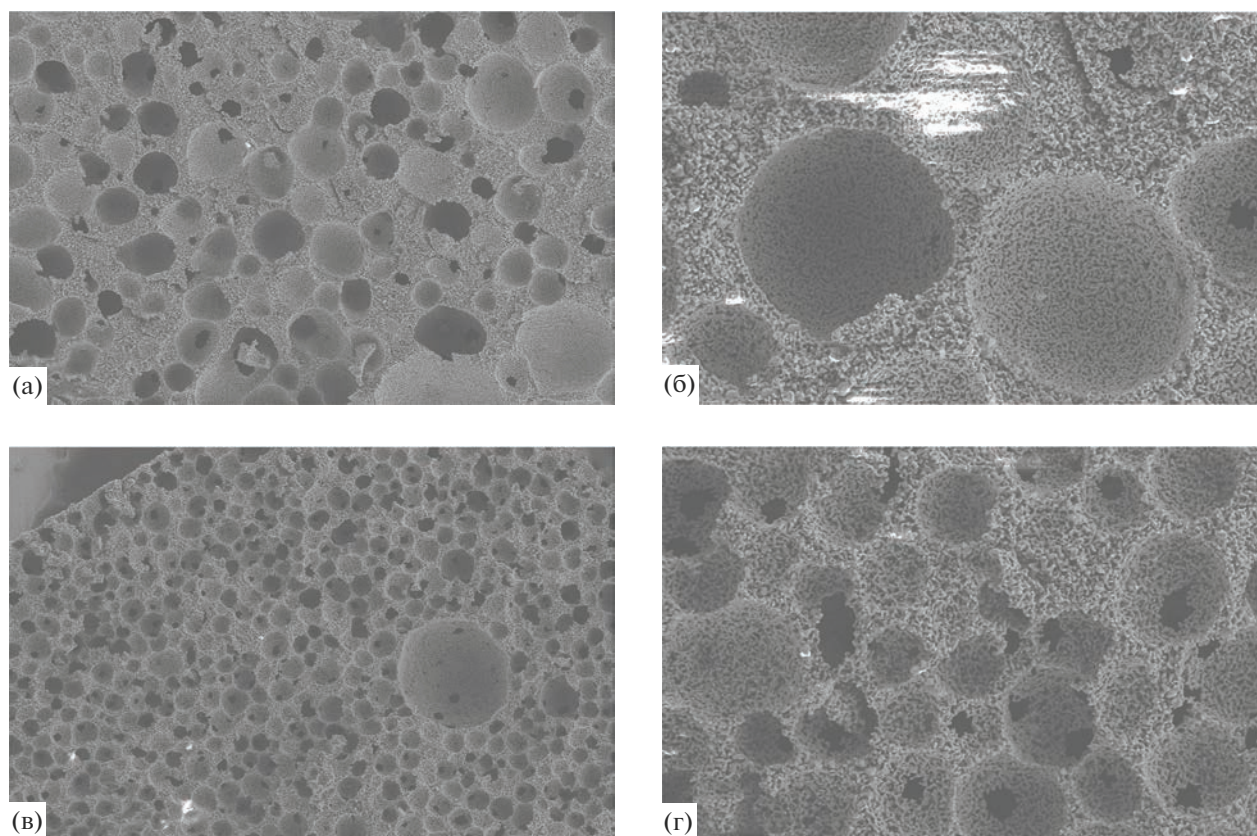
Рис. 1. Распределение пор по размерам в керамических материалах, полученных из эмульсий с различным содержанием ТКФ.

держания эмульгатора до 1 мас. %, что, вероятно, связано с высокой вязкостью дисперсной среды с данным содержанием порошка ТКФ. Использование 20 об. % порошка понижает вязкость дисперсной системы до 1 Па с при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ , при этом вязкость дисперсионной среды не превышает 0.1 Па с при такой же скорости сдвига.

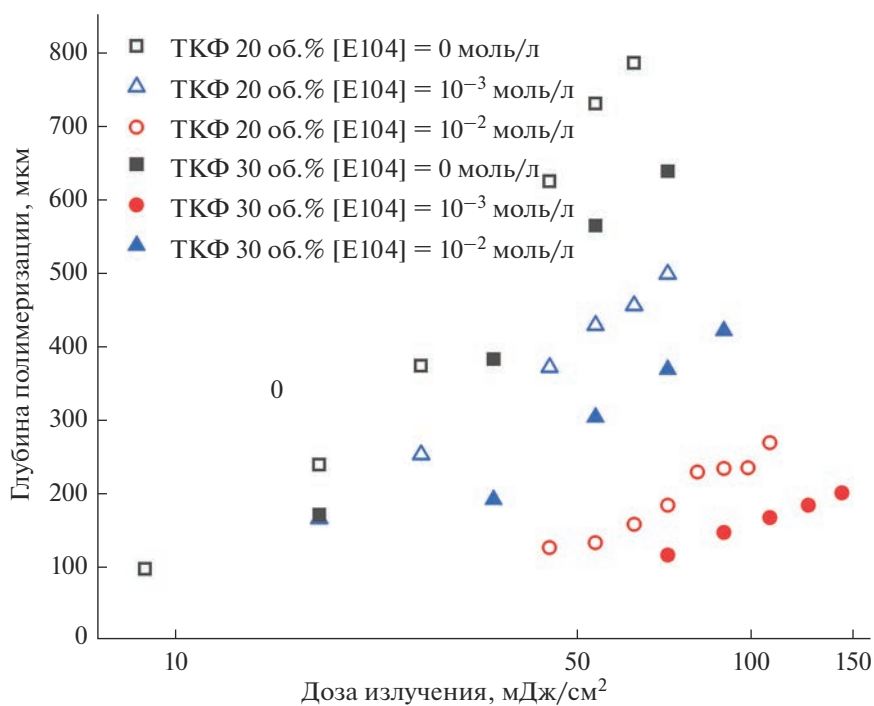
Уменьшение содержания частиц ТКФ в дисперсионной системе не только понижает средний размер пор в керамических материалах, но также делает это распределение более узким (рис. 1). В то же время утоньшаются стенки керамического каркаса (рис. 2) и увеличивается количество соприкасающихся между собой пор. Также увеличиваются размер и количество пор  $< 5 \text{ мкм}$  (“керамическая пористость”), в т.ч. из-за неполного спекания керамики и большой объемной доли гидрогеля в получаемом композите масло/гидрогель/ТКФ.

При использовании меньшего количества порошка ТКФ фоточувствительность эмульсий повышается за счет уменьшения центров рассеяния УФ-излучения (рис. 3), из-за этого же происходит увеличение критической энергии полимеризации (табл. 1). Для дальнейшей успешной трехмерной печати необходимо использовать краситель для повышения разрешения и уменьшения “паразитной” латеральной засветки. Для снижения фотоувствительности эмульсии использовали водорастворимый пищевой краситель E104. На рис. 3 представлена зависимость глубины полимеризации от дозы излучения для эмульсий с различным содержанием ТКФ и красителя E104.

На основании полученных данных были подобраны условия для стереолитографической печати выбранной эмульсии и напечатаны трехмерные композитные объекты со структурой “гироид”.



**Рис. 2.** РЭМ-снимки керамических материалов, полученных из эмульсий, содержащих 30 (а, б) и 20 (в, г) об. % ТКФ, содержание эмульгатора 0.05 мас. %;  $\times 50$  (а, в),  $200$  (б, г).



**Рис. 3.** Зависимости глубины полимеризации от дозы излучения для эмульсий с 20 и 30 об. % ТКФ и различной концентрацией красителя E104.



**Таблица 1.** Фоточувствительность ( $D_p$ ) и критическая энергия полимеризации ( $E_c$ ) для эмульсий с 20 и 30 об. % ТКФ и различной концентрацией пищевого красителя Е104

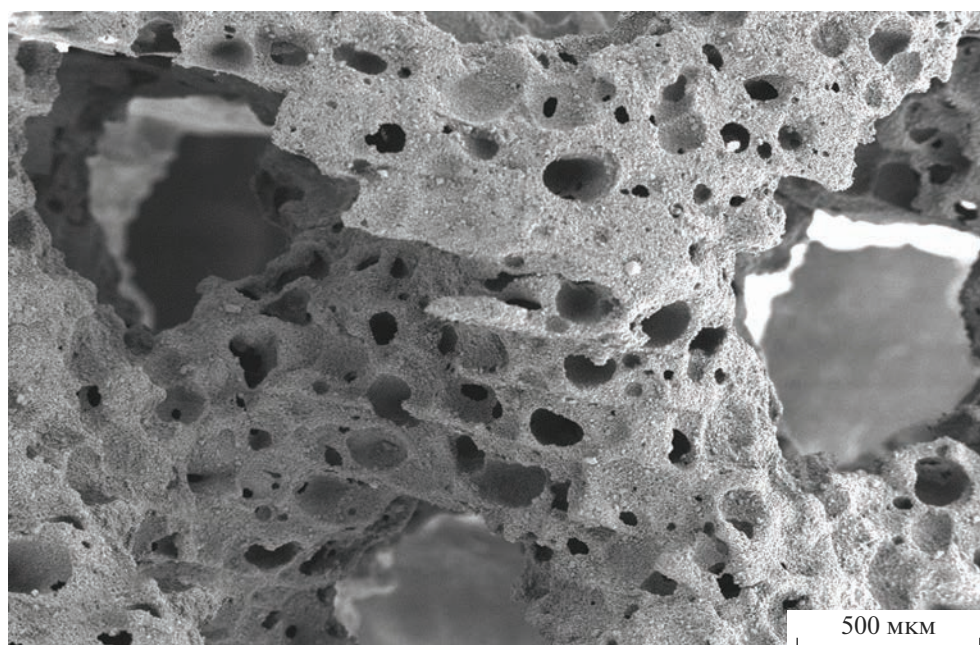
ТКФ, об. %	Е104, моль/л	$E_c$ , мДж/см <sup>2</sup>	$D_p$ , мкм
20	0	8.10	368
	$10^{-3}$	9.28	241
	$10^{-2}$	23.26	170
30	0	11.04	346
	$10^{-3}$	19.52	243
	$10^{-2}$	27.11	120

Полученный композитный материал был подвергнут температурной обработке для удаления органической матрицы из композита и в дальнейшем обожжен при 1200°C для получения керамического материала с относительной плотностью ~87% с несколькими модами пор (рис. 4): I – поры диаметром 750 мкм, заданные на стадии компьютерного моделирования; II – поры, полученные с помощью эмульсии (~100 мкм); III – поры со средним размером 1–2 мкм, образовавшиеся за счет неполного спекания керамического каркаса.

Полученные в ходе данной работы ультрапористые керамические структуры демонстрируют высокие (для керамических материалов на основе ТКФ) значения удельной прочности на сжатие при низких относительных плотностях. Использование фоточувствительной эмульсии для трех-

мерной стереолитографической печати позволяет внести вторую моду пор в керамический каркас с объемной долей порядка 40–50%.

Таким образом, данный метод позволяет получать керамические структуры на основе ТКФ с заданной архитектурой с низкой плотностью до 0.4 г/см<sup>3</sup> и общей пористостью до 87% и сохранением механической прочности. Так, были получены образцы материалов со значениями прочности на сжатие 0.63 МПа при 87% пористости, что соответствует прочности губчатой костной ткани; при этом у полученных образцов присутствует направленная архитектура с повышенной по сравнению с губчатой костной тканью проницаемостью. Также стоит отметить, что данных значений прочности достаточно для использования и манипули-

**Рис. 4.** РЭМ-изображение керамического материала со структурой “Гироид”, полученного из эмульсии, содержащей 0.05 мас. % эмульгатора.

рования при проведении операций для восстановления поврежденных костной ткани.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены механические характеристики градиентных макропористых керамических материалов на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , полученных методом стереолитографической 3D-печати. Показаны возможности использования фотоотверждаемых эмульсий для получения керамических материалов пористостью более 80%, а также возможность регулирования распределения пор по размерам.

Получены градиентные керамические материалы с заданным размером пор с использованием трехмерной печати фотоотверждаемых эмульсий на основе ТКФ. Описано влияние содержания эмульгатора на средний размер пор в керамическом каркасе заданной архитектуры. Изучено влияние пористости, среднего размера пор и архитектуры трехмерной конструкции на прочностные характеристики макропористых керамических материалов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда 20-79-10210.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, а также приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang B., Pei X., Song P., Sun H., Li H., Fan Y., Jiang Q., Zhou Ch., Zhang X. Porous Bioceramics Produced by Inkjet 3D Printing: Effect of Printing Ink Formulation on the Ceramic Macro and Micro Porous Architectures Control // *Composites. Part B*. 2018. V. 155. P. 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.047>
2. Tang D., Tare R.S., Yang L.-Y., Williams D.F., Ou K.-L., Oreffo R.O.C. Biofabrication of Bone Tissue: Approaches, Challenges and Translation for Bone Regeneration // *Biomaterials*. 2016. V. 83. P. 363–382. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.01.024>
3. Hench L.L., Thompson I. Twenty-First Century Challenges for Biomaterials // *J. R. Soc. Interface*. 2010. V. 7. № 4. P. 379–391. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0151.focus>
4. Habraken W., Habibovic P., Epple M., Bohner M. Calcium Phosphates in Biomedical Applications: Materials for the Future? // *Mater. Today*. 2016. V. 19. № 2. P. 69–87. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.008>
5. Lu J., Yu H., Chen C. Biological Properties of Calcium Phosphate Biomaterials for Bone Repair: A Review // *R. Soc. Chem. Adv.* 2018. V. 8. № 4. P. 2015–2033. <https://doi.org/10.1039/C7RA11278E>
6. Lu H., Zhou Y., Ma Y., Xiao L., Ji W., Zhang Y., Wang X. Current Application of Beta-Tricalcium Phosphate in Bone Repair and Its Mechanism to Regulate Osteogenesis // *Front. Mater.* 2021. V. 8. P. 698915. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.698915>
7. Turnbull G., Clarke J., Picard F., Riches P., Jia L., Han F., Li B., Shu W. 3D Bioactive Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering // *Bioact. Mater.* 2018. V. 3. № 3. P. 278–314. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.10.001>
8. Albrektsson T., Johansson C. Osteoinduction, Osteoconduction and Osseointegration // *Eur. Spine J.* 2001. V. 10. P. 96–101. <https://doi.org/10.1007/s005860100282>
9. Chen X., Fan H., Deng X., Wu L., Yi T., Gu L., Zhou C., Fan Y., Zhang X. Scaffold Structural Microenvironmental Cues to Guide Tissue Regeneration in Bone Tissue Applications // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. P. 960. <https://doi.org/10.3390/nano8110960>
10. Jodati H., Yilmaz B., Evis Z. A Review of Bioceramic Porous Scaffolds for Hard Tissue Applications: Effects of Structural Features // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 15725–15739. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.192>
11. Cheng Mq., Wahafu T., Jiang Gf., Liu W., Qiao Yu., Peng X., Cheng T., Zhang X., He G., Liu X. A Novel Open-Porous Magnesium Scaffold with Controllable Microstructures and Properties for Bone Regeneration // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 24134. <https://doi.org/10.1038/srep24134>
12. Pei X., Ma L., Zhang B., Sun J., Sun Y., Fan Y., Gou Zh., Zhou Ch., Zhang X. Creating Hierarchical Porosity Hydroxyapatite Scaffolds with Osteoinduction by Three-Dimensional Printing and Microwave Sintering // *Biofabrication*. 2017. V. 9. № 4. A. 045008. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/aa90ed>
13. Zhao C., Xia L., Zhai D., Zhang N., Liu J., Fang B., Chang J., Lin K. Designing Ordered Micropatterned Hydroxyapatite Bioceramics to Promote the Growth and Osteogenic Differentiation of Bone Marrow Stromal Cells // *J. Mater. Chem., B*. 2015. V. 3. № 6. P. 968–976. <https://doi.org/10.1039/C4TB01838A>
14. Torres-Sanchez C., Norrito M., Almushref F.R., Conway P.P. The Impact of Multimodal Pore Size Considered Independently from Porosity on Mechanical Performance and Osteogenic Behaviour of Titanium Scaffolds // *Mater. Sci. Eng., C*. 2021. V. 124. P. 112026. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112026>
15. Khodaei M., Valanezhad A., Watanabe I. Fabrication and Characterization of Porous  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Scaffold for Bone Regeneration // *J. Environ. Friend. Mater.* 2018. V. 2. № 2. P. 1–4.
16. Zhou J., Fan J., Sun G., Zhang J., Liu X., Zhang D., Wang H. Preparation and Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics with Uniform Spherical Pores by Improved Pore-Forming Agent Method // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 632. P. 655–660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.305>

17. *Jariwala S.H., Lewis G.S., Bushman Z.J., Adair J.H., Donahue H.J.* 3D Printing of Personalized Artificial Bone Scaffolds // 3D Print. Addit. Manuf. 2015. V. 2. № 2. P. 56–64.  
<https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0001>
18. *Lee J.-B., Maeng W.-Y., Koh Y.-H., Kim H.-E.* Porous Calcium Phosphate Ceramic Scaffolds with Tailored Pore Orientations and Mechanical Properties Using Lithography-Based Ceramic 3D Printing Technique // Materials. 2018. V. 11. P. 1711.  
<https://doi.org/10.3390/ma11091711>
19. *Putlyaev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Klimashina E.S., Orlov N.K.* Fabrication of Osteoconductive  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  (M = Na, K) Calcium Phosphate Bioceramics by Stereolithographic 3D Printing // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 5. P. 529–535.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517050168>
20. *Schmidleithner C., Malferrari S., Palgrave R., Bomze D., Schwentenwein M., Kalaskar D.M.* Application of High Resolution DLP Stereolithography for Fabrication of Tricalcium Phosphate Scaffolds for Bone Regeneration // Biomed. Mater. 2019. V. 14. № 4. P. 045018.  
<https://doi.org/10.1088/1748-605X/ab279d>
21. *Lim H.-K., Hong S.-J., Byeon S.-J., Chung S.-M., On S.-W., Yang B.-E., Lee J.-H., Byun S.-H.* 3D-Printed Ceramic Bone Scaffolds with Variable Pore Architectures // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 6942.  
<https://doi.org/10.3390/ijms21186942>
22. *Minas C., Carnelli D., Tervoort E., Studart A.R.* 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 45. P. 9993–9999.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201603390>
23. *Huang K., Elsayed H., Franchin G., Colombo P.* 3D Printing of Polymer-Derived SiOC with Hierarchical and Tunable Porosity // Addit. Manuf. 2020. V. 36. P. 101549.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101549>
24. *Kleger N., Minas C., Bosshard P., Mattich I., Masania K., Studart A.R.* Hierarchical Porous Materials Made by Stereolithographic Printing of Photo-Curable Emulsions // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 22316.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-01720-6>
25. *Roman-Manso B., Muth J., Gibson L.J., Ruettinger W., Lewis J.A.* Hierarchically Porous Ceramics via Direct Writing of Binary Colloidal Gel Foams // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 7. P. 8976–8984.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c22292>
26. *Moore D.G., Barbera L., Masania K., Studart A.R.* Three-Dimensional Printing of Multicomponent Glasses Using Phase-Separating Resins // Nat. Mater. 2020. V. 19. P. 212–217.  
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0525-y>