Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Физико-механический институт

Высшая школа теоретической механики и математической физики

Работа допущена к защите Директор ВШТМиМФ, д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН \_\_\_\_\_\_А. М. Кривцов «\_\_\_\_\_\_20\_\_ г.

# ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

# Определение математической модели биорезорбируемого

# композита

по направлению подготовки

01.03.03 «Механика и математическое моделирование»

#### направленность

01.03.03\_02 Биомеханика и медицинская инженерия

Выполнил

студент гр. 5030103/90201

Руководитель

Доцент ВШТМиМФ, к.т.н.

Консультант Инженер ОЭМ, ПИШ «Цифровой инжиниринг», СПбПУ М.Е. Шульга

Г.В. Ваганов

Д.Д. Ожгибесова

Санкт-Петербург 2023

# САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО Физико-механический институт Высшая школа теоретической механики и математической физики

УТВЕРЖДА	Ю
Директор ВШТМиМ	ΛΦ
А. М. Криві	іов
«»20	<u>г</u> .

# ЗАДАНИЕ

## на выполнение выпускной квалификационной работы

студенту Шульга Михаилу Евгеньевичу, гр. 5030103/90201

- 1. Тема работы: Определение математической модели биорезорбируемого композита
- 2. Срок сдачи студентом законченной работы: 05.06.2023
- 3. Исходные данные по работе: справочная литература, актуальные научные публикации по теме работы.
- 4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов): поиск и сбор механических свойств биорезорбируемых полимеров, расчет анизотропных свойств однонаправленного волокнистого композитного слоя, написание программы расчета оптимального количества слоев и программы расчета напряженно-деформированного состояния волокнистого композита, моделирование задачи в Ls-Dyna, сопоставление результатов.
- 5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей): не предусмотрено.
- 6. Консультанты по работе: Ожгибесова Д. Д., инженер Отдела энергетического машиностроения, Передовая инженерная школа "Цифровой инжиниринг", СПбПУ
- 7. Дата выдачи задания: 27.02.2023

Руководитель ВКР: \_\_\_\_\_ Ваганов Г. В., к.т.н., доцент ВШ ТМиМФ Задание принял к исполнению: 27.02.2023

Студент: \_\_\_\_\_ Ш. М. Шульга

# Реферат

На 38 с., 23 рисунка, 3 таблицы, 0 приложений

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ. ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ, ВОЛОКНИСТЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, СЛОИСТЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ЛАМИНАТ, ИМПЛАНТ, ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ БИОДЕГРАДАЦИЯ, МОДЕЛЬ, ПРАВИЛО СМЕСЕЙ. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, МОДЕЛЬ МАТЕРИАЛА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.

В работе проанализированы современные медицинские тенденции в области разработки имплантов и требований к ним. Перспективными материалами для задач ортопедии и травматологии сегодня являются биорезорбируемые полимеры и волокнистые композиционные материалы (ламинаты) на их основе. Проведен обзор биорезорируемых полимеров, применяемых в медицине, составлена сводная таблица их механических характеристик, выбраны наиболее подходящие для использования В физиологической среде варианты. Проведен обзор моделей микромеханики волокнистых композиционных материалов, среди которых выбран метод осреднения по правилу смесей для моделирования механических свойств ламината. монослоя Описана механика волокнистых композиционных материалов с учетом биодеградации механических свойств. Рассмотрена задача для ортопедии и проведены расчеты подходящей укладки ламината. В результате для рассмотренной задачи расчетным способом была получена модель и определена структура композиционного материала, состоящего из 8 слоев с укладкой ±37° градусов. Коэффициент запаса составил 1,63. Проведена верификация напряженно-деформированного состояния материала импланта посредством сравнения аналитического и конечно-элементного расчета в упруголинейной постановке. Аналитический расчет реализован в виде программы на языке программирования Python.

### Abstract

On 38 p., 23 pictures, 3 tables, 0 appendixes

KEYWORDS: BIORESORBABLE, COMPOSITE MATERIAL, POLYMER COMPOSITE MATERIAL, FIBROUS POLYMER COMPOSITE MATERIAL, LAYERED COMPOSITE MATERIAL, LAMINATE, IMPLANT, BIODEGRADATION, PHENOMENOLOGICAL MODEL, RULE OF MIXTURES, MATHEMATICAL MODEL, MATERIAL MODEL, MECHANICAL PROPERTIES, MEDICAL MATERIALS.

The paper analyzes modern medical trends in the field of implant development and requirements for them. Promising materials for the tasks of orthopedics and traumatology today are bioresorbable polymers and fibrous composite materials (laminates) based on them. A review of bioresorbable polymers used in medicine has been conducted, a summary table of their mechanical characteristics has been compiled, and the most suitable options for use in the physiological environment have been selected. A review of micromechanics models of laminate is carried out, among which the ROM method for modeling the mechanical properties of a laminate monolayer is selected. The mechanics of laminate is described taking into account the biodegradation of mechanical properties. The problem for orthopedics is considered and calculations of a suitable laminate laying are carried out. As a result, for the considered problem, a model was obtained by calculation and the structure of a composite material consisting of 8 plies with a  $\pm 37^{\circ}$  angle was determined. The stock ratio was 1,63. The stress-strain state of the implant material was verified by comparing analytical and finite element calculations in an elastic-linear formulation. The analytical calculation is implemented as a program in the Python programming language.

# Содержание

Основные обозначения и сокращения5
ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ
1.1. Обзор экспериментальных данных 10
1.2. Обзор моделей микромеханики 12
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ БВПКМ 15
2.1. Моделирование биодеградации механических свойств полимеров 15
2.2. Математическая модель монослоя 18
2.3. Математическая модель ламината. Моделирование свойств слоистой
структуры из однонаправленных ВПКМ в зависимости от времени 20
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БВПКМ В СОСТАВЕ
ИМПЛАНТА
3.1. Аналитическое математическое моделирование
3.1.1. Описание алгоритма расчета оптимальной толщины ламината в
зависимости от времени
3.1.2. Расчет и анализ полученных результатов
3.2. Численное моделирование
3.2.1. Постановка численной задачи
3.2.2. Сопоставление полученных результатов в Ls-Dyna с результатами
аналитического расчета с помощью кода
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

# Основные обозначения и сокращения

БВПКМ	_	Биорезорбируемый волокнистый полимерный	
		композиционный материал	
БКМ	_	Биорезорбируемый композиционный материал	
БП	_	Биорезорбируемый полимер	
ВКМ	_	Волокнистый композиционный материал	
ВПКМ	_	Волокнистый полимерный композиционный материал	
ГСК	_	Глобальная система координат	
КМ	_	Композиционный материал	
ЛСК	_	Локальная система координат	
MM	_	Математическая модель	
НДС	_	Напряженно-деформированное состояние	
PLA	_	Полилактид или полимолочная кислота	
PLLA	_	Поли-L-молочная кислота	
PGLA	_	Поли-G-молочная кислота	
PDLLA	_	Поли-D, L-молочная кислота	
PCL	_	Поли-е-капролактон	
PGA	_	Полигликолид или полигликолевая кислота	

#### ВВЕДЕНИЕ

Уже почти век идет активное развитие ортопедии и травматологии. Ученые и исследователи данных отраслей активно изучают возможности лечения и последствия переломов костей, которые могут возникать как в результате травматического воздействия, так и вследствие различных заболеваний. За это время удалось значительно улучшить результаты лечения повреждений опорнодвигательного аппарата во многом благодаря изучению биомеханики переломов, исследованию прочностных свойств имплантов и разработкам технологий оперативных вмешательств [6]. Эти исследования привели к бурному развитию используемых методов остеосинтеза и оперативной фиксации, что не только существенно улучшило качество лечения, но и привело к глобальному распространению полезных методик.

Для лечения переломов ортопеды травматологи используют И фиксирующие конструкции из различных медицинских материалов. На сегодняшний день одним из самых перспективных и актуальных для этих целей прочностных характеристик, считается титан из-за его малому весу, превосходной стойкости к коррозии и, что самое важное для медицинских практик, его биоинертности [7]. Наравне с хирургической нержавеющей сталью его, пожалуй, уже можно назвать классическим материалом в ортопедии.

Несмотря на то, что титан, как и хирургическую нержавеющую сталь активно применяют для фиксации костных переломов конечностей, эти материалы все же имеют свои, достаточно существенные, недостатки. Среди этих недостатков можно выделить возможность развития эндогенной инфекции, адаптивной перестройки кости, так называемый «stress shielding», когда из-за слишком большой жесткости фиксирующего импланта, кость в месте перелома, по закону Вольффа, адаптируется к меньшим нагрузкам, что приводит к ее резорбции и снижению прочности восстановленной части [13], не говоря уже, что большая жесткость импланта приводит к раздражению и боли. Самым важным недостатком среди перечисленных является необходимость повторного хирургического вмешательства, с вытекающими рисками для пациента. Таким образом, перед врачами встает нетривиальная задача по поиску новых материалов, которые кроме механических свойств отвечали бы требованиям биосовместимости. Такие материалы должны не приводить к воспалениям и раздражениям тканей в теле человека, и отвечать современным тенденциям в практике лечения переломов костей, которые предполагают снижение объема повторного хирургического вмешательства, либо полное его устранение.

Решение озвученных условий рассматривается в активном применении так называемых биорезорбируемых полимеров (БП), то есть полимеров, способных полностью рассасываться в теле человека, что в перспективе исключает необходимость повторного хирургического вмешательства, а также не вызывающих раздражающего фактора в местах контакта с имплантом.

Однако, при своем основном достоинстве БП, который является лучшим решением относительно рассмотренных требований, имеют недостаток с точки зрения несущей способности импланта из такого материала, что существенно ограничивает их применение в медицинской практике. Все дело в малой прочности БП [15], которая не позволяет этим материалам полностью вытеснить Повысить медицинские металлы ИЗ ортопедии. физико-механические характеристики имплантов на основе БП можно путем создания различных их комбинаций – композиционных материалов (КМ). Таким образом, если использовать один БП, с меньшей жесткостью, как материал матрицы, а другой, более прочный БП как армирующую фазу, можно достичь оптимального результата. Стоит так же отметить, что некоторые БП обладают свойством стимуляции остеосинтеза. Используя такие материалы в качестве матрицы биорезорбируемого КМ (БКМ), можно ускорить заживление костной ткани, тем самым, уменьшив сроки восстановления после перелома.

Для обоснования применимости КМ на основе БП необходима разработка математических моделей (ММ) данных материалов для предсказания свойств изделия медицинского назначения, что и является целью данной работы.

### ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

КМ (композиционный материал) – это система, состоящая из не менее чем двух взаимно нерастворимых компонентов, проектирование строения которой позволяет использовать достоинства каждого из них [12]. КМ обладают обширной классификацией, которая может разниться от источника к источнику, так как нет устоявшегося стандарта на терминологию и классификацию. Тем не менее, без потери достоверности, среди КМ с армирующей фазой можно выделить дисперсионно-упрочненные, волокнистые (короткие или непрерывные волокна) и слоистые КМ [3, 4, 12] (рис. 1.1)



Рис. 1.1. КМ с армирующей фазой: а) дисперсионно-упрочненные, б) волокнистые, в) слоистые

Тип армирующей фазы определяется исходя из условий и нагрузок, действующих на изделие. Например, рассмотрим случай перелома в большеберцовой кости. При этом возможный имплант может иметь форму цилиндра и воспринимать нагрузки до образования костной мозоли на поврежденной части кости, как показано на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Схематическая установка импланта на поврежденную часть большеберцовой кости на момент постоперационной фазе до момента образования костной мозоли

Среди рассмотренных вариантов армирования перспективным является армирование матрицы непрерывными волокнами (ВКМ), так как структуру данного материала можно проектировать под совокупность конкретных нагрузок в разных расчетных случаях.

В свою очередь для медицинских целей перспективными материалами являются БП. Биорезорбирование – способность вещества разлагаться (деградировать) в биологической среде. В литературе можно встретить много схожих терминов с приставкой био-: биоразлагаемый, биоабсорбируюмый, биоэродируемый и так далее. Значение приставки био- и самих терминов трактуется по-разному [5], однако, в данной работе принято, что все эти термины и схожие с ними, будут означать одно и то же: материал, обладающий свойствами, проявляет способность указанными К деградации своих механических свойств и разложению в физиологической среде, не зависимо от механизма самого процесса.

Таким образом объектом исследования в рамках данной работы является биорезорбируемый волокнистый полимерный КМ (БВПКМ), то есть такой ВПКМ, матрица и волокно которого выполнены из биорезорбируемых полимерных материалов. Для описания свойств данного материала необходима разработка ММ.

Следовательно процесс исследования для описания свойств БВПКМ должен базироваться на включении модели деградации свойств в известные математические модели:

- модели микромеханики для описания свойств монослоя (моделирование на микроуровне);
- модель слоистого ВПКМ для моделирования свойств на мезоуровне.

Включение модели деградации в цепочку моделирования свойств возможно на микроуровне, для этого необходимо определить функцию деградации основываясь на обзоре свойств и их изменения с течением времени отдельных полимеров, входящих в состав материала, а также выбрать саму модель микромеханики.

В качестве исследования для формирования метода структуры математической модели БВПКМ целесообразно использовать аналитический подход с перспективой реализации полученной модели в программный код моделей материалов пользовательских для моделирования И расчета компьютерных моделей в программах конечно-элементного анализа таких как LS-Dyna или ANSYS.

### 1.1. Обзор экспериментальных данных

Для начала моделирования БВПКМ следует определить материалы, которые будут использоваться в качестве матрицы и волокна. Для этого необходимо провести обзор механических свойств биорезорбируемых полимеров, используемых в медицинских практиках ортопедии и травматологии. Для подобных задач выделяют следующие полимеры [23]:

- PLA (полилактид или полимолочная кислота);
- PLLA (поли-L-молочная кислота);
- PGLA (поли-G-молочная кислота);
- PDLLA (поли-D, L-молочная кислота);
- РСL (поли-є-капролактон);
- PGA (полигликолид или полигликолевая кислота).

Так как рассматриваемые полимеры обладают свойством биорезорбирования, необходимо определить изменение их упруго-прочностных свойств в процессе разложения в физиологической среде. В табл. 1.1 представлен обзор упруго-прочностных свойств, а также данные по времени разложения по открытым источникам [11, 14–24, 27, 28, 30, 31, 33]

Ввиду недостаточного количества исходных данных, в рамках работы будут приняты следующие допущения:

 степень кристалличности, которая оказывает прямое влияние на жесткость и прочность материала, не будет включена в рассмотрение, так как будет достаточно использовать найденные характеристики жесткости и прочности на прямую;  необходимый в расчетах модуль сдвига, G, будет определен по соотношению (1.1) линейной теории упругости [3]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{1.1}$$

 коэффициент Пуассона, v, необходимый для расчета модуля сдвига в выражении (1.1) может быть принят равным 0,3 ввиду того, что рассматриваемые полимеры являются изотропными материалами.

Таблица 1.1

Полимер	PLA	PLLA	PGLA	PDLLA	PCL	PGA
Модуль упругости, ГПа	0,35-3,5	2-6	1-3	1-3,5	0,2-0,4	6-7
Прочность на изгиб, МПа	113-142	109-145	65	95-130	16-29	195-375
Прочность на растяжение, МПа	21-60	50-80	40-55	20-60	20-30	60-80
Срок потери прочности, мес.	-	6	1,5-2	1-2	6	1-2
Срок полной резорбции, мес.	-	24-72	18-24	12-16	24-48	6-12
Степень кристалличности, %	-	37	-	-	-	45-55
Температура плавления,	150-162	175	-	120-170	59-64	220-225
Температура стеклования,	45-60	60-65	52	55-60	-60	35-40

Механические свойства некоторых биорезорбируемых полимеров

У некоторых полимеров наблюдается температура стеклования довольно близкая к нормальной температуре человеческого тела. Поэтому, можно сделать вывод, что использование данных материалов в качестве имплантов в теле человека не представляется возможным.

Таким образом, окончательно для дальнейшего рассмотрения и комбинаций в составе БВПКМ можно оставить PLLA, PGLA и PDLLA. Для удобства анализа комбинаций БП в составе БВПКМ введем матрицу экспериментов представленную в табл. 1.2.

12 Таблица 1.2

	PLLA(1)	PGLA (2)	PDLLA(3)
PLLA(1)	-	M12	M13
PGLA(2)	-	-	M23
PDLLA(3)	-	-	-

# Матрица сочетаний БП в БВПКМ

# 1.2. Обзор моделей микромеханики

Отличительной особенностью любых КМ является анизотропия механических свойств всего материала. Однонаправленные ВКМ можно рассматривать как трансверсально-изотропные материалы, состоящие из связующего и армирующего компонентов – матрицы и волокна, соответственно.

Так как монослой ВКМ можно считать трансверсально-изотропным материалом, то матрица жесткости или податливости описываются пятью независимыми инженерными константами. Рассмотрим матрицу жесткости для двумерного расчетного случая:

$$[Q] = \begin{bmatrix} \frac{E_l}{1 - v_{lt}v_{tl}} & \frac{v_{tl}E_l}{1 - v_{lt}v_{tl}} & 0\\ \frac{v_{tl}E_l}{1 - v_{lt}v_{tl}} & \frac{E_t}{1 - v_{lt}v_{tl}} & 0\\ 0 & 0 & G_{lt} \end{bmatrix}$$
(1.2)

Здесь индексы *l* и *t* определяют волоконное и матричное или продольное и поперечное направления, определяющие локальную систему координат (ЛСК) монослоя (рис. 1.3).



Рис. 1.3 Схема направлений однонаправленного волокнистого композиционного монослоя

Соответственно,  $E_l$  и  $E_t$  – модули Юнга в продольном и поперечном направлении, соответственно,  $G_{lt}$  – модуль сдвига в плоскости слоя,  $v_{lt}$  – главный коэффициент Пуассона. Коэффициент  $v_{tl}$  связан с коэффициентом  $v_{lt}$  формулой (1.3), ввиду условия симметрии.

$$v_{tl} = v_{lt} \frac{E_t}{E_l} \tag{1.3}$$

Для расчета свойств монослоя применяют модели микромеханики. На сегодняшний день можно выделить следующие виды микромеханических моделей [9]:

- феноменологические, не учитывающих структуру композита;
- структурно-феноменологические, в которых структура композита косвенно учитывается через поправочные коэффициенты или функции;
- структурные, которые стараются в полной мере учесть структуру композиционного материала и ее влияние на механические свойства всего композита.

Предметом рассмотрения в данной работе являются феноменологические модели ВПКМ с непрерывными волокнами, которые базируются на выводе через объемную долю волокна  $V_f$ . В открытых источниках можно найти большое количество моделей микромеханики [9]. Среди них:

- правило смесей (Rule of Mixture ROM);
- модифицированное правило смесей (Modified Rule of Mixture MROM);
- модель Халпина Цая (Halpin-Tsai);
- модель Чамиса (Chamis);
- модели Хашина Розена (Hashin and Rosen) и Кристенсена (Christensen);
- модель Мори Танака (Mori Tanaka);
- модель двойного включения (Double inclusion model D-I);
- мостиковая модель (Bridging mode).

Первой и наиболее простой моделью, использовавшейся для определения упругих констант, является модель правила смесей (Rule of Mixture – ROM). Эта модель представляет комбинацию моделей Фойгта [32] и Рейса [26],

составляющих так называемую вилку Фойгта-Рейса, и позволяет вычислять упругие константы ВКМ по достаточно простым формулам:

$$E_l = V_f E_f + (1 - V_f) E_m, \qquad E_t = E_m \left( 1 - V_f + \frac{E_m}{E_f} V_f \right)^{-1}$$
 (1.4)

$$G_{lt} = G_m \left( 1 - V_f + \frac{G_m}{G_f} V_f \right)^{-1}$$
(1.5)

$$\nu_{lt} = \nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f) \tag{1.6}$$

Рассмотренная модель будет использоваться далее для моделирования микромеханики однонаправленного монослоя, как наиболее простая и понятная в использовании. С дальнейшим развитием работы можно будет использовать любую другую модель, которая в соответствии с экспериментами могла бы наилучшим образом описать зависимость свойств от объемного содержания волокна.

# ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ БВПКМ

Математическое моделирование свойств БВПКМ начинается с установкой последовательности действий, которые можно представить в виде структурной схемы, представленной на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Схема определения ММ БВПКМ

Согласно представленной на рис. 2.1 схеме, можно выделить 4 этапа определения ММ БВПКМ:

- на этапах 1 и 2 разрабатываются математические модели биодеградации и биорезорбируемых полимерных матрицы и волокна (БМ и БВ, соответственно);
- на этапе 3 определяется ММ монослоя БВПКМ;
- на этапе 4 определение ММ ламината БВПКМ.

Таким образом, в результате пройденных этапов могут быть определены функции зависимостей механических свойств БВПКМ от времени и построена математическая модель БВПКМ.

# 2.1. Моделирование биодеградации механических свойств полимеров

В основном, процесс биорезорбирования материала в физиологической среде можно разделить на 2 этапа [29, 25]. На первом этапе молекулы воды

гидролитически действуют на химические связи полимера. Действуя подобно ножницам, они разрезают длинные полимерные цепи на кучу мелких. В результате общая молекулярная масса уменьшается. Коротким полимерным цепочкам становится проще проскальзывать друг относительно друга, вследствие чего, кроме молекулярной массы уменьшается и прочность всего полимера. Таким образом, на первом этапе полимерный имплант теряет свою целостность.

Второй этап основан на физиологическом отклике тела, при котором макрофаги расщепляют фрагменты полимера до обычных веществ, таких как вода и углекислый газ. На протяжении всего этапа масса импланта быстро уменьшается.

Таким образом, для универсального биоабсорбирующего материала можно выделить следующие группы кривых, моделирующих его биодеградацию (рис. 2.2)



Рис. 2.2. общие кривые биодеградации, показывающие последовательность изменения молекулярной массы, прочности и уменьшения массы [25]

В рамках данной работы будет использован вид представленных на рис. 2.2 кривых для моделирования биорезорбирования свойств выбранных полимеров.

Для этого необходимо интерполировать кривые для перехода к описанию свойств в виде функциональной зависимости от времени. Из теории интерполяционных полиномов самым подходящим методом является полином Эрмита, так как он позволяет более точно восстановить функцию по точкам, учитывая ее изгибы [1]. Однако, из-за небольшого количества исходных данных, а также отсутствия экспериментальных данных биодеградации свойств рассматриваемых полимеров, было решено отказаться от данного метода и прибегнуть к эмпирическому определению приближающей функции.

В качестве основы была выбрана функция сигмоиды (2.1) за наибольшую близость по виду к кривым на рис. 2.2.

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$
(2.1)

В работе данную функцию относительно искомых зависимостей свойств можно представить в виде формулы (2.2)

$$p(t) = \frac{p_0}{1 + e^{(t - t_{0,5})a_1}} + a_2, \tag{2.2}$$

где  $p_0$  – значение параметра в начальный момент времени,  $t_{0.5}$  – время, при котором будет потеряно 50% свойства  $p_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  – параметры, которые находятся по имеющимся данным из табл. 1.1 методом Ньютона через решение нелинейной системы алгебраических уравнений. Получаемые таким способом функции биодеградации показаны на рис. 2.3 ниже.



Рис. 2.3. Моделирование биодеградации модуля упругости PLLA

#### 2.2. Математическая модель монослоя

Исходя из проведенного ранее обзора для моделирования свойств монослоя БВПКМ, в частности свойств его волокна и матрицы, будет использоваться модель правила смесей ROM. Для включения полученной модели деградации ROM ранее определенные формулы (1.4–1.6) можно переписать в виде выражений (2.3–2.5):

$$E_{l}(t, V_{f}) = V_{f}E_{f}(t) + (1 - V_{f})E_{m}(t)$$
(2.3)

$$E_t(t, V_f) = E_m(t) \left( 1 - V_f + \frac{E_m(t)}{E_f(t)} V_f \right)^{-1}$$
(2.4)

$$G_{lt}(t, V_f) = G_m(t) \left( 1 - V_f + \frac{G_m(t)}{G_f(t)} V_f \right)^{-1}$$
(2.5)

Для остальных механических характеристик БП таких как пределы прочности на растяжение или сдвиг будет принято, что они меняются со временем по тому же закону, что и упругие константы.

В качестве примера получившейся зависимости можно рассмотреть изменение модуля упругости по волокну  $E_l$  для БВПКМ М12 в зависимости от  $V_f$  и прошедшего времени (рис. 2.4):



Рис. 2.4. изменение E<sub>l</sub> в зависимости от времени и процентного содержания волокна

По графику на рис. 2.4 видно, что за первую половину месяца модуль упругости при любой объемной доле волокна не будет сильно меняться, однако затем из-за непродолжительных сроков потери прочности у PGLA изменение  $E_l$  при объемной доле содержания волокна вплоть до 90 процентов будет существенным. Похожие картины можно проследить как для других сочетаний БП (рис. 2.5), так и для других инженерных констант (рис. 2.6):



Рис. 2.5. Изменения  $E_l$  в зависимости от  $V_f$  и прошедшего времени для сочетаний а) PLLA + PDLLA, б) PGLA + PDLLA



Рис. 2.6. Изменения  $E_t$  в зависимости от  $V_f$  и прошедшего времени для сочетания PLLA + PGLA.

2.3. Математическая модель ламината. Моделирование свойств слоистой структуры из однонаправленных ВПКМ в зависимости от времени

Послойная структура ВПКМ (ламинат) в составе изделия должна отвечать действующим на нее силовым факторам. Для ВПКМ структура определяется углом армирования. Для описания свойств ламината применяется механика слоистых пластин [3, 4].

Подобно монослою, ламинат так же имеет матрицы жесткости и податливости. Однако, в отличие от монослоя, в котором волокна сонаправлены друг с другом, ламинат не может считаться трансверсально изотропным: в случае произвольной комбинации углов укладки его принято считать ортотропным материалом. Матрицу нормальной жесткости ламината принято вычислять по формуле (2.6) [3]:

$$[A] = \sum_{k}^{n} [q]^{k} p^{k} , \qquad (2.6)$$

где  $[q]^k$  – матрица жесткости k-го монослоя из n слоев в глобальной системе координат (ГСК), а  $p^k$  – доля всех слоев с таким же углом укладки. Матрица жесткости монослоя в ГСК [q] связана с матрицей жесткости монослоя в ЛСК [Q] следующим соотношением:

$$[q] = [R] * [Q] * [R]^T,$$
(2.7)

где [R] – матрица поворота на угол  $\phi$  следующего вида:

$$[R] = \begin{bmatrix} c^2 & s^2 & 2cs \\ s^2 & c^2 & -2cs \\ -cs & cs & (c^2 - s^2) \end{bmatrix}, \quad c = \cos(\phi), \quad s = \sin(\phi)$$

Матрица жесткости монослоя в ЛСК [Q] была определена ранее выражением (1.2).

Так как в данной работе рассматриваются БП, и ранее были определены свойства монослоя как функции времени и объемного содержания волокна, то компоненты матрицы жесткости отдельно взятого слоя будут зависеть от этих же величин, то есть:

$$[q]^k = [q]^k (t, V_f)$$

Следовательно, компоненты матрицы жесткости ламината будут подвержены аналогичной зависимости:

$$[A] = [A](t, V_f)$$

Таким образом, может быть определена математическая модель БВПКМ, что необходимо для расчета подходящей укладки в задаче напряженнодеформированного состояния (НДС) ламината.

# ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БВПКМ В СОСТАВЕ ИМПЛАНТА

В качестве примера поиска подходящей укладки ламината рассмотрим задачу, в которой необходимо зафиксировать участок большеберцовой кости после перелома. То есть необходимо из предложенных ранее комбинаций БП в составе БВПКМ выбрать такую, которая при заданных нагрузках сможет на протяжении некоторого времени, необходимого для восстановления костной ткани, удерживать в фиксированном положении данный поврежденной участок большеберцовой кости.

Для решения поставленной задачи необходимо найти погонные силовые факторы, действующие на имплант из БВПКМ. Так как в данной задаче имплант предполагается биорезорбируемым, необходимо определить приблизительные сроки, в пределах которых имплант должен сохранять свою жесткость и прочность.

В качестве исходных погонных силовых факторов были приняты нагрузки, требующиеся для разрыва большеберцовой кости в диафизной ее части. Так, по данным источника [2] это значение равно 2,96 кг/мм, что составляет приблизительно 30 Н/мм (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Предел прочности на разрыв различных участков костей нижних конечностей [2]

Говоря о сроках сохранения имплантом своей прочности, следует начать с рассмотрения основных этапов консолидации костной ткани. Так, по источнику [10] выделяют несколько стадий консолидаций:

- I стадия. Начальное формирование мягкотканой мозоли;
- II стадия. Начало формирования костной мозоли. Окончание этой стадии характеризуется следующими признаками: пациент может удерживать поднятую конечность без иммобилизации, при этом не выявляется костная крепитация и не происходит самопроизвольного смещения отломков;
- Ш стадия. Формирование основной опороспособности кости: отсутствие боли в области перелома при осевой нагрузке, уменьшение отека и отсутствие патологической подвижности в месте перелома при клинической пробе на сращение, наличием рентгенологических признаков консолидации перелома.

Таким образом, наибольшую практическую значимость, определяющую экспертизу временной нетрудоспособности у пациентов с нарушением консолидации, имеет III стадия, сроки которой согласно [10] для диафизной части большеберцовой кости составляют в среднем полтора месяца.

Описанную выше задачу можно решать аналитически. При этом будут использоваться методики, описанные при решении похожих задач в книге [3].

### 3.1. Аналитическое математическое моделирование

В аналитическом решении задачи определения толщины и укладки ламината, в зависимости от приложенных к конструкции погонных силовых факторов, используются ранее выведенные формулы (2.6–2.7) для определения матриц жесткости и податливости БВПКМ, необходимых для расчета НДС изделия. НДС конструкции позволит по критерию прочности оценить способность рассматриваемой конфигурации БВПКМ выдержать приложенные нагрузки, а также рассчитать коэффициент запаса прочности. В данной работе используется наиболее распространенный критерий прочности для ВПКМ – критерий Цая-Хилла, позволяющий комплексно оценить НДС, возникающий от совокупности локальных напряжений [3].

Таким образом, в ходе аналитического расчета можно получить результаты, характеризующие различные конфигурации БВПКМ с точки зрения количества слоев заданной толщины, соответствующих расчетной нагрузке. Следовательно, по результатам можно будет оценить и правильно выбрать подходящее сочетание материалов волокна и матрицы, их соотношение и уголы укладки волокна.

# 3.1.1. Описание алгоритма расчета оптимальной толщины ламината в зависимости от времени

Для аналитического решения поставленной задачи поиска подходящей конфигурации БВПКМ при продольной осевой нагрузки в 30 Н/мм используются алгоритмы расчета, описанные в [3]. Одним из таких алгоритмов является метод расчета критической толщины ламината.

Данный метод позволяет найти суммарные толщины слоев с укладками 0°, 90° и  $\pm \phi^{\circ}$  для ламината, в зависимости от прикладываемых нагрузок  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $T_{xy}$ , действующих в плоскости слоя.

На рис. 3.2 представлена схема расчета метода, описываемого в этом разделе. На схеме можно выделить следующие ключевые этапы:

- Этап 0. Ввод исходных данных, характеризующие механические свойства монослоя ламината;
- Этап 1. Ввод учитываемых долей толщин *e<sub>x</sub>*, *e<sub>y</sub>*, *e<sub>xy</sub>* и процентное содержание приходящихся на конструкцию из ламината нагрузок от их суммарного значения;
- Этап 2. Расчет НДС (то есть находятся компоненты напряжений) для каждого из слоев с укладкой 0°, 90°, + ф° и ф° от единичного напряжения в ламинате;
- Этапы 3, 4. Расчет критические толщины *е* каждого из слоев с укладкой волокон 0°, 90°, + ф° и ф°;
- Этап 5. Вычисление толщины ламината h, и общее количество слоев n, по максимальной расчетной толщине e;
- Этап 6. Вычисление количества слоев с укладками 0°, 90°,  $\pm \phi$ °.



Рис. 3.2. Схема расчета укладки ламината

Расчет НДС монослоя рассчитывается по схеме, представленной на рис. 3.3, где основными этапами являются:

- Этап 0. Закон Гука для ламината в ГСК;
- Этап 1. Закон Гука для монослоя в ГСК ;
- Этап 2. Перевод глобальных напряжений в локальные напряжения в *k*-ом слое ламината.

Ввиду объемных серий расчетов для нескольких комбинаций БВПКМ данный метод реализован в виде расчетной программы на языке программирования Python.



Рис. 3.3. Схема расчета НДС монослоя

# 3.1.2. Расчет и анализ полученных результатов

Расчет по изложенному на рис. 3.3 алгоритму проводится для комбинаций БП М12, М13 и М23 при варьировании объемной доли волокна и прошедшего времени с момента установки импланта. Результаты расчета представлены на рисунках 3.4–3.7.



Рис. 3.4. Зависимость кол-ва слоев укладки 0° в зависимости от выбранного сочетания БП после 0 прошедших месяцев



Рис. 3.5. Зависимость кол-ва слоев укладки 0° в зависимости от выбранного сочетания БП после 0,5 прошедших месяцев



Рис. 3.6. Зависимость кол-ва слоев укладки 0° в зависимости от выбранного сочетания БП после 1 прошедшего месяца



Рис. 3.7. Зависимость кол-ва слоев укладки 0° в зависимости от выбранного сочетания БП после 1,5 прошедших месяцев

Так как нагрузка  $N_x = 30$  Н/мм приходилась только по продольной оси ламината, по расчетной методике оптимальной укладкой является укладка 0°. Из рис. 3.4–3.7 выше видно, что при увеличении прошедшего времени требуемое

количество слоев при малом объемном содержании волокна в матрице существенно увеличивается. Это обусловлено быстрой биодеградации жесткости используемого материала в матрице БВПКМ. Так же можно заметить, что на поздних этапах использования импланта из БВПКМ при содержании волокна от 60 и более, количество требуемых слоев меняется слабо.

Следовательно, с учетом необходимости совмещения двух веществ для планируемого использования полезных свойств каждого из них, приемлемым вариантом может быть сочетание M12 с  $V_f = 60\%$ . Рассчитанное для него минимальное количество требуемых слоев равно 7,09 при t = 1,5 месяцев. Но количество слоев может быть только целым числом, поэтому необходимо взять 8 слоев из данного материала. В таком случае коэффициент запаса f составит примерно 1,13.

Однако, так как у выбранного сочетания материала матрица растворяется в разы быстрее волокна, необходимо, чтобы даже после растворения матрицы оставалась сетчатая конструкция из волокна. В связи с чем задана структура из того же материала, но с укладкой  $\pm \phi^{\circ}$ . Для определения ее толщины использовался тот же расчетный метод, но теперь в нем доля толщины  $e_{xy} = 1$ , а угол  $\phi$  варьируется от 5° до 85° с шагом в 1°. Ниже, на рис. 3.8 приведены результаты этих расчетов.



Рис. 3.8. Зависимость количества слоев с укладкой  $\pm \phi^{\circ}$  от угла укладки  $\phi$  и прошедшего времени t

Как можно видеть на рис. 3.8, угол укладки, требуемый для минимального количества слоев, смещается с 47° у графиков для t = 0 и t = 0.5 месяцев до 37° в моменты времени t = 1,25 и t = 1.5 месяцев. Это объясняется тем, что при малых t на разрушение материала больше влияли сдвиговые напряжения, а на поздних стадиях рассматриваемого времени – продольные, так как материал матрицы к этому времени практически потерял свои прочностные свойства. Таким образом, по расчету для выдерживания данных нагрузок имплантом из рассматриваемого сочетания в БВПКМ нужно 4,91 слоев. Однако, так как использовалась укладка  $\pm 37^{\circ}$ , то для исключения сдвиговых напряжений необходимо минимальное количество слоев, удовлетворяющее условию сбалансированности и симметричности укладки [3, 4]. Таким образом, снова потребовалось 8 слоев. Тем не менее, для новой конфигурации БВПКМ коэффициент запаса будет уже равен 1,63. Таким образом, варьируя угол укладки удалось добиться увеличения коэффициента запаса изделия на 44%.

# 3.2 Численное моделирование

Численное моделирование позволяет исследовать изделие без непосредственного использования реальных физических испытаний, требующих больших временных и материальных вложений.

В рамках данной работы в качестве инструмента численного моделирования будет использоваться пакет инженерного анализа Ls-Dyna. Эта программа позволяет создавать как твердотельные, так и оболочечные сеточные модели, а также решать задачи статики и динамики в конечно-элементной постановке.

# 3.2.1. Постановка численной задачи

В программе Ls-Dyna была создана модель предполагаемого импланта в виде цилиндра, выполненного оболочечными элементами (рис. 3.9). Длина импланта составляет 150 мм, внутренний диаметр принят равным 25 мм, что соответствует диаметру диафиза большеберцовой кости [8].



Рис. 3.9. Конечно-элементная модель импланта

К узлам на правом торце была приложена нагрузка 30 Н/мм, а к узлам на левом – условия жесткой заделки (рис. 3.10). Материал M12 с  $V_f = 60$  и t = 1,5 месяца задавался с помощью встроенной в Ls-Dyna карточки MAT\_COMPOSITE\_DAMAGE.



Рис. 3.10. Граничные условия

# 3.2.2 Сопоставление полученных результатов в Ls-Dyna с

# результатами аналитического расчета с помощью кода.

Ниже на рисунках 3.11–3.14 приведены поля плоских напряжений и деформаций в ГСК (СК ламината) и ЛСК (СК слоя).



Рис. 3.11. Поля напряжений в ГСК: а) напряжения по х, б) напряжения по у, в) сдвиговые напряжения в плоскости ху



Рис. 3.12. Поля деформаций в ГСК: а) деформации по х, б) деформации по у, в) сдвиговые деформации в плоскости ху



Рис. 3.13. Поля напряжений в ЛСК: а) напряжения по 1, б) напряжения по t, в) сдвиговые напряжения в плоскости lt



Рис. 3.14. Поля деформаций в ЛСК: а) деформации по l, б) деформации по t, в) сдвиговые деформации в плоскости lt

Для верификации результаты Ls-Dyna необходимо сравнить с аналогичными, полученными с помощью программы на Python, реализующей случай плоского НДС ламината. В табл. 3.1 представлено сравнение результатов глобальных и локальных напряжений и деформаций в плоскости слоя, полученные расчетом в Ls-Dyna и программой на Python.

Таблица 3.1

Парметры	Ls-Dyna	Python	Разница, %		
ГСК					
$\sigma_x$ , МПа	2,50E+07	2,50E+07	0,00		
$\sigma_y$ , МПа	0	3,13E-16	0,00		
$\sigma_{xy}$ , МПа	-8,20E+06	-8,20E+06	0,05		
$\varepsilon_{\chi},{ m M/M}$	0,0314	0,0314	0,14		
$\mathcal{E}_{y},$ M/M	-0,0203	-0,0203	0,11		
$\varepsilon_{xy}$ , m/m	0	-1,77E-18	0,00		
ЛСК					
$σ_l$ , ΜΠα	2,38E+07	2,38E+07	0,13		
$\sigma_t$ , МПа	1,17E+06	1,17E+06	0,17		
$σ_{lt}$ , ΜΠα	9,75E+06	9,75E+06	0,04		
<i>Е</i> <sub>l</sub> , м/м	0,0127	0,0127	0,04		
$\varepsilon_t$ , m/m	-0,00158	-0,00157	0,41		
$\mathcal{E}_{lt},\mathrm{M/M}$	-0,0249	-0,0249	0,08		

Сравнение результатов

Из полученных погрешностей верификации можно сделать вывод, что все результаты Ls-Dyna сошлись с результатами программы на Python. Это означает, что как аналитическое решение, так и способ моделирования можно использовать в будущих работах по написанию пользовательской математической модели для программы конечно-элементного анализа Ls-Dyna.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы разработана ММ БВПКМ, которая описывает упругое поведение материала, изменяющееся с течением времени. В качестве основных результатов можно выделить следующие:

- проведен поиск и сбор механических свойств биорезорбируемых полимеров;
- реализован расчет анизотропных свойств однонаправленного монослоя, в ходе которого определена ММ на микроуровне;
- разработана ММ БВПКМ для слоистого ламината.;
- реализована программа для математического моделирования свойств,
   проектирования структуры и расчета НДС слоистого ламината;
- с помощью разработанной программы решена частная задача расчета протеза;
- проведена верификация результатов аналитического расчета НДС с результатами расчета в конечно-элементной постановке. Погрешность верификации составила менее 1%.

ММ построена на разных уровнях формирования слоистого ламината и может быть применена для оценки свойств изделий из БВПКМ медицинского назначения. Предложенная расчетная методика моделирования также позволяет проводить анализ и поиск подходящих БП в составе композиционного материала, а также проектировать структуру ламината. В качестве дальнейшего развития работы необходимо уточнить данные для БП и вида их кривой биодеградации, а также рассмотреть использование более точных моделей микромеханики для моделирования свойств БВПКМ. Также возможным развитием может стать реализация полученной MM, как пользовательской модели в программе конечноэлементного анализа LS-Dyna. С переходом В конечно-элементное будет моделирование свойств можно дополнить модель включением нелинейного поведения (текучесть), свойственного большинству полимеров. С постепенным развитием можно также получить компьютерную модель, позволяющую проводить расчеты геометрически сложных изделий.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Авхадиев Ф. Г., Губайдуллина Р. К., Насибуллин Р. Г. Учебно-методическое пособие по численным методам анализа. 2019.
- Федоров В. Г. Импрессионные переломы костей нижних конечностей. 2017.
- 3. Gay D. Composite materials: design and applications. CRC press, 2022.
- Mallick P. K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design. – CRC press, 2007.
- Ratner B. D. et al. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.
   Elsevier, 2004.
- 6. Агаджанян В. В. и др. Биодеградируемые импланты в ортопедии и травматологии. Наш первый опыт //Политравма. 2016. №. 4. С. 85–93.
- 7. Лапатухин Е. А., Наумович С. А. Применение титана в медицине и стоматологии //Стоматология славянских государств. 2018. С. 157–159.
- Маслов Л. Б. Резонансные свойства большеберцовой кости в неповрежденном состоянии и с устройствами внешней фиксации //Российский журнал биомеханики. – 2003. – №. 2. – С. 20–34.
- Муйземнек А. Ю., Иванова Т. Н., Карташова Е. Д. Сопоставление результатов экспериментального и расчетного определения эффективных характеристики упругих свойств полимерных слоистых композитов из угле и стеклотканей //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2021. – №. 2. – С. 88–105.
- 10. Осипов Ю. В., Катько Е. В. Медицинская экспертиза при нарушениях консолидации длинных трубчатых костей конечностей. 2012.
- 11.Севастьянов Д. В. и др. Полимерные биокомпозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами (обзор) //Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 4 (49). – С. 42–50.
- 12.Шакиров А. А. Классификация композиционных материалов //Инновационная наука. – 2017. – №. 12. – С. 74–77.

- 13.Яиш М., Абдулхабиров М. А. АДАПТАЦИЯ КОСТЕЙ К НАГРУЗКАМ //Эколого-физиологические проблемы адаптации. – 2019. – С. 263–264.
- 14.Chandra R., Rustgi R. Biodegradable polymers // Progr. Polym. Sci. 1998. №
  23. P. 1273
- 15.Daniels A.U., Melissa K.C., Kirk P. A. Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone // J. of applied biomaterials. 1990. № 1. P. 57. DOI: 10.1002/jab.770010109
- 16.Dunne, M., Corrigan, O. I., & Ramtoola, Z. (2000). Influence of particle size and dissolution conditions on the degradation properties of polylactide-coglycolide particles. Biomaterials, 21(16), 1659–1668. doi:10.1016/s0142-9612(00)00040-5
- 17.Eshraghi, S., Das S. Mechanical and microstructural properties of polycaprolactone scaffolds with one-dimensional, two-dimensional, and threedimensional orthogonally oriented porous architectures produced by selective laser sintering // Acta Biomater. 2010. № 6(7). P. 2467. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.002
- 18.Estelles J.M., Vidaurre A., Duenes J.M.M. [et al.] Physical characterization of polycaprolactone scaffolds // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2008. № 19(1). P. 189. DOI: 10.1007/s10856-006-0101-2
- 19.Gogolewski S. Bioresorbable polymers in trauma and bone surgery // Injury. 2000. № 31. P. 28. DOI: 10.1016/s0020-1383(00)80020-0
- 20.Gunatillake P.A., Adhikari R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering // Eur. Cells Mater. 2003 № 5. P.1. DOI: 10.22203/ecm.v005a01
- 21.Holland S.J., Tighe BJ. Biodegradable polymers // Advances in pharmaceutical science, 1992. № 6. P. 101.
- 22.Maurus, P.B., Kaeding C.C. Bioabsorbable implant material review // Operative Techniques in Sports Medicine. 2004. № 12(3). P. 158
- 23.Middleton, JC., Tipton AJ. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices // Biomaterials. 2000. № 21 (23). P. 2335. DOI: 10.1016/s0142-9612(00)00101-0

- 24.Nair, L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials // Progr. Polym. Sci. 2007. № 32. P. 762. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017
- 25.Pietrzak W. S., Sarver D. R., Verstynen M. L. Bioabsorbable polymer science for the practicing surgeon //The Journal of craniofacial surgery. – 1997. – T. 8. – №. 2. – C. 87-91.
- 26.Reuss A. Berechnung der Fliessgrense von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle // Zeitschrift Angewandte Mathematik und Mechanik. – 1929. – No. 9. – P. 49–58.
- 27.Rezwan K., Chen Q.Z., Blaker I.I., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // Biomaterials. 2006. № 27(18). P. 3413. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.039
- 28.Sabir, M., Xu X., Li L. A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications // J. of Mater. Sci. 2009. № 44(21). P. 5713. DOI: 10.1007/s10853-009-3770-7
- 29.Shtilman M. I. Biodegradation of polymers //Journal of Siberian Federal University. Biology. 2015. T. 8. №. 2. C. 113.
- 30. Tiainen J., Soini Y., Tormala P. [et al.] Self-reinforced polylactide/polyglycolide
  80/20 screws take more than 1½ years to resorb in rabbit cranial bone // J.
  Biomed. Mater. Res. 2004. № 70B. P. 49. DOI: 10.1002/jbm.b.30013
- 31.Van de Velde, K., & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. Polymer Testing, 21(4), 433–442. doi:10.1016/s0142-9418(01)00107-6
- 32.Voigt W. Uber die Beziehung zwischen den beiden Elastizitats konstanten Isotroper Korper // Wied. Ann. – 1889. – Vol. 38. – P. 573–587
- 33.Vroman, I., Tighzert L. Biodegradable Polymers: review // Materials. 2009. №
  2. P. 307. DOI: 10.3390/ma2020307