DOI: 10.3901/JME.2020.03.216

聚醚醚酮熔融沉积成形强度工艺参数的优化^{*}

赵广宾¹ 秦 勉¹ 刘 雨² 曲晓丽¹ 丁铭超² 田 磊²
刘亚雄¹ 田小永¹ 刘彦普²

(1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710049;

2. 第四军医大学口腔医院颌面外科 西安 710032)

摘要: 为了提高聚醚醚酮(Poly-ether-ether-ketone, PEEK)熔融沉积成形(Fused deposition modeling, FDM)强度, 利用正交试验方法研究了 FDM 打印工艺参数与力学性能之间关系。对喷嘴温度、打印速度和填充角度等影响因素下 PEEK 样件的力学性能进行对比分析, 研究现有条件下最优打印参数, 提高成形质量。结果表明各个工艺参数对试验结果的影响程度不相同, 影响最为明显的是喷嘴温度, 其次是填充方式, 打印速度对试验结果的影响较小。最佳工艺参数组合为: 喷嘴温度 420℃, 打印速度 10mm·s⁻¹, 填充方式 0°。改善工艺参数后可提高 PEEK 成形件的强度, 制造出的个性化假体的力学性能能够满足临床使用的要求。一例 PEEK 假体已经成功应用于临床, 为其在临床上的广泛应用奠定基础。

关键词: 聚醚醚酮; 熔融沉积; 成形强度; 个性化植入物

中图分类号: TG156

Optimizing Fused Deposition Molding Process Parameters for Improving Forming Strength of Polyetheretherketone

ZHAO Guangbin¹ QIN Mian¹ LIU Yu² QU Xiaoli¹ DING Mingchao² TIAN Lei²
LIU Yaxiong¹ TIAN Xiaoyong¹ LIU Yanpu²

(1. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;

2. Department of Oral and Maxillofacial Surgery, School of Stomatology,
the Fourth Military Medical University, Xi'an 710032)

Abstract: In order to improve the forming strength of polyether-ether-ketone (PEEK), the relationship between the process parameters of fused deposition modeling (FDM) and mechanical properties is studied by orthogonal test. The mechanical properties of PEEK sample under the influence factors of nozzle temperature, printing speed and filling angle are compared and analyzed, and the optimal printing parameters under the existing conditions are studied to improve the forming quality. The results showed that the effects of various process parameters on the experimental results are different, the most obvious is the temperature of the nozzle, the second is the filling mode, and the printing speed has little effect on the experimental results. Optimum technological parameters combination as follow: the nozzle temperature is 420℃, the printing speed is 10 mm·s⁻¹ and 0°filling way. The strength of PEEK component can be increased by improving the process parameters, the mechanical properties of the manufactured customized implants can meet the requirement of clinical application. One case of customized PEEK implant have been successfully used in clinical and have achieved good results which lays a foundation for its wide application in clinic.

Key words: polyetheretherketone; fused deposition modeling; forming strength; personalized implant

0 前言

据统计, 每年仅在美国就有超过 100 万次的骨修复手术^[1-2]。骨缺损已成为当今世界各国需要面

对并解决的重大社会问题^[3-4]。目前医用的人工骨材料主要以钛合金为主。钛合金有许多优点, 例如抗腐蚀性能好、密度较低和高的比强度等^[5-7], 但其生物相容性较差, 因此应用受到限制。钛合金弹性模量为 110 GPa, 高弹性模量的金属假体植入人体后将会产生应力遮挡现象, 植入人体后会出现金属离子析出, 引起骨溶解吸收, 从而导致松动, 长

^{*} 国家重点研发计划(2017YFB1104100)和国家自然科学基金(51675416)资助项目。20190212 收到初稿, 20190810 收到修改稿

期使用还可能诱发癌症^[8-9]。聚醚醚酮(Poly-ether-ether-ketone, PEEK)^[10]具有优良的力学性能,耐腐蚀、耐磨损、耐疲劳好、强度高,与皮质骨的弹性模量接近,是较为理想的人工骨替换材料。

PEEK 现有加工工艺主要有注塑、数控加工、增材制造三种。传统注塑加工高分子材料,主要用于大批量生产。加工少量及单件零件的成本高,效率低。金属模具冷却较快,影响了高分子材料的性能^[11]。数控加工虽然能达到很高的加工精度,但它的材料浪费严重,加工的成本极高,而且对于加工薄壁类的零件非常困难^[12]。

增材制造技术的医学应用是现代医学与制造技术相结合的发展趋势,已成为国内外研究的热点问题之一^[13-14]。许多专家学者以 PEEK 以及 PEEK 和生物陶瓷为原材料,利用 SLS 增材制造技术和挤压技术制备了多孔支架,研究结果表明 PEEK 具有良好的力学性能,并进行了相应的应用尝试,取得比较的满意效果,展示出该技术巨大的潜在价值和市场前景^[15-17]。

熔融沉积成形(Fused deposition modeling, FDM)能够根据成形零件的不同结构和性能调整其加工方式,完美成形复杂实体或不同孔隙率的生物医用材料,在医用植入体领域备受关注,潜力巨大。一些学者完成了 PEEK 的熔融沉积成形,对打印流场进行热力学仿真分析和力学性能研究^[18-20],开展了大量的临床应用研究^[21-22]。目前,国内基于 PEEK 材料的主要集中在应用方面,对 PEEK 材料成形的基础研究相对较少。

本文系统地研究了熔融沉积成形工艺参数对成形件强度的影响,通过正交试验得出工艺参数对试验结果的影响程度和最佳工艺参数组合,使用最优参数打印出个性化假体进行临床应用。

1 试验设计

1.1 试验条件

影响制件强度的主要因素有喷嘴温度、打印速度和填充方式,将他们作为影响因子,每个因子各取 3 个水平。采用 FDM 打印机,在不同制作条件下,制作标准拉伸样件(根据 GB/T 1040.2—2006 拉伸标准,试验采用 1A 拉伸试样作为标准试样)。相同条件制作 5 个试件,以增加试验结果的可靠性。制作时,分层厚度设置为 0.20 mm,喷嘴直径为 0.4 mm,选用 100%的内部填充率填充。打印过程中每组样件都采用相同的排列方向和摆放位置,在相同

的外界条件下进行打印,排除其他不必要的因素对试验的结果造成干扰。

1.2 正交设计

以拉伸强度作为评价指标,设计三因素三水平正交试验。采用 $L_9(3^4)$ 形式的正交表安排试验。表 1 列出了 9 次试验的 3 个因子在 3 个水平的组合形式,其中 A、B、C 分别代表喷嘴温度、打印速度和填充方式。

利用多功能静力学试验机(CMT4304)进行拉伸试验,拉伸速率为 1 mm/min。每组试验条件下测试五个样件,打印的样件如图 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	喷嘴温度/℃	打印速度/(mm/s)	填充方式/(°)
1	380	10	0
2	400	20	30/60
3	420	30	45/45

图 1 拉伸试样

2 最佳制作参数的确定

正交试验样件拉伸强度如表 2 所示。

表 2 正交试验样件拉伸强度表

试验号	影响因子			拉伸强度/MPa
	A	B	C	
1	1	1	1	67.35±5.51
2	1	2	2	63.25±2.71
3	1	3	3	57.35±3.44
4	2	1	2	72.26±2.94
5	2	2	3	65.64±2.57
6	2	3	1	68.36±2.39
7	3	1	3	69.54±3.50
8	3	2	1	74.35±2.45
9	3	3	2	67.34±2.04

2.1 极差分析

对试验结果进行极差分析处理,通过计算正交表中各列的极差值 R ,以确定各因素主次关系对指标的影响程度,从而得到最优水平组合。最终分析结果由表 3 所示,各个工艺参数对试验结果的影响程度不尽相同,由主到次依次为喷嘴温度、填充方

式、打印速度。对于拉伸强度指标而言,期望其越大越好,从图 2 的趋势图可知,拉伸强度最优时对应的因素水平为 A3B1C1,即最佳工艺参数组合为喷嘴温度 420℃,打印速度 10 mm/s,填充方式 0°。

表 3 极差分析

水平	因素		
	A	B	C
K1	62.650	69.717	70.020
K2	68.753	67.747	67.050
K3	70.410	64.350	67.987
极差 R	7.760	5.367	5.843
排序	1	3	2

(a) 喷嘴温度与拉伸强度

(b) 打印速度与拉伸强度

(c) 填充方式与拉伸强度

图 2 工艺参数与拉伸强度关系

2.2 方差分析

进一步对试验数据做方差分析。根据显著性水平分析,由表 4 可知,如果定义显著水平 $P < 0.05$ 时为显著影响,则喷嘴温度对拉伸强度影响最显

著,填充方式对拉伸强度有显著的影响,打印速度对拉伸强度影响不显著。因此,试验过程中需要特别注意喷嘴温度控制和填充方式的选择。分析结论与极差分析的相同。

表 4 方差分析

	A	B	C	误差	总和
离差平方和(SS)	100.213	44.219	51.7541	2.42	198.606
自由度(df)	2	2	2	2	8
F 比	41.479	18.303	21.421	—	—
F 临界值	19	19	19	—	—
显著水平	*	—	*	—	—

3 工艺参数对力学性能影响分析

在进行了正交试验确定了各工艺参数对力学性能的影响程度以及最优工艺参数的组合,接下来对单个参数对力学性能的影响进行深入地研究和分析,由于喷嘴温度的影响效果最为显著,所以要重点分析喷嘴温度对力学特性的影响规律和机理,选取最优工艺组合作为试验条件,能够更好地研究单一因素对力学性能的影响规律,选取包含最优参数组合中喷嘴温度的参数范围,利用控制变量法,保持其他参数不变,在多组喷嘴温度条件下制作测试件,并对其进行拉伸试验。研究的其他工艺参数还有打印速度和填充方式。

3.1 喷嘴温度对力学性能的影响分析

在正交试验的基础上,继续增加喷头温度的变化范围,从 360~440℃,分析喷嘴温度对力学性能的影响规律。试验参数如下:环境温度为 20℃;打印速度为 10 mm/s;填充方式为 0°;扫描间距为 0.37 mm。

利用多功能静力学试验机(CMT4304)进行拉伸试验,拉伸速率为 1 mm/min,试验结果如图 3 所示。

图 3 喷嘴温度与拉伸强度

喷嘴温度对于 PEEK 试样的力学性能有着显著

的影响。由以上试验可知：提高喷嘴温度可以改善熔融聚醚醚酮的流动性，使其与以前的沉积材料有更好的附着力，增强了层与层之间的界面结合性能。MOHAMMAD^[17]指出，打印温度高于 430℃ 时，会引起 PEEK 降解，分子链变短，从而导致力学性能下降。

用扫描电子显微镜分别观察不同打印温度下的表面及横断面形貌特征，如图 4~6 所示。观察发现：随着打印温度的升高，丝材之间的融合效果更好，表面较为光滑。在横断面，低温打印试样的层间分层现象比较明显，有些地方还存在间隙；高温打印试样的层间连接表现出好的结合状态。拉伸断裂面相对平整，丝材熔融到一起。破坏原因是应力达到了材料的拉伸极限。

(a) 上表面

(b) 断面

图 4 打印温度为 380℃ 试样上表面及横断面电镜图

(a) 上表面

(b) 断面

图 5 打印温度为 400℃ 试样上表面及横断面电镜图

(a) 上表面

(b) 断面

图 6 打印温度为 420℃ 试样上表面及横断面电镜图

3.2 打印速度对力学性能的影响分析

分析打印速度对力学性能的影响。试验参数如下：环境温度为 20℃；喷嘴温度为 420℃；填充方式为 0°；扫描间距为 0.37 mm。

利用多功能静力学试验机(CMT4304)进行拉伸试验，试验结果如图 7 所示。

由以上试验可知：打印速度越小，打印出来的样件力学性能越好。打印速度提高之后，样件的力学性能有所降低。这是因为，打印速度小的时候，从喷嘴中挤出来的丝材有更充分的时间与上一层的基体之间融合，有利于提高粘接质量。打印速度过高时，丝材在喷嘴内融化不够充分，挤出的丝材容易夹杂着气泡。打印速度提高时，样件的受热情况

图7 打印速度与拉伸强度

变得不均匀, 样件整体容易发生翘曲变形。打印速度过高, 样件每一层上丝材之间的连接质量变差, 能明显看到丝材之间的间隙。虽然降低打印速度有利于提高样件的力学性能, 但是打印效率会大幅度降低。在打印过程中要考虑样件的强度和打印效率之间的关系, 选择合适的打印速度。

3.3 填充方式对力学性能的影响分析

分析填充方式与力学性能之间的关系。试验参数如下: 环境温度为 20℃; 喷嘴温度为 420℃; 打印速度为 10 mm/s; 扫描间距为 0.37 mm。

利用多功能静力学试验机(CMT4304)进行拉伸试验, 拉伸速率为 1 mm/min, 试验结果如图 8 所示。

图8 填充方式与拉伸强度

由以上试验可知: 打印角度为 0°时, 填充方向与受力方向相一致, 样件的承载能力得到提高。打印角度呈 30°或 45°时, 填充方向与受力方向之间存在一定范围的夹角, 样件的承载能力变差。通过改变打印角度, 可以改变样件层与层之间的连接状况, 从而导致样件表现出不同的力学性能。

4 临床应用案例

患者右侧上颌缺损, 严重影响其正常容貌、进食及语言等生理功能, 采用数字化正颌外科技术联合个性化 PEEK 颧颌关节重建的方法, 精确恢复患者颌骨完整性, 重建正常面容和咬合功能。根据医生的手术方案, 将病变部分骨骼切除, 然后利用颌面骨骼对称原则, 参照左侧上颌骨原始数据, 镜像、

修剪, 制作出右侧上颌骨假体初步模型, 如图 9 所示。使用熔融沉积成形工艺, 工艺参数为上述试验得到的最优参数组合, 打印出个性化 PEEK 植入物。打印完成后, 去掉多余的支撑, 将表面打磨光滑, 经过喷砂处理之后, 最终假体成品件如图 10 所示。体外模拟显示制造出的假体与原始上颌骨颌骨配合良好, 如图 11 所示。手术植入假体的过程如图 12 所示, 术后效果良好, 未发现感染等不良反应。

图9 颌骨假体模型

图10 上颌骨假体

图11 体外模拟配合

图12 植入假体

5 结论

进行了打印工艺参数正交试验, 研究喷嘴温度、打印速度、填充方式这三组因素对试样拉伸强度的影响规律。各工艺参数对试验结果的影响程度不相同, 影响最为明显的是喷嘴温度, 其次是填充方式, 打印速度对试验结果的影响较小。最佳工艺参数组合为: 喷嘴温度为 420℃, 打印速度为 10 mm/s, 填充方式为 0°。

传统注塑工艺制备的 PEEK 样件的拉伸强度为 80 MPa 左右, 多点柔性注塑工艺制备的样件的拉伸强度为 72 MPa。与注塑工艺相比, 本研究通过 FDM 制备的样件的拉伸强度较低(67 MPa 左右), 主要原因是高温高压注塑工艺所形成的材料更加致密^[23]。但经过本研究对成形强度工艺参数的优化, 选取最优参数组合打印的样件的拉伸强度仍然能够达到 70 MPa 以上, 可以满足颅颌面骨植入物对于力学性能的要求。优化打印工艺之后制造的 PEEK 假体成功在临床上应用。

参 考 文 献

- [1] BLUMER M J F, LONGATO S, FRITSCH H. Structure formation and role of cartilage canals in the developing bone[J]. *Annals of Anatomy-Anatomischer Anzeiger*, 2008, 190(4): 305-315.
- [2] BARLOW J W, LEE G, CRAWFORD R H, et al. Artificial bone implants: U.S.Patent.6183515[P]. 2001-02-06.
- [3] REYNDERS R M, RONCHI L, LADU L, et al. Insertion torque and orthodontic mini implants: A systematic review of the artificial bone literature[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 2013, 227(11): 1181-1202.
- [4] DU D, USHIDA T, FURUKAWA K S. Influence of cassette design on three-dimensional perfusion culture of artificial bone[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 2015, 103(1): 84-91.
- [5] PEPPAS N A, LANGER R. New challenges in biomaterials[J]. *Science*, 2014, 263(5154): 1715-1720.
- [6] BONFIELD W. Composites for bone replacement[J]. *Journal of Biomedical Engineering*, 2013, 10(6): 522-526.
- [7] 许晓东. 面向快速成型技术高分子生物医学材料的研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
XU Xiaodong. Study on the polymeric biomedical materials for rapid prototyping technology[D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [8] SHIM J H, KIM J, PARK M, et al. Development of a hybrid scaffold with synthetic biomaterials hydrogel using solid freeform fabrication technology[J]. *Biofabrication*, 2011, 3(3): 034102.
- [9] 赵纯, 张玉龙. 聚醚醚酮[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
ZHAO Chun, ZHANG Yulong. Polyetheretherketone[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [10] ZHAO Feng, LI Dichen, JIN Zhongmin. Preliminary investigation of poly-ether-ether-ketone based on fused deposition modeling for medical applications[J]. *Materials*, 2018, 11(2): E288.
- [11] WU W Z, GENG P, ZHAO J, et al. Manufacture and thermal deformation analysis of semicrystalline polymer polyether ether ketone by 3D printing [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(S5): S5-12-S5-6.
- [12] Steven M K. Peek biomaterials handbook [M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [13] 于方丽, 周永强, 张卫珂, 等. 羟基磷灰石生物材料的研究现状、制备及发展前景[J]. *陶瓷*, 2006(2): 7-12.
YU Fangli, ZHOU Yongqiang, ZHANG Weike, et al. The present and prospect of research on hydroxyapatite bioceramic materials[J]. *Ceramic*, 2006(2): 7-12.
- [14] ZAKHAROV L A, POLUNINA L A, POLUNIN K E, et al. Calcium hydroxyapatite for medical applications[J]. *Inorganic materials*, 2014, 40(6): 735-743.
- [15] WILMOWSKY. In vivo evaluation of β -TCP containing 3D laser sintered poly(ether ether ketone)composites in pigs[J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2009, 24(2): 169-184.
- [16] SHISHKOVSKY. Layer wise laser-assisted sintering and some properties of iron oxide core/PEEK shell magnetic nanocomposites[J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 146: 85-91.
- [17] MOHAMMAD V. Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2015, 40: 5349-5355.
- [18] 张钰. 聚醚醚酮仿生人工骨 3D 打印热力学仿真及试验研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
ZHANG Yu. Thermodynamic simulation and experiment of 3D printing of bionic artificial bone with Polyetheretherketone (PEEK) [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [19] 赵帝. 仿生人工骨 3D 打印流场仿真分析及试件力学性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
ZHAO Di. The fluid analysis of biological artificial bone manufactured by 3D printing and the mechanical property study of printing part[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [20] 赵峰, 李涤尘, 靳忠民, 等. PEEK 熔融沉积成形温度对零件拉伸性能的影响[J]. *电加工与模具*, 2015(5):

- 43-47.
ZHAO Feng, LI Dichen, JIN Zhongmin, et al. Effect of PEEK fused deposition modeling temperature on tensile properties of parts[J]. Electrical Machining and Mould, 2015(5): 43-47.
- [21] 王国良, 公方和, 刘金龙, 等. 聚醚醚酮在颅骨缺损个体化重建手术中的应用[J]. 中国微侵袭神经外科杂志, 2013, 18(10): 456-458.
WANG Guoliang, GONG Fanghe, LIU Jinlong, et al. Individualized reconstructive surgery for skull defects with poly-ether-ether-ketone materials[J]. Chinese Journal of Minimally Invasive Neurosurgery, 2013, 18(10): 456-458.
- [22] 李涤尘, 杨春成, 康建峰, 等. 大尺寸个体化 PEEK 植入物精准设计与控性定制研究[J]. 机械工程学报, 2018, 54(23): 135-139.
LI Dichen, YANG Chuncheng, KANG Jianfeng, et al. Precision design and control-performance manufacturing research of large-size individualized PEEK implants[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(23): 135-139.
- [23] 谭力新, 刘亚雄, 陈若梦, 等. 个性化聚醚醚酮颅骨植入物多点柔性注塑工艺[J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(8): 130-136.
TAN Lixin, LIU Yaxiong, CHEN Ruomeng, et al. Multi-point flexible molding for personalized PEEK skull repair[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(8): 130-136.
-
- 作者简介: 赵广宾, 男, 1989 年出生, 博士研究生。主要研究方向为生物 3D 打印。
E-mail: zhaoguangbin333@163.com
刘亚雄(通信作者), 男, 1964 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为增材制造, 生物 3D 打印及仿生制造。
E-mail: yaxiongliu@163.com
刘彦普, 男, 1957 年出生, 博士, 主任医师, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为组织再生、颌面缺损畸形修复重建。
E-mail: liuyanpu@fmmu.edu.cn