

3D 打印树脂模具注塑聚醚醚酮成形精度研究

刘绘龙¹, 孙文森², 刘亚雄³, 刘彦普⁴, 吴艳¹, 蒋耀军⁵

(1. 郑州大学第一附属医院医学 3D 打印中心, 450052, 郑州; 2. 西安交通大学机械制造系统工程国家
重点实验室, 710049, 西安; 3. 季华实验室, 528000, 广东佛山; 4. 中国人民解放军空军军医
大学口腔医院, 710032, 西安; 5. 郑州大学第一附属医院放射科, 450052, 郑州)

摘要: 针对提出的利用光固化 3D 打印制造注塑模具,通过注塑工艺获得个体化聚醚醚酮(PEEK)植入物的方案,采用 3 种树脂材料光固化制造注塑模芯,评估了树脂模芯在极端注塑条件下的保形能力,测试分析了 3D 打印及注塑工艺中标准样件的尺寸误差,通过具有典型复杂结构的个体化 PEEK 下颌骨关节窝植入物对制造过程中的形状误差进行了测定和分析。结果表明:光固化 3D 打印树脂模芯在极端注塑条件下仍具有良好的保形能力,完全可以注塑高熔点 PEEK 植入物;个体化 PEEK 植入物的制造误差主要来源于模芯的制造误差和注塑过程中模芯热胀冷缩产生的形变误差;复杂结构 PEEK 植入物(下颌骨关节窝)正、负 3D 偏差的平均值为 0.127 mm 和 -0.387 mm,以负误差为主,通过误差补偿可完全满足医用个体化植入物的精度要求。

关键词: 聚醚醚酮;3D 打印;注塑;个体定制;精度

中图分类号: TB324 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202112008 **文章编号:** 0253-987X(2021)12-0064-06



OSID 码

Forming Precision of PEEK Injection Molding with 3D Printing Resin Mold

LIU Huilong¹, SUN Wensen², LIU Yaxiong³, LIU Yanpu⁴, WU Yan¹, JIANG Yaojun⁵

(1. Medical 3D Printing Center, The First Affiliated Hospital, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;
2. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. Ji Hua Laboratory, Foshan 528000, China; 4. School of Stomatology, PLA Air Force Military Medical University, Xi'an 710032, China; 5. Department of Radiology The First Affiliated Hospital, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: In view of the proposed method for manufacturing injection mold by 3D printing technology of stereolithography and obtaining the personalized polyetheretherketone (PEEK) implant through injection molding process, three kinds of stereolithographic resin for printing mold cores are tested and evaluated for the ability to resist deformation under extreme injection molding conditions. The dimensional error of the standard samples obtained by 3D printing + injection molding process is measured and determined and the shape error is gained and analyzed via a personalized PEEK implant of mandibular joint socket with a typical complex structure. The results show that the three kinds of resin mold cores are endowed with good shape retention ability even under extreme injection molding conditions, and can be perfectly used for injecting PEEK implant with high melting point. The manufacturing errors of the personalized PEEK implant mainly come from the manufacturing error of the mold core and the deformation error due

to thermal expansion and contraction of the mold core during the injection molding process. The average value of positive and negative 3D deviation is respective 0.127 mm and -0.387 mm for mandibular joint socket implant with complex structure, and negative error is in the majority, which suggests that the accuracy requirements of the medical personalized implant can be met by error compensation.

Keywords: polyetheretherketone; stereolithography; injection molding; personalization; precision

聚醚醚酮(PEEK)作为新一代骨修复重建材料,具有良好的生物相容性以及 与患者骨骼相近的弹性模量,能有效避免金属植入物的应力遮挡导致的骨萎缩^[1-5]。个体化是骨科植入物重要的发展方向,只有个体化植入物才能实现更精准的骨修复重建^[6-9]。目前,增材制造(3D 打印)是公认的制造个体化植入物最有效的方法,能避免数控加工导致的材料浪费^[10-13]。但 3D 打印目前普遍存在制件力学性能差的问题,力学性能无法达到传统工艺制件的力学性能,限制了 3D 打印的 PEEK 植入物在骨修复领域的应用^[14-16]。

采用光固化 3D 打印制造注塑模具,实现植入物的个体化外形,通过传统注塑工艺实现植入物的力学性能。这种方法既保留了传统工艺的制件力学性能优势,又结合了 3D 打印擅长构建复杂、个体化结构的优势。本文在文献[17]提出复合工艺方法的基础上进一步进行了精度实验测试和分析研究。

1 光固化树脂模具保形能力

采用软化温度较低的光敏树脂模芯注塑熔点达到 343 ℃ 的 PEEK 植入物,最大问题是注塑过程中模芯产生变质和软化导致的模腔变形问题^[18-20]。为了评估树脂模芯在注塑 PEEK 过程中抵抗变形的能力,选用 3 种不同热变形温度的树脂材料,制造注塑模芯并进行注塑实验,树脂材料参数如表 1。

表 1 3 种树脂材料的物理参数

Table 1 Physical parameters of three kinds of resins

模芯树脂类型	热变形温度/℃	颜色
SPR6000	71	白色
LCD1100	110	红色
LCD9900	300	透明

实验模拟图 1 显示的极端注塑状态(大多数植入物的设计不会采用这样尖锐的结构):当 PEEK 熔融胶体包裹模芯中的尖锐圆锥形凸起时,模芯凸起部分温度急剧增加,使凸起软化和热解变形。

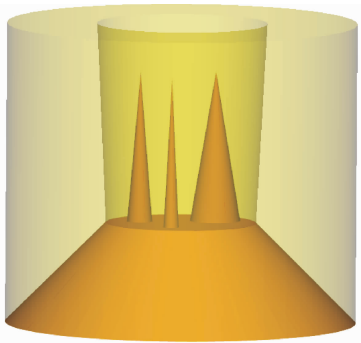
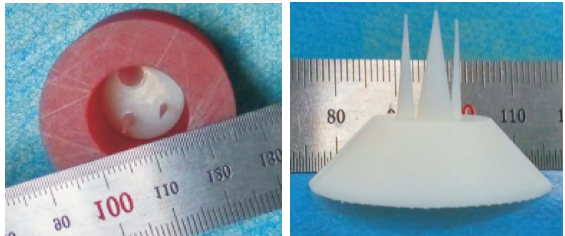


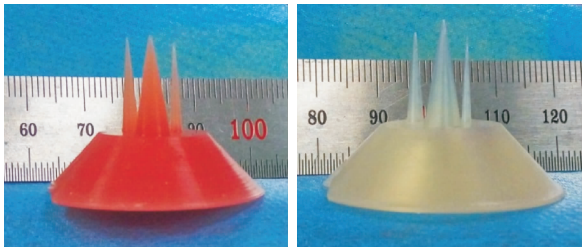
图 1 模芯结构图
Fig. 1 Mold core structure

圆锥凸起结构高度为 15 mm,底面直径不同,分别为 1.5、2.5、5 mm,模拟不同受热程度的树脂模芯在 PEEK 熔融胶体内部的状态。

采用桌面级光固化成形设备,制造 3 种树脂材料的模芯底座,如图 2 所示。



(a)整体模芯 (b)SPR6000 树脂底座



(c)LCD1100 树脂底座 (d)LCD9900 树脂底座

图 2 3 种树脂制作的注塑模芯

Fig. 2 Injection mold cores made of three different resins

用固定的 PEEK 注塑参数注塑不同树脂制造的模芯。模芯采用斜面自动扣合的合模方式,使用钢板和拧紧螺钉固定模芯底座和成形圆柱^[17]。

PEEK 材料选用中研高性能工程塑料股份有限公司的 PEEK 330G 粒料,注塑温度为 373 ℃,注塑压力为 12 MPa。

注塑完成后,对树脂模芯的成形效果进行测量和统计。使用切割机对 PEEK 样件和模芯进行剖切处理,剥离出 PEEK 样件内部的树脂圆锥突起,部分 PEEK 样件的剖切面如图 3 所示。耐高温树脂 LCD9900 的成形效果最好,其他两种树脂模具虽然有轻微变化,但仍能保持模具形状。其中,图 3c 中箭头所指的模具边缘处存在气孔,说明树脂模具材料与 PEEK 的界面存在浸润性问题或者注塑的排气问题,可以通过对 PEEK 料的干燥或者在模具上开设排气孔来解决。

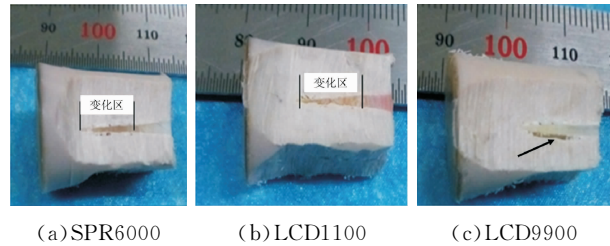


图 3 3 种树脂模具注塑后的变质变形情况
Fig. 3 Deformation of three kinds of resin molds after injection

使用游标卡尺测量模芯圆锥凸起的剩余长度,与注塑前圆锥凸起的初始长度作对比。模芯圆锥凸起在注塑前后的长度差(见表 2)可以衡量模芯承受 PEEK 注塑的能力大小。

表 2 3 种树脂模芯圆锥凸起的损失高度统计
Table 2 Statistics of loss height of cone bulge of three resin cores

模具	损失高度/mm		
	D=5 mm	D=2.5 mm	D=1.5 mm
SPR6000(白)	0.20	0.16	3.88
LCD1100(红)	0.90	1.28	2.19
LCD9900(透明)	0.56	0.34	5.42
平均值	0.55	0.59	3.83

根据表 2 模芯圆锥凸起的损失高度统计数据,使用 Origin 8.0 软件制作出圆锥不同底座直径对应的损失高度平均值,如图 4 所示。

图 4 表明,模芯圆锥凸起的底面直径为 5、2.5 mm 时,圆锥凸起高度损失较低,模芯的塑形能力比较优良;模芯圆锥凸起的底面直径为 1.5 mm 时,模芯的圆锥凸起由于强度下降,高度损失明显增加,总

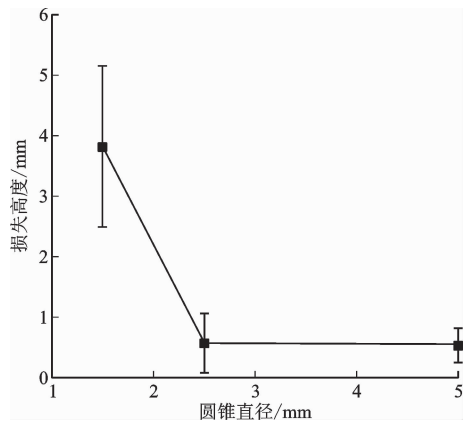


图 4 不同粗细圆锥在注塑过程中的损失高度
Fig. 4 The loss height of cone with different sizes during injection molding

体形态仍然能够保持完整。

2 PEEK 力学试样尺寸误差

综合考虑,模具树脂选用 LCD1100,以拉伸强度标准样件测定尺寸误差。样件的设计长度为 90 mm,端部宽为 10 mm,用游标卡尺分别测量模腔注塑前的长、宽尺寸以及 PEEK 样件的长、宽尺寸(见图 5)。每个尺寸测 10 个样件,测量误差结果如表 3 所示。



图 5 PEEK 试样尺寸测量
Fig. 5 Size measurement of PEEK sample

表 3 试样尺寸误差测量统计结果
Table 3 Dimensional error measurement statistics

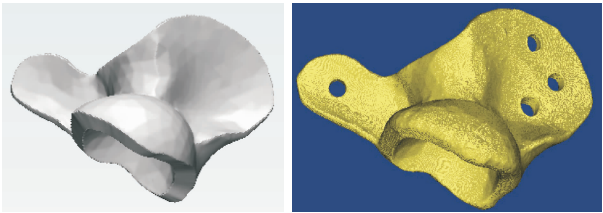
试样尺寸	设计尺寸 /mm	平均误差 /mm	相对误差 /%	相对均 方差/%
试样长度	90	-1.37±0.11	-1.50	0.12
模腔长度	90	-0.68±0.07	-0.75	0.07
试样宽度	10	-0.45±0.07	-4.50	0.71
模腔宽度	10	-0.25±0.03	-2.50	0.27

表 3 表明,个体化 PEEK 注塑工艺的误差主要来源于模芯的制造误差和注塑过程中模芯冷缩产生的形变误差。但热胀过程一定程度上抵消了模腔打

印误差和冷却收缩误差,通过模型预放能补偿大部分误差,理想情况下,样件误差为 $\pm 0.11\text{ mm}$ 。

3 个体化 PEEK 植入物形状误差

对个体化 PEEK 关节窝植入物使用德国 YX-LON(Feinfocus)公司的 Y. CheetahX 型微米 X 射线三维成像系统进行扫描、重建,获得植入物的反求模型。将反求模型导入 Geomagic Qualify 2013 软件中,与原设计模型对比(见图 6),进行误差分析(见图 7)。设计模型为基准模型,反求模型为测试模型。

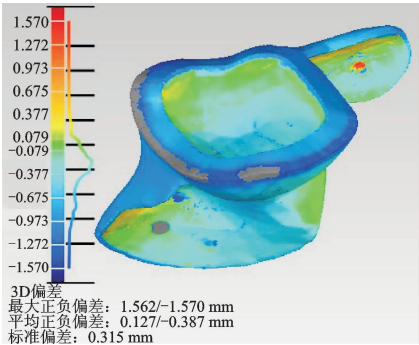


(a)关节窝设计模型 (b)关节窝植入物反求模型

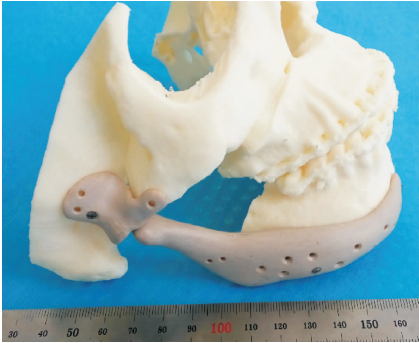
图 6 个体化 PEEK 关节窝模型

Fig. 6 Individualized PEEK joint socket model

图 7 中的灰色区域为未匹配区域,原因是 PEEK 关节窝植入物进行了打孔和倒圆角后处理。



(a)关节窝误差匹配



(b)关节窝植入物

图 7 个体化 PEEK 关节窝形状误差分析
Fig. 7 Analysis of shape error of individualized PEEK joint socket

图 7 表明,PEEK 关节窝植入物正、负 3D 偏差的平均值为 0.127 mm 和 -0.387 mm ,总体满足个体化植入物的精度要求。3D 偏差的分布直方图显示,偏差主要集中于负值区域,即反求模型总体小于设计模型。

图 7 所示个体化 PEEK 植入物误差产生的原因主要有 3 种:

- (1)3D 打印模芯的制造误差;
- (2)注塑工艺误差,主要存在于注塑过程中高分子模具及 PEEK 植入物热胀冷缩产生的形变误差;
- (3)由于反求模型需要重新定位,因此存在反求模型和原设计模型的匹配误差,实际个体化 PEEK 植入物的制造误差要小于分析误差。

结合文献[21]及实验数据,经计算可得 3D 打印模芯的制造误差、注塑工艺误差、反求模型和原设计模型的匹配误差三者之间的比例约为 $10:10:7$ 。

将关节窝植入物设计模型体积每次缩小为原体积的 99.5% ,与反求模型重新进行匹配分析,发现 3D 偏差平均值有所下降。多次重复缩小设计模型和原设计模型对比分析,统计数据如图 8 所示。

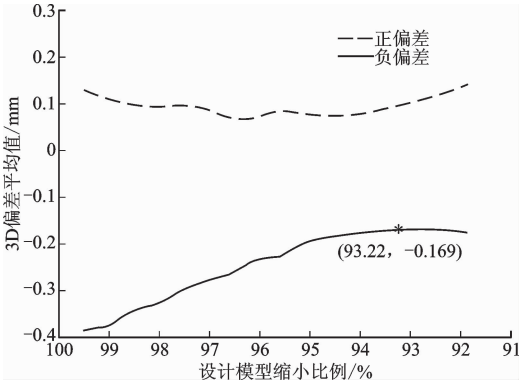


图 8 PEEK 关节窝缩小模型与反求模型误差趋势分析

Fig. 8 Analysis of the error trend of PEEK joint socket between reduction model and reverse model

图 8 表明:随着设计模型的缩小,反求模型与设计模型的误差降低;负误差平均值较高,降低明显;正误差平均值较低,基本稳定在 0.1 mm 左右。当体积缩小为原始尺寸的 93.2% 时,负 3D 偏差平均值为 -0.169 mm ,达到最小值,即进行模型补偿可导致系统误差下降,残留随机误差约为 0.17 mm 。

4 讨论与结论

(1)对 3 种光敏树脂注塑模具的注塑实验表明,通过 3D 打印低软化温度树脂模具来注塑具有高熔点植入物是可行的,虽然光敏树脂模具在极端注塑

条件下可能产生变质,但仍能保持模具总体形状,保证了植入物的注塑精度。这表明,即使采用软化温度较低的树脂模具,也能保持注塑过程中的模腔形态,正是这种复合制造方法的便利性。这一方法对其他个体化高分子医疗植入物的制造也具有参考价值。

(2)PEEK 注塑植入物误差主要来源于光固化模芯的制造误差和 PEEK 植入物在注塑过程中的热胀冷缩误差。光固化树脂模芯的误差一般表现为模腔表面沿法向向材质外的偏移误差,导致注塑 PEEK 植入物的尺寸小于设计模型尺寸。注塑过程中的 PEEK 植入物的膨胀由于受到模具限制,总体表现为负误差。

(3)由于热膨胀和冷收缩过程均受到模芯的制约,复杂结构件(如关节窝植入物)在注塑环节产生的误差小于标准件在注塑过程中产生的误差。通过植入物设计模型缩放补偿,可以有效提高 PEEK 植入物的成形精度。

参考文献:

- [1] KURTZ S M, DEVINE J N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants [J]. *Biomaterials*, 2007, 28(32): 4845-4869.
- [2] PANAYOTOV I V, ORTI V, CUISINIER F, et al. Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2016, 27(7): 118.
- [3] BRANDICOURT P, DELANOË F, ROUX F E, et al. Reconstruction of cranial vault defect with polyetheretherketone implants [J]. *World Neurosurgery*, 2017, 105: 783-789.
- [4] BATHALA L, MAJETI V, RACHURI N, et al. The role of polyether ether ketone (PEEK) in dentistry: a review [J]. *Journal of Medicine and Life*, 2019, 12(1): 5-9.
- [5] NAJEEB S, ZAFAR M S, KHURSHID Z, et al. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics [J]. *Journal of Prosthodontic Research*, 2016, 60(1): 12-19.
- [6] 邓纯博, 刘冬妍, 刘吉泉, 等. 聚醚醚酮及其复合材料作为骨科植入物的研究进展 [J]. *生物医学工程与临床*, 2009, 13(5): 473-476.

473-476.

- [7] AHMAD S, LIU Yaxiong, DONG Lele, et al. Simulation of hip implant with respect to the clearance between the bone and endoprosthesis: a case study [J]. *Procedia CIRP*, 2020, 89: 68-73.
- [8] 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 Remeng, et al. Multi-point flexible molding for personalized PEEK skull repair [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2016, 50(8): 130-136.
- [9] PALAZZO G, RONSIVALLE V, OTERI G, et al. Comparison between additive and subtractive CAD-CAM technique to produce orthognathic surgical splints: a personalized approach [J]. *Journal of Personalized Medicine*, 2020, 10(4): 273.
- [10] 段翔远. 特种工程塑料聚醚醚酮应用进展 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(5): 183-185.
- [11] 袁帅, 陈陶, 李帝泽, 等. 三维打印个性化钛网在美学区牙槽骨缺损骨增量中应用的效果评估 [J]. *中华口腔医学杂志*, 2020, 55(11): 878-884.
- YUAN Shuai, CHEN Tao, LI Dize, et al. Assessment of the clinical effect regarding three-dimensional printing individualized titanium mesh for bone augmentation in the esthetic area [J]. *Chinese Journal of Stomatology*, 2020, 55(11): 878-884.
- [12] 王新宇, 阮诗伦, 常保宁, 等. 聚醚醚酮材料改性、加工与应用 [J]. *精密成形工程*, 2016, 8(1): 27-31, 42.
- WANG Xinyu, RUAN Shilun, CHANG Baoning, et al. Material modification, processing and application of PEEK [J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2016, 8(1): 27-31, 42.
- [13] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges [J]. *Composites: Part B Engineering*, 2018, 143: 172-196.
- [14] SINGH S, PRAKASH C, RAMAKRISHNA S. 3D printing of polyether-ether-ketone for biomedical applications [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 114: 234-248.
- [15] 张钰. 聚醚醚酮仿生人工骨 3D 打印热力学仿真及实验研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014: 3-11.
- [16] 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: 2-12.
- [17] 刘绘龙, 刘亚雄, 孙文森, 等. 个性化聚醚醚酮植入

- 物的制造工艺研究 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(12): 72-79.
- LIU Huilong, LIU Yaxiong, SUN Wensen, et al. Manufacturing process of personalized polyetheretherketone implants [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(12): 72-79.
- [18] FRICK C P, DIRIENZO A L, HOYT A J, et al. High-strength poly(para-phenylene) as an orthopedic biomaterial [J]. Journal of Biomedical Materials Research: Part A, 2014, 102(9): 3122-3129.
- [19] GHEISARI R, BÁRTOLO P, GODDARD N, et al. An experimental study to investigate the micro-stereolithography tools for micro injection molding [J]. Rapid Prototyping Journal, 2017, 23(4): 711-719.
- [20] GIBOZ J, COPPONNEX T, MÉLÉ M. Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007, 17(6): R96-R109.
- [21] 周言敏, 李建芳, 王君. 光学测量技术 [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2013: 8-12.

(编辑 杜秀杰)

(上接第 63 页)

- [15] 陈江城, 张小栋. 人体下肢行走关节连续运动表面肌电解码方法 [J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(6): 61-67.
- CHEN Jiangcheng, ZHANG Xiaodong. Surface electromyography decoding for continuous movement of human lower limb during walking [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(6): 61-67.
- [16] 李瀚哲, 张小栋, 李睿, 等. 利用运动准备电位的人体下肢自主运动意图预先感知方法 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(10): 16-23.
- LI Hanzhe, ZHANG Xiaodong, LI Rui, et al. A pre-perception method for voluntary movement intention of lower limb using readiness potential [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(10): 16-23.
- [17] 贾山, 王兴松, 路新亮, 等. 基于踝关节处人机位姿误差的外骨骼摆动腿控制 [J]. 机器人, 2015, 37(4): 403-414.
- JIA Shan, WANG Xingsong, LU Xinliang, et al. Control of the exoskeleton's swing leg based on the human-machine posture error at ankle joint [J]. Robot, 2015, 37(4): 403-414.
- [18] SONG Jiyuan, ZHU Aibin, TU Yao, et al. Human body mixed motion pattern recognition method based on multi-source feature parameter fusion [J]. Sensors, 2020, 20(2): 537.
- [19] SONG Jiyuan, ZHU Aibin, TU Yao, et al. Effects of different feature parameters of sEMG on human motion pattern recognition using multilayer perceptrons and LSTM neural networks [J]. Applied Sciences, 2020, 10(10): 3358.
- [20] 屠尧, 朱爱斌, 宋纪元, 等. 下肢外骨骼康复机器人人机交互力自适应导纳控制 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(6): 9-16.
- TU Yao, ZHU Aibin, SONG Jiyuan, et al. Adaptive admittance control of man-robot interaction force for lower limb exoskeleton rehabilitation robot [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(6): 9-16.
- [21] 武晓虎. 基于 S 曲线的数控系统自适应样条插补算法研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015: 15-27.

(编辑 刘杨 陶晴)