

3D 打印聚醚醚酮复合材料人工骨的成型参数优化

张继坤¹, 乌日开西·艾依提¹, 阿依古丽·喀斯木¹, 贾儒¹, 阿里木江·阿不来提²

(1. 新疆大学机械工程学院, 830017, 乌鲁木齐; 2. 新疆医科大学第一附属医院显微修复外科, 830000, 乌鲁木齐)

摘要: 为了提高 3D 打印聚醚醚酮(PEEK)人工骨与人骨力学性能匹配度,同时改善 PEEK 材料生物活性,使用羟基磷灰石(HA)增强生物活性的 PEEK 丝材,对熔融沉积成型(FDM)PEEK/HA 复合材料的成型参数进行了优化。设计了正交试验,对填充方向、打印速度、分层厚度和打印温度等重要因素对试样力学性能的影响规律进行了研究。采用三维全场应变测量分析系统对试样在力学试验中的应变场进行测量,采用微米 X 射线三维成像系统对试样内部缺陷进行分析,得到了各因素对试样力学性能的影响规律,获得了优化打印参数,并通过细胞黏附与增殖试验验证了 PEEK/HA 材料的生物相容性。试验结果表明:各因素对拉伸强度的影响程度由大到小依次为打印速度、填充方向、分层厚度、打印温度,最大拉伸强度为 69.63 MPa;对弯曲强度的影响程度由大到小依次为填充方向、打印速度、分层厚度、打印温度,最大弯曲强度为 99.5 MPa。优化参数打印的 PEEK/HA 试样的力学性能与人皮质骨相当,且具备了良好的生物活性。

关键词: 3D 打印;聚醚醚酮;复合材料;人工骨;力学性能

中图分类号: TH145 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202208003 **文章编号:** 0253-987X(2022)08-0022-10



OSID 码

Optimization of Printing Parameters of 3D Printed Polyetheretherketone Composite Artificial Bone

ZHANG Jikun¹, Wurikaixi AIYITI¹, Ayiguli KASIMU¹, JIA Ru¹, Alimujiang ABULAITI²

(1. School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China;

2. Department of Microreconstructive Surgery, First Affiliated Hospital of Xinjiang Medical University, Urumqi 830000, China)

Abstract: To make the mechanical properties of 3D printed polyetheretherketone (PEEK) artificial bones better match with those of human bones, and to improve the bioactivity of PEEK materials, the parameters for printing PEEK/HA composites through fused deposition molding (FDM) are optimized using PEEK fiber with bioactivity enhanced by hydroxyapatite (HA). Orthogonal experiments are designed to study the effects of important factors such as filling direction, printing speed, layer thickness and printing temperature on the mechanical properties of the specimens. In the mechanical experiment, the strain field of the specimens is measured with the three-dimensional full-field strain measurement and analysis system, and the internal defects of the specimens are analyzed with micron X-ray three-dimensional imaging system to find out the influences of various factors on the mechanical properties of the specimens, so the optimized printing parameters are obtained. The biocompatibility of PEEK/HA material was tested by cell adhesion and proliferation experiment. The experimental results show that the

收稿日期: 2022-03-24。 作者简介: 张继坤(1996—),男,硕士生;乌日开西·艾依提(通信作者),男,教授,博士生导师。
基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2020D01C067);国家自然科学基金资助项目(52065063)。
网络出版时间: 2022-04-28 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20220427.1726.002.html>

factors rank in this order in terms of their influences on the tensile strength: printing speed, filling direction, delamination thickness, printing temperature, and the maximum tensile strength is 69.63 MPa; and rank in this order in terms of their influences on the bending strength: filling direction, printing speed, delamination thickness, printing temperature, and the maximum bending strength is 99.5 MPa. The PEEK/HA specimens printed with optimized parameters have equivalent mechanical properties of human cortical bone, and have good bioactivity.

Keywords: 3D printing; PEEK; composite; artificial bone; mechanical property

由外伤、肿瘤切除等引起的骨缺损需要通过手术在患者体内植入人工骨植入物来进行治疗,全球每年进行超过 220 万例的骨植入手术以重建各类骨缺损^[1-3]。钛合金植入物因力学性能优异得到广泛应用,但因其弹性模量与骨骼相差较大而造成的应力遮挡会导致骨质疏松,此外还存在生物惰性、表面生物活性不佳等不足^[4-6]。以羟基磷灰石(HA)为代表的生物陶瓷材料植入物的生物活性和骨整合能力好,但脆性较大^[7-8]。聚乙烯、聚乳酸等高分子材料植入物加工成型方便,但机械性能较低^[9-10]。

聚醚醚酮(PEEK)是一种半结晶高分子材料,具有机械性能优异、生物相容性好、X 线可透过性等特点,尤其是 PEEK 的弹性模量与正常人体骨组织更为接近,可以减弱或消除应力遮挡效应^[11-12]。自上世纪 90 年代开始 PEEK 逐渐成为骨科内植入物研究的热点材料之一,是脊柱、关节和创伤等领域中非常有前景的内植入物材料。纯 PEEK 是生物惰性材料,不利于成骨细胞的黏附增殖,骨整合性欠佳,在一定程度上抑制了其在骨植入物方面的应用^[13-14]。HA 是人体骨骼和牙齿的主要无机成分^[15-16],具有良好的生物活性和骨传导性,能与人体骨组织形成牢固的骨整合。将 PEEK 与 HA 混合制备复合材料,可以在保持骨植入物良好机械性能的同时提高其生物活性,有利于与人体组织结合,增加远期骨整合性能。

3D 打印骨植入物具有更高的设计自由度和更少的原材料浪费,结合 CT、MRI 获取患者的个体数据,利用 CAD 技术在术前为患者准确设计定制化的骨植入物,再利用 3D 打印实现多种材料、多层次结构的宏微一体化制造,能够实现对骨植入物形状和性能的精确控制^[17]。

PEEK 及其复合材料材料的 3D 打印逐渐被关注,目前主要采用激光选区烧结(SLS)和熔融沉积成型(FDM)进行打印^[18-19]。SLS 精度较高、能够制备具有内部连通微孔的点阵结构,但大多数 SLS 设备在成形过程中不能使用多种材料打印,对有增强

相的 PEEK 复合材料的 3D 打印不易实现。大部分 FDM 设备使用丝材,可以使用预先加入 HA、碳纤维等增强相预制的复合材料丝材进行打印^[20-21],是一种非常适宜制备复杂形状的复合材料骨植入物的 3D 打印方法。

与传统注塑模具成型不同^[22-24],3D 打印过程是材料逐渐累积的过程,打印件的性能受到打印过程中的多种参数因素影响,打印件的性能与原始材料的性能存在差别^[25]。本文采用 FDM 法打印了 HA 质量分数为 10% 的 PEEK/HA 复合材料试样,对填充方向、打印速度、分层厚度和打印温度等 4 个重要因素对试样性能的影响规律进行了研究。

1 正交试验设计

对于有承重需求的人工骨植入物,力学性能是保证其承载能力的关键,而不同因素的参数组合对 3D 打印样件力学性能的影响也不相同,以拉伸强度和弯曲强度为评价标准,采用 $L_9(3^4)$ 为表头设计四因素三水平的正交试验来确定最优打印参数。表 1 列出了 9 次试验的 4 个因素在 3 个水平的组合形式,其中因素 A、B、C、D 分别代表填充方向 θ 、打印速度 v 、分层厚度 h 和打印温度 t ,各因素水平取值范围根据前期单因素研究的结果确定,试验因素水平表如表 1 所示。

表 1 试验因素水平表
Table 1 Test factor level table

水平	填充方向 / $^{\circ}$	打印速度 / $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	分层厚度 / mm	打印温度 / $^{\circ}\text{C}$
1	0	20	0.1	380
2	45	30	0.2	410
3	90	40	0.3	440

2 力学试验

2.1 试样制备

采用 ENGINEER Q300 打印机制备拉伸、弯曲

试样,PEEK/HA 丝直径为 1.75 mm 的打印机自带丝材。HA 含量越高,PEEK/HA 复合材料的生物活性越好,但 HA 含量的增加会降低复合材料的力学性能。本研究采用了常用 HA 质量分数为 10% 的 PEEK/HA 复合丝材,打印前将丝材在 80 ℃ 的烘箱中干燥。根据 GB/T 1040—2018 制备拉伸试样,拉伸试样的填充方向、试样尺寸如图 1 所示。根据 GB/T 9341—2008 制备弯曲试样,弯曲试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,每组均打印 3 个试样。

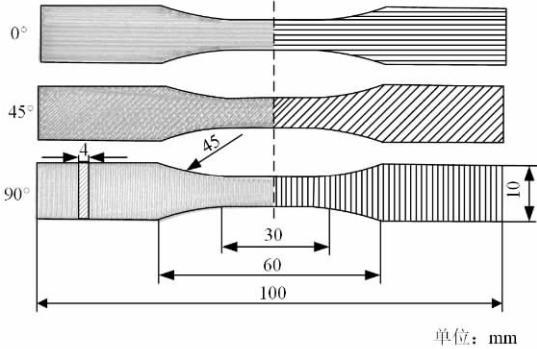


图 1 拉伸试样的填充方向

Fig. 1 Filling direction of the tensile test specimens

利用万能力学试验机(瑞格尔 3005T)分别进行单轴拉伸和三点弯曲试验,加载速度为 2 mm/min。在进行拉伸和弯曲试验的同时,使用三维全场应变测量系统(新拓三维 XTDIC)对被测试样进行动态应变采集,此系统有两组摄像机进行动态数据采集,每组各有一对摄像头,试验前对试样喷漆形成斑点,试验装置如图 2 所示。

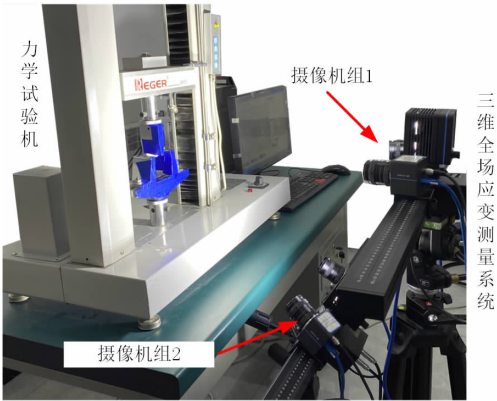


图 2 试验装置

Fig. 2 Test devices

2.2 拉伸试验

2.2.1 拉伸试验与动态应变测量

正交试验的拉伸强度结果如表 2 所示,拉伸试样应力应变曲线如图 3 所示。采用全场应变测量分

析系统得到了试样在拉伸过程中的应变分布云图,图 4 所示为与试样应力应变曲线上的 a、b、c、d 这 4 个时刻相对应的应变云图。

表 2 正交试验拉伸强度表

Table 2 Orthogonal test tensile strength table

试验号	水平				拉伸强度/MPa
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	57.33±3.31
2	1	2	2	2	55.20±2.21
3	1	3	3	3	42.96±1.51
4	2	1	2	3	58.83±0.85
5	2	2	3	1	40.65±3.57
6	2	3	1	2	42.90±4.31
7	3	1	3	2	47.30±1.28
8	3	2	1	3	49.80±2.05
9	3	3	2	1	37.60±2.69
10	1	1	2	3	69.63±3.15

注:加粗数据为拉伸试验最优值。

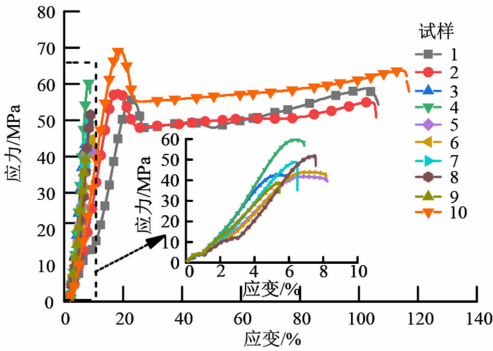
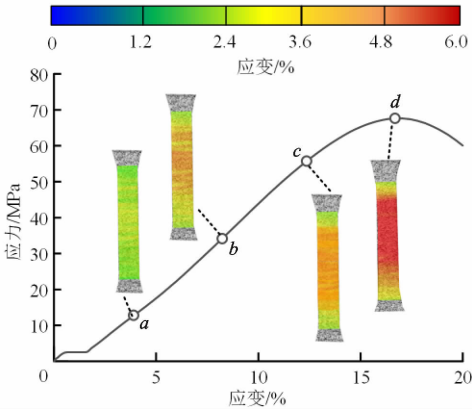


图 3 拉伸试样应力应变曲线

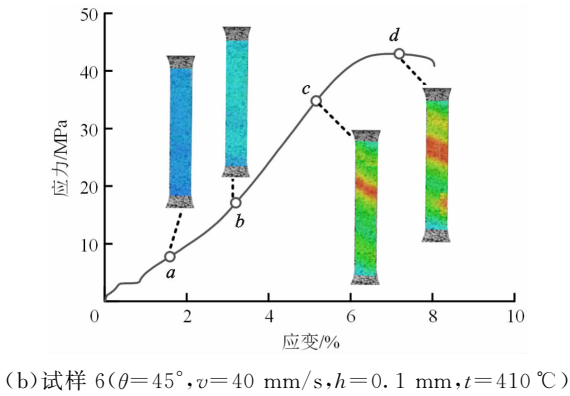
Fig. 3 Stress-strain curve of tensile specimen

2.2.2 极差分析

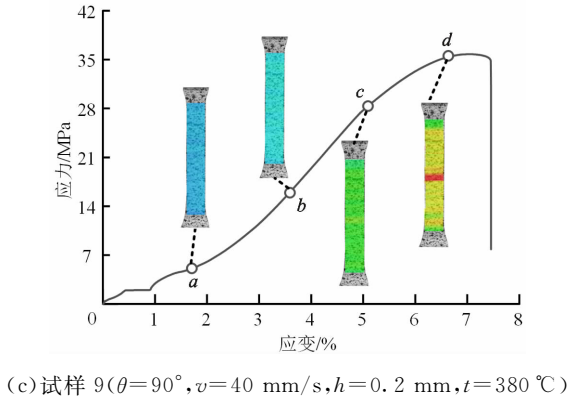
表 3 为拉伸强度极差分析结果,k 表示某水平各



(a) 试样 10($\theta=0^\circ, v=20\text{ mm/s}, h=0.2\text{ mm}, t=440\text{ }^\circ\text{C}$)



(b) 试样 6($\theta=45^{\circ}$, $v=40\text{ mm/s}$, $h=0.1\text{ mm}$, $t=410\text{ }^{\circ}\text{C}$)



(c) 试样 9($\theta=90^{\circ}$, $v=40\text{ mm/s}$, $h=0.2\text{ mm}$, $t=380\text{ }^{\circ}\text{C}$)

图 4 拉伸试样全场应变分析

Fig. 4 Full-field strain analysis of tensile specimens

因素所对应的综合分之和除以水平总数;极差为 k 的最大值与最小值之差。各因素的影响程度由大到小依次为打印速度、填充方向、分层厚度、打印温度。

表 3 拉伸强度极差分析

参数	A	B	C	D
k_1	51.83	54.49	50.01	45.19
k_2	47.46	48.55	50.54	48.47
k_3	44.90	41.15	43.64	50.53
极差 R	6.93	10.29	6.91	5.34
排序	2	1	3	4

图 5 所示为各因素不同水平对拉伸强度的影响关系,最优参数组合为 A1B1C2D3,即填充方向为 0° 、打印速度为 20 mm/s 、分层厚度为 0.2 mm 、打印温度为 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因该参数组合不在正交表的 9 组参数内,所以采用此最优参数补充打印了试样(标记为第 10 组参数)进行验证,试样 10 的拉伸强度为 69.63 MPa ,高于其他 9 组,与人的皮质骨拉伸强度相当^[26]。

2.2.3 方差分析

对试验数据进行方差分析,拉伸性能显著性分

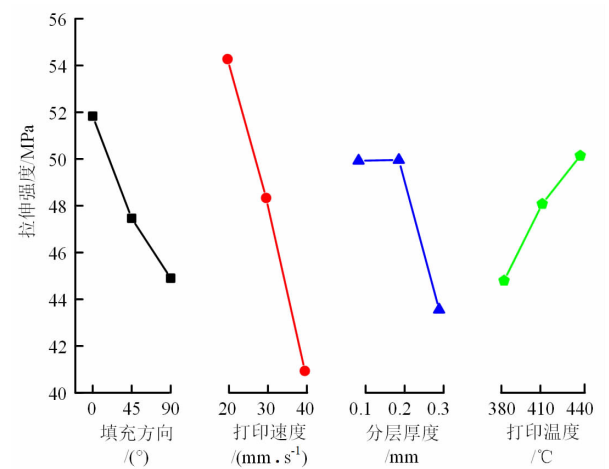


图 5 工艺参数对拉伸强度的影响

Fig. 5 Effect of process parameters on tensile strength

析如表 4 所示,可知填充方向、打印速度和分层厚度的 Sig 值均小于 0.01,表明这几个因素对结果影响高度显著,打印温度的 Sig 值在 0.01~0.05 之间,表明影响显著,对拉伸强度影响的显著程度由大到小依次为打印速度、填充方向、分层厚度、填充方向。

表 4 拉伸性能显著性分析

方差来源	A	B	C	D	误差
离差平方和	297.706	450.954	274.983	202.791	371.009
自由度	2	2	2	2	18
平均值平方	148.853	225.477	137.491	101.395	20.612
F	7.222	10.939	6.671	4.919	
Sig	0.005	0.000 8	0.006 8	0.02	

2.3 三点弯曲试验

2.3.1 三点弯曲试验与动态应变测量

应力应变曲线如图 6 所示,正交试验弯曲强度如表 5 所示。与试样应力应变曲线上的 a 、 b 、 c 、 d 这 4 个时刻相对应的应变云图如图 7 所示。

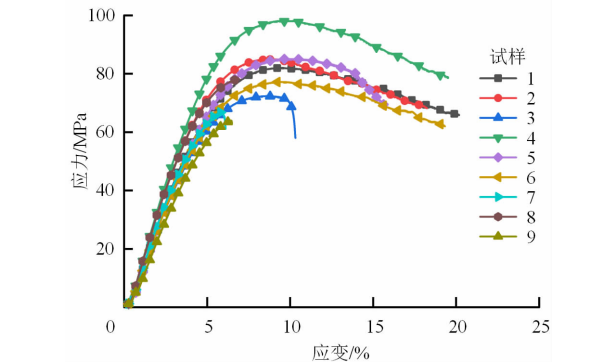


图 6 弯曲试样应力应变曲线

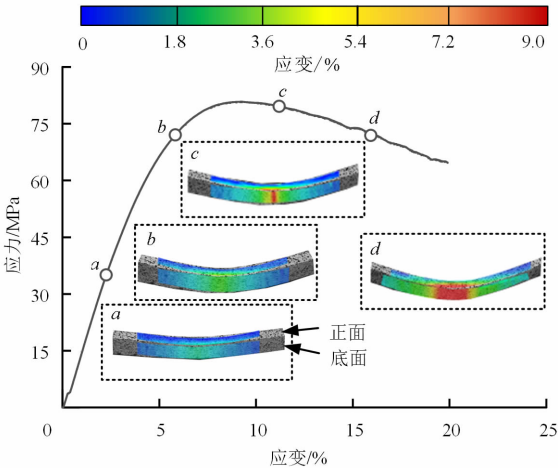
Fig. 6 Stress-strain curve of bending specimens

表 5 正交试验弯曲强度表

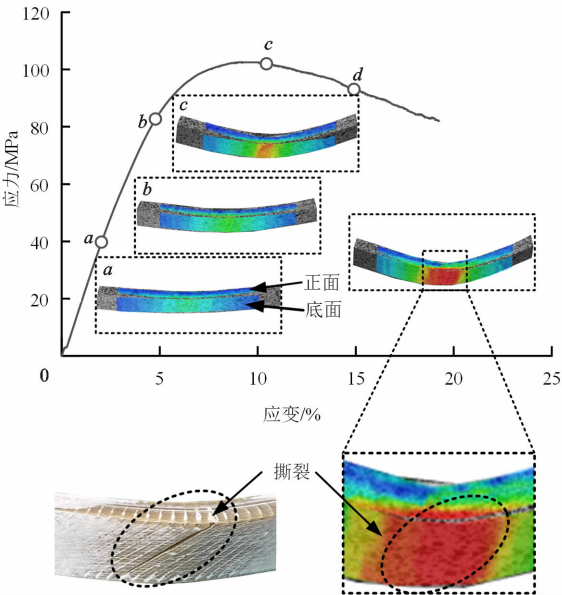
Table 5 Orthogonal test bending strength table

试验号	水平				弯曲强度/MPa
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	80.80±3.31
2	1	2	2	2	85.56±1.89
3	1	3	3	3	71.40±0.22
4	2	1	2	3	99.50±1.03
5	2	2	3	1	82.76±2.67
6	2	3	1	2	78.20±4.57
7	3	1	3	2	63.80±6.81
8	3	2	1	3	73.93±5.64
9	3	3	2	1	63.63±3.27

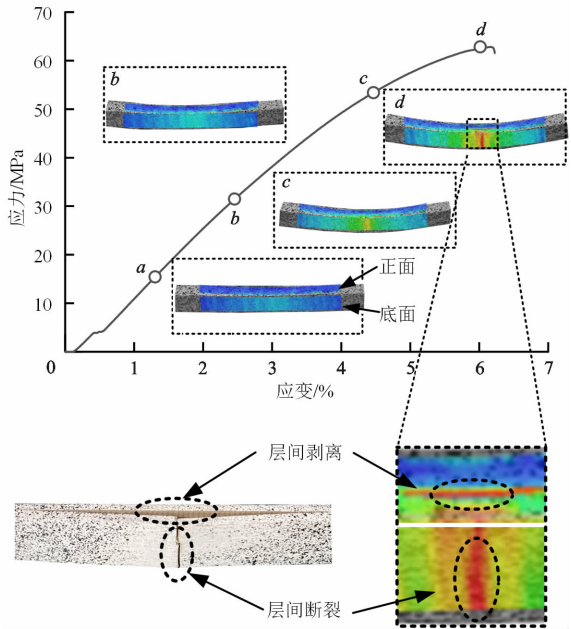
注:加粗数据为弯曲试验最优值。



(a) 试样 1 ($\theta=0^\circ, v=20\text{ mm/s}, h=0.1\text{ mm}, t=380^\circ\text{C}$)



(b) 试样 4 ($\theta=45^\circ, v=20\text{ mm/s}, h=0.2\text{ mm}, t=440^\circ\text{C}$)



(c) 试样 9 ($\theta=90^\circ, v=40\text{ mm/s}, h=0.2\text{ mm}, t=380^\circ\text{C}$)

图 7 弯曲试样全场应变分析

Fig. 7 Full-field strain analysis of bending specimens

2.3.2 极差分析

表 6 为弯曲强度极差分析结果,对弯曲强度的影响程度由大到小依次为填充方向、打印速度、分层厚度、打印温度。图 8 为各因素对弯曲强度的影响关系,最优参数组合为试样 4:A2B1C2D3,即填充方向为 45° 、打印速度为 20 mm/s 、分层厚度为 0.2 mm 、打印温度为 440°C 。填充方向对弯曲强度的影响最大,且在填充方向 45° 时为最优水平。

表 6 弯曲强度极差分析结果

Table 6 Analysis results of bending strength range

参数	A	B	C	D
k_1	79.25	81.37	77.64	75.73
k_2	86.82	80.75	82.90	75.85
k_3	67.12	71.08	72.65	81.61
极差 R	19.70	10.29	10.24	5.88
排序	1	2	3	4

2.3.3 方差分析

弯曲试验的方差分析结果如表 7 所示。填充方向、打印速度的 Sig 值均小于 0.01 ,说明对结果影响高度显著,分层厚度、打印温度的 Sig 值在 $0.01\sim 0.05$ 之间,影响显著。对弯曲强度影响的显著程度由大到小依次为填充方向、打印速度、分层厚度、填充方向。

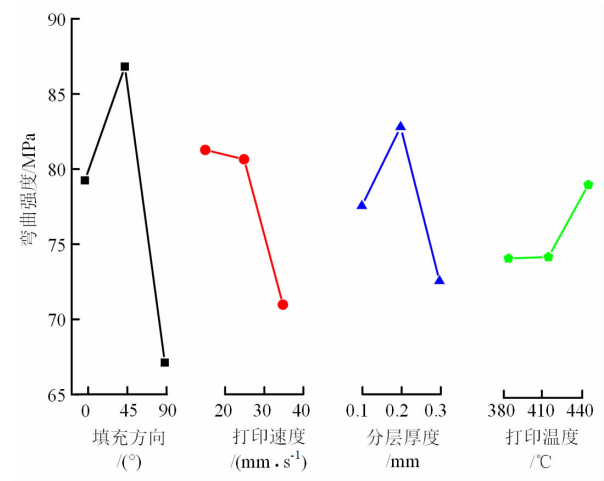


图 8 工艺参数对弯曲强度的影响
Fig. 8 Effect of process parameters on bending strength

表 7 弯曲性能显著性分析

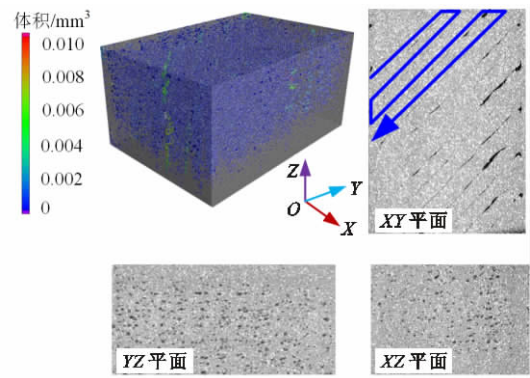
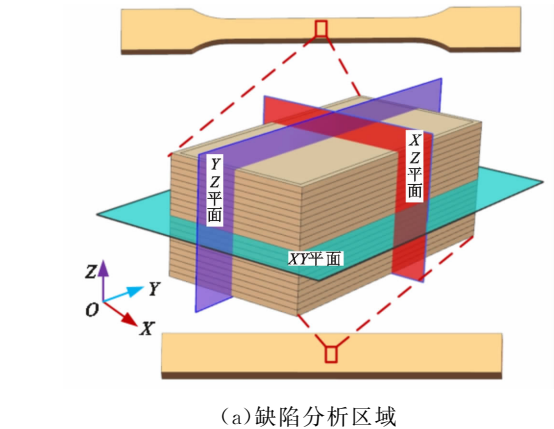
Table 7 Bending strength analysis of variance

方差来源	A	B	C	D	误差
离差平方和	1 930.24	834.346	325.908	316.180	521.457
自由度	2	2	2	2	18
平均值平方	965.121	417.173	162.954	158.090	28.970
F	33.315	14.400	5.625	5.457	
Sig	0.000 08	0.001 84	0.126 56	0.140 43	

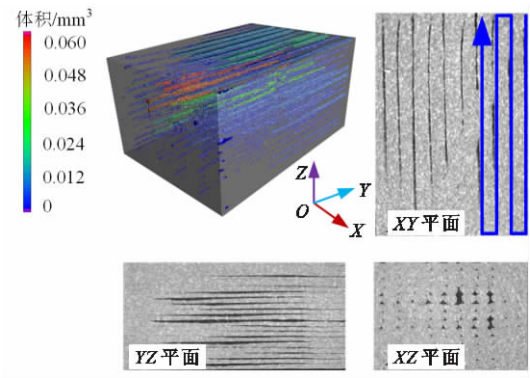
2.4 内部缺陷分析

打印件内部的微观缺陷,是 3D 打印存在的共性问题,内部微观缺陷会影响打印件的力学性能。采用微米 X 射线三维成像系统(y. catotah, YX-LON,德国)对试样内部孔隙缺陷进行了分析,选取位置及内部缺陷分布情况如图 9 所示。

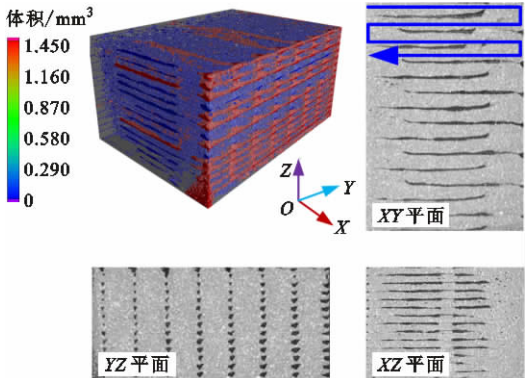
缺陷形式为平行于扫描方向的长条状孔隙,处于沉积线的交接处,破坏了试样内部结构的连续性,使结合界面成为连接最薄弱的部位,在受力过程中容易失效。



(b) 试样 10(0°)



(c) 试样 4(45°)



(d) 试样 9(90°)

图 9 试样内部孔隙缺陷分析

Fig. 9 Analysis of void defect inside the sample

3 力学试验结果分析

3.1 拉伸试验结果分析

各因素对拉伸强度的影响程度由大到小依次为打印速度、填充方向、分层厚度、打印温度。试样受力分析如图 10 所示。由图 10(a)可知,填充方向为 0°时,拉伸载荷方向与填充方向平行,沉积线像一束平行纤维承受拉伸载荷。长条状孔隙降低了试样的截面积,但对载荷“力线”的阻断作用小,试样 10 表

现出了良好的塑性。

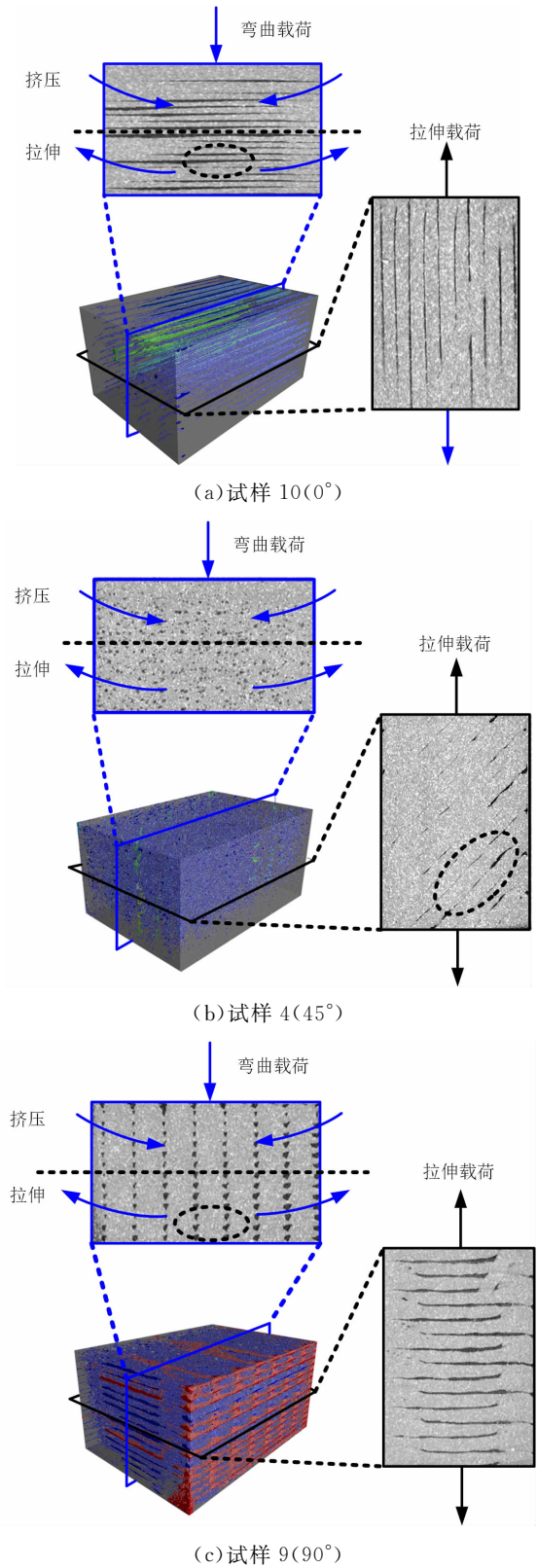
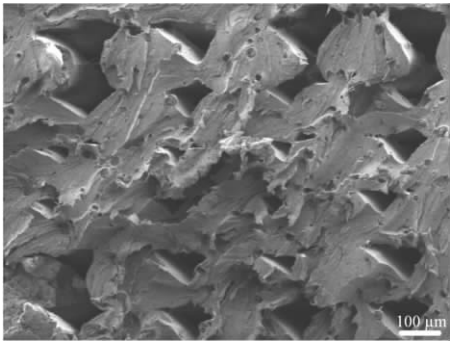


图 10 试样受力分析

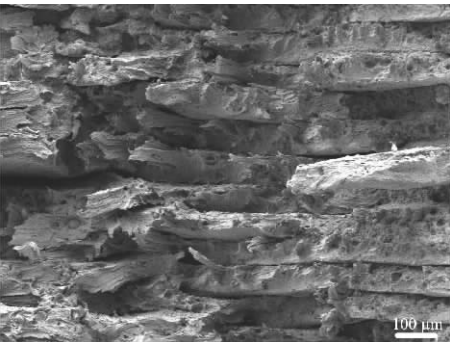
Fig. 10 Force analysis of the specimens

拉伸试样断面扫描电镜图如图 11 所示,图 11 (a)显示试样的断口相对平整。填充方向为 45°时,

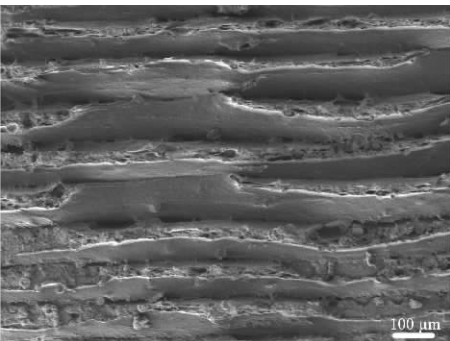
拉伸载荷方向与填充方向呈 45°,拉伸载荷的力线不连续。图 4(b)的应力应变曲线上 *c*、*d* 点对应的时刻,试样中部出现了 45°分布红色的应力集中区域,应力集中程度比 0°时大,如图 4(a),表明填充方向为 45°时对力线有切断作用,图 11(b)所示的试样断口有参差不齐的断层。



(a)拉伸试样 10(0°)



(b)拉伸试样 4(45°)

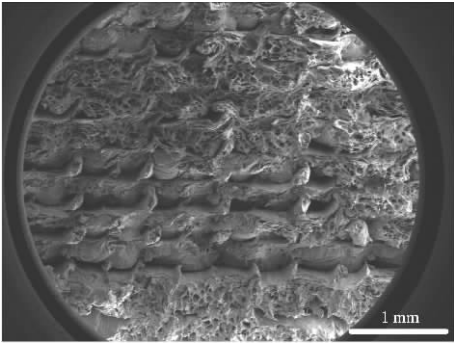


(c)拉伸试样 9(90°)

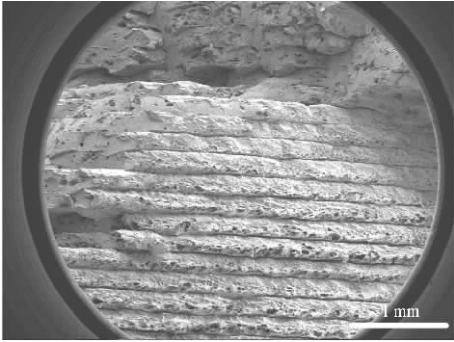
图 11 拉伸试样断面扫描电镜图

Fig. 11 SEM images of tensile specimens section

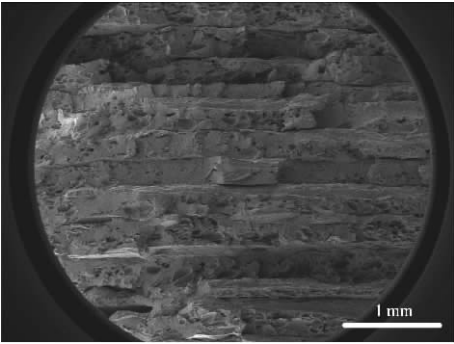
填充方向为 90°时,拉伸载荷方向与填充方向垂直,如图 10(c),与拉伸载荷方向垂直的长条状孔隙导致力线不连续,力由沉积线间连接的狭窄结合部传递。由图 4(c)可以看出,试样 9 在 *d* 点对应的时刻,中部有很窄的红色应力集中区域,应力集中程度比填充方向为 45°时大,在短时间内断裂。



(a)弯曲试样 3(0°)



(b)弯曲试样 4(45°)



(c)弯曲试样 7(90°)

图 12 弯曲试样断面扫描电镜图

Fig. 12 SEM images of bending specimens section

3.2 弯曲试验结果分析

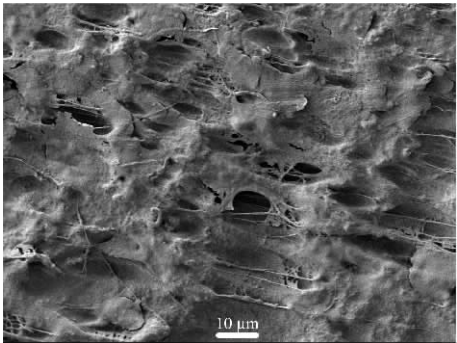
各因素对弯曲强度的影响程度大小依次为填充方向、打印速度、分层厚度、打印温度。弯曲试样断面扫描电镜图如图 12 所示,填充方向为 0°时,由图 12(a)可知,试样断口上半部因受压相对紧密,下半部受拉伸使沉积线截面变细,孔隙扩大。试样 1 的应变云图可知其底面有矩形的应力集中区域。

填充方向 45°时,应变云图显示试样 4 底面有较窄的红色应力集中区域,侧边有倾角,试样底面沉积线间有 45°的裂纹。图 12(b)所示的断口表面形貌参差不齐。图 12(c)所示的试样断口可见明显的分层,沉积线间的连接部分撕裂形成刀刃状。

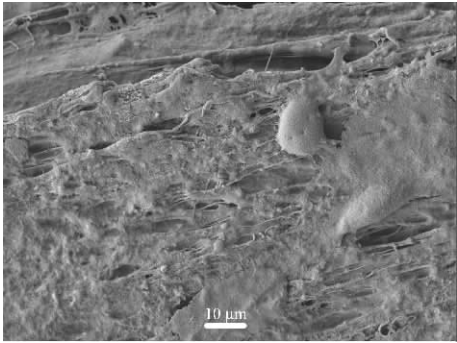
填充方向 90°时,试样 9 在应力应变曲线的 d 点时刻,试样底面有较窄的红色应力集中区域。试样正面中线处有一条沿试样长度方向分布的红色应力集中区域,与试样中性层相对应,试样在底面应力集中区域断裂,在正面红色应力集中区域产生了层间剥离。图 12(d)可知,断面下半部有刀刃状特征,上半部被挤压,没有出现刀刃状形貌。

4 细胞黏附与增殖试验

打印 10 mm×10 mm×1 mm 的 PEEK/HA 试样进行细胞黏附试验和细胞增殖试验,细胞黏附及增殖试验结果如图 13 所示。分别在 1、3、5、7 天对细胞试验的试样进行处理后用扫描电镜观察,发现随着试样表面 MC3T3-E1 细胞培养时间的延长,材料表面的细胞数量增多,分泌的基质和钙化颗粒增多。第 7 天时,1 000 倍扫描电镜下可观察到 MC3T3-E1 细胞在材料表面黏附生长,细胞铺展良好,细胞分泌出大量基质,如图 13(a)所示。2 000 倍电镜下可观察到细胞伸出伪足和表面分泌的钙化颗粒,细胞生长增殖良好,且已有细胞在材料表面出现细胞重叠生长,说明 PEEK/HA 材料的生物相容性良好,如图 13(b)所示。



(a)1 000 倍



(b)2 000 倍

图 13 细胞黏附及增殖试验结果

Fig. 13 Cell adhesion and proliferation experiments

5 结 论

对 PEEK/HA 复合材料 3D 打印参数进行了优化,研究了 4 个关键因素对试样力学性能的影响规律,得出如下结论。

(1)各因素对拉伸强度的影响程度由大到小依次为打印速度、填充方向、分层厚度、打印温度。优化的结果是:填充方向 0° 、打印速度为 20 mm/s、分层厚度为 0.2 mm、打印温度为 440°C 时拉伸强度最高为 69.63 MPa。

(2)各因素对弯曲强度的影响程度由大到小为填充方向、打印速度、分层厚度、打印温度。优化的结果是:填充方向 45° 、打印速度为 20 mm/s、分层厚度为 0.2 mm、打印温度为 440°C 时制备的试样弯曲强度为 99.5 MPa。

(3)利用优化参数打印的 PEEK/HA 试样的力学性能与人皮质骨相当。细胞黏附和增殖试验的结果表明,PEEK/HA 复合材料具备了良好的细胞相容性,是一种良好的人工骨植入物材料。

参考文献:

- [1] GAGE M J, LIPORACE F A, EGOL K A, et al. Management of bone defects in orthopedic trauma [J]. Bulletin of the Hospital for Joint Disease, 2018, 76 (1): 4-8.
- [2] YANG Zhengming, TAO Huimin, YE Zhaoming, et al. Bone transport for reconstruction of large bone defects after tibial tumor resection: a report of five cases [J]. Journal of International Medical Research, 2018, 46(8): 3219-3225.
- [3] LV Mingming, YANG Xin, GVETADZE S R, et al. Accurate reconstruction of bone defects in orbital-maxillary-zygomatic (OMZ) complex with polyetheretherketone (PEEK) [J/OL]. Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery, 2021[2021-12-12]. <https://doi.org/10.1016/j.bjps.2021.11.101>.
- [4] GIANNOUDIS P V, DIPOULOS H, TSIRIDIS E. Bone substitutes: an update [J]. Injury, 2005, 36 (S3): S20-S27.
- [5] DEPBOYLU F N, YASA E, POYRAZ Ö, et al. Titanium based bone implants production using laser powder bed fusion technology [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 1408-1426.
- [6] MAHMOUD D, ELBESTAWI M A. Lattice structures and functionally graded materials applications in additive manufacturing of orthopedic implants: a re-

view [J]. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2017, 1(2): 13.

- [7] VELU R, CALAIS T, JAYAKUMAR A, et al. A comprehensive review on bio-nanomaterials for medical implants and feasibility studies on fabrication of such implants by additive manufacturing technique [J]. Materials, 2019, 13(1): 92.
- [8] MORGAN E F, UNNIKRISSAN G U, HUSSEIN A I. Bone mechanical properties in healthy and diseased states [J]. Annual Review of Biomedical Engineering, 2018, 20(1): 119-143.
- [9] AIHEMAITI P, JIANG Houfeng, AIYITI W, et al. Optimization of 3D printing parameters of biodegradable polylactic acid/hydroxyapatite composite bone plates [J]. International Journal of Bioprinting, 2022, 8(1): 490.
- [10] TARGONSKA S, DOBRZYNSKA-MIZERA M, WU-JCZYK M, et al. New way to obtain the poly(L-lactide-co-D, L-lactide) blend filled with nanohydroxyapatite as biomaterial for 3D-printed bone-reconstruction implants [J]. European Polymer Journal, 2022, 165: 110997.
- [11] 赵广宾, 秦勉, 刘雨, 等. 聚醚醚酮熔融沉积成形强度工艺参数的优化 [J]. 机械工程学报, 2020, 56(3): 216-222.
- ZHAO Guangbin, QIN Mian, LIU Yu, et al. Optimizing fused deposition molding process parameters for improving forming strength of polyetheretherketone [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(3): 216-222.
- [12] MRÓWKA M, MACHOCZEK T, JURECZKO P, et al. Mechanical, chemical, and processing properties of specimens manufactured from poly-ether-ether-ketone (PEEK) using 3D printing [J]. Materials, 2021, 14 (11): 2717.
- [13] 赵广宾, 安超, 秦勉, 等. 聚醚醚酮/羟基磷灰石复合植入物的制备及性能研究 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(4): 72-78.
- ZHAO Guangbin, AN Chao, QIN Mian, et al. Preparation and performance study of polyetheretherketone/hydroxyapatite composite implants [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(4): 72-78.
- [14] OLADAPO B I, ZAHEDI S A, ISMAIL S O, et al. 3D printing of PEEK and its composite to increase biointerfaces as a biomedical material: a review [J]. Colloids and Surfaces: B Biointerfaces, 2021, 203: 111726.
- [15] ZHANG J, KIRKHAM J, WALLWORK M L, et al.

- Use of self-assembled monolayers as substrates for atomic force imaging of hydroxyapatite crystals from mammalian skeletal tissues [J]. *Langmuir*, 1999, 15(23): 8178-8183.
- [16] SARGIN F, ERDOGAN G, KANBUR K, et al. Investigation of in vitro behavior of plasma sprayed Ti, TiO₂ and HA coatings on PEEK [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 411: 126965.
- [17] DENG Xiaohu, ZENG Zhi, PENG Bei, et al. Mechanical properties optimization of poly-ether-ether-ketone via fused deposition modeling [J]. *Materials*, 2018, 11(2): 216.
- [18] LAI Wenwen, WANG Yan, FU Hua, et al. Hydroxyapatite/polyetheretherketone nanocomposites for selective laser sintering: thermal and mechanical performances [J]. *e-Polymers*, 2020, 20(1): 542-549.
- [19] ZHENG Jibao, KANG Jianfeng, SUN Changning, et al. Effects of printing path and material components on mechanical properties of 3D-printed polyether-ether-ketone/hydroxyapatite composites [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 118: 104475.
- [20] JIANG Houfeng, AIHEMAITI P, AIYITI W, et al. Study of the compression behaviours of 3d-printed PEEK/CFR-PEEK sandwich composite structures [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2022, 17(2): 138-155.
- [21] KANG Jianfeng, WANG Ling, YANG Chuncheng, et al. Custom design and biomechanical analysis of 3D-printed PEEK rib prostheses [J]. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, 2018, 17(4): 1083-1092.
- [22] ABU BAKAR M S, CHEANG P, KHOR K A. Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite-polyetheretherketone biocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(3/4): 421-425.
- [23] CONVERSE G L, YUE Weimin, ROEDER R K. Processing and tensile properties of hydroxyapatite-whisker-reinforced polyetheretherketone [J]. *Biomaterials*, 2007, 28(6): 927-935.
- [24] 刘绘龙, 孙文森, 刘亚雄, 等. 3D打印树脂模具注塑聚醚醚酮成形精度研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2021, 55(12): 64-69.
- LIU Huilong, SUN Wensen, LIU Yaxiong, et al. Forming precision of PEEK injection molding with 3D printing resin mold [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, 55(12): 64-69.
- [25] WANG Peng, ZOU Bin, XIAO Hongchuan, et al. Effects of printing parameters of fused deposition modeling on mechanical properties, surface quality, and microstructure of PEEK [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 271: 62-74.
- [26] YASZEMSKI M J, PAYNE R G, HAYES W C, et al. Evolution of bone transplantation: molecular, cellular and tissue strategies to engineer human bone [J]. *Biomaterials*, 1996, 17(2): 175-185.

(编辑 赵炜 刘杨)