



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2023.2.4>

УДК 544:541.6

ББК 24.5+24.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В ПРОТЕЗИРОВАНИИ¹

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
zaporotskova@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Вера Алексеевна Тимникова

Студент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
nmtb-191_945495@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Алена Васильевна Попкова

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
АО НИИ НПО «ЛУЧ»
popkova-alena@rambler.ru
ул. Железнодорожная, 24, 142103 г. Подольск, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования возможности создания композитов на основе биополимера полиэфирэфиркетона (ПЕЕК), армированного углеродными нанотрубками, для использования их в качестве материала протезов, которые могут быть изготовлены с помощью 3D-печати. Материал получается путем введения в матрицу полимерного композиционного материала (ПКМ) углеродных нанотрубок (УНТ). Был смоделирован и изучен процесс взаимодействия однослойной углеродной нанотрубки (6, 6) с мономером полиэфирэфиркетона и с фрагментом, состоящим из четырех мономеров ПЕЕК. Изучено одноцентровое и двухцентровое взаимодействия. Расчеты были выполнены в рамках квантово-химического метода DFT с различными базисными наборами. Определены основные параметры взаимодействия и доказана возможность реализации модифицирования полимера нанотрубками, что может послужить стимулом для создания нового материала, который будет обладать новыми уникальными свойствами, для создания в дальнейшем долговечных протезов конечностей.

Ключевые слова: протезирование, 3D-печать, полиэфирэфиркетон, углеродные нанотрубки, модифицирование.

Одним из значимых изобретений человечества является протезирование. Протезы полностью заменяют части тела, ампутированные в результате травмы или отсутствующие в результате врожденных дефектов. В России последние 20 лет растет количество ампутаций, в частности из-за облитерирующих заболеваний (закупорки артерий). Спрос на протезы увеличился: ими пользуются почти полмиллиона человек, ежегодно проводится порядка 70 тыс. операций [3]. Существует множество видов протезов, которые могут не только внешне выглядеть приближенно к утраченной конечности, так называемые косметические протезы, но и физические – это активные изделия, частично заменяющие функцию утраченной конечности. Существуют миоэлектрические протезы с внешним источником питания, механические протезы, изготавливаемые без электрики, бионические протезы и так далее [6]. Протезы изготавливают различными способами. Более перспективной в настоящее время является идея создания протеза путем 3D-печати, что позволит управлять анизотропией материала в различных слоях и участках за счет контроля толщины нити полимера, ее кривизны и направления. Подобный подход делает возможной оптимизацию энергетической эффективности протеза, а также распределение механического напряжения, лежащего в основе его долговечности. Фактически речь идет о перспективах использования технологии 3D-печати, дальнейшая экстраполяция которой на микроуровень способна в корне изменить концепцию использования материалов в медицинских задачах в целом [7].

Современные протезы требуют современных материалов. Одними из основных и достаточно новых материалов для протезирования являются полимеры [2]. В числе наи-

более часто применяемых материалов в настоящее время при проектировании и производстве протезов являются полиэфирэфиркетоны (PEEK) и полиамидимиды (Torlon), которые обладают превосходной жесткостью и прочностью [1]. Они могут быть модифицированы наполнителями для улучшения их и без того впечатляющих свойств. Это приводит к повышенной износостойкости материалов, поэтому компоненты протезов остаются прочными и жизнеспособными даже после многих лет использования. Так как Torlon представляет собой пленочную жидкость, которая покрывает изделие, то он не подходит для 3D-производства. PEEK представляет собой бесцветный термопластичный полимер. Одна из важных особенностей данного полимера заключается в том, что он выдерживает высокие эксплуатационные температурные нагрузки от $-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. А такие характеристики как высокий предел прочности при растяжении и предел выносливости при изгибе, которые полимер сохраняет даже при воздействии высоких температур и химических веществ, делают его незаменимым во многих конструкциях, требующих повышенных характеристик материала. Также он обладает сравнительно небольшой усадкой, не возгорается и обладает низкой воспламеняемостью. Поэтому для наших исследований мы будем рассматривать именно полиэфирэфиркетон.

Структурная формула мономера PEEK представлена на рисунке 1, а на рисунке 2 представлен фрагмент полиэфирэфиркетона, состоящего из четырех мономерных единиц.

Существует множество способов получения конструктивных материалов, обладающих улучшенными функциональными свойствами. Одним из них является способ введения в матрицу полимерного композиционного материала

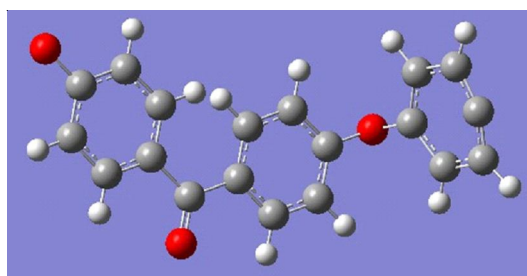


Рис. 1. Структурная формула мономера PEEK

(ПКМ) углеродных нанотрубок (УНТ), которые, обладая уникальными физико-химическими свойствами, модифицируют полимер-матрицу для дальнейшего использования в изделиях специального назначения [4; 8].

Для того, чтобы доказать возможность использования УНТ для улучшения характеристик РЕЕК, необходимо исследовать процесс взаимодействия УНТ с полиэфирэфиркетоном. Для этого были смоделированы взаимодействия мономера и фрагмента полиэфирэфиркетона, состоящего из четырех фрагментов РЕЕК, с поверхностью углеродной нанотрубки типа (6, 6). Модели таких взаимодействий представлены на рисунках 3 и 4. Также было исследовано так называемое двухцентровое взаимодействие двух мономеров РЕЕК с поверхностью однослойной нанотрубки (см. рис. 5), когда два мономера при-

соединялись к поверхности нанотрубки с двух противоположных сторон.

Был рассмотрен молекулярный кластер однослойной углеродной нанотрубки типа (6, 6), состоящий из 240 атомов углерода, оборванные связи на границах которого замыкались псевдоатомами, в качестве которых были использованы атомы водорода. Присоединение моделировалось последовательным приближением с шагом 0,1 Å мономера (или фрагмента) РЕЕК к выбранному атому углерода поверхности нанотрубки, находящемуся примерно в середине молекулярного кластера УНТ для того, чтобы избежать влияние граничных псевдоатомов. Расчеты были выполнены в рамках квантово-химического метода DFT с различными базисными наборами. Для взаимодействия мономера РЕЕК с углеродной нанотрубкой был использован

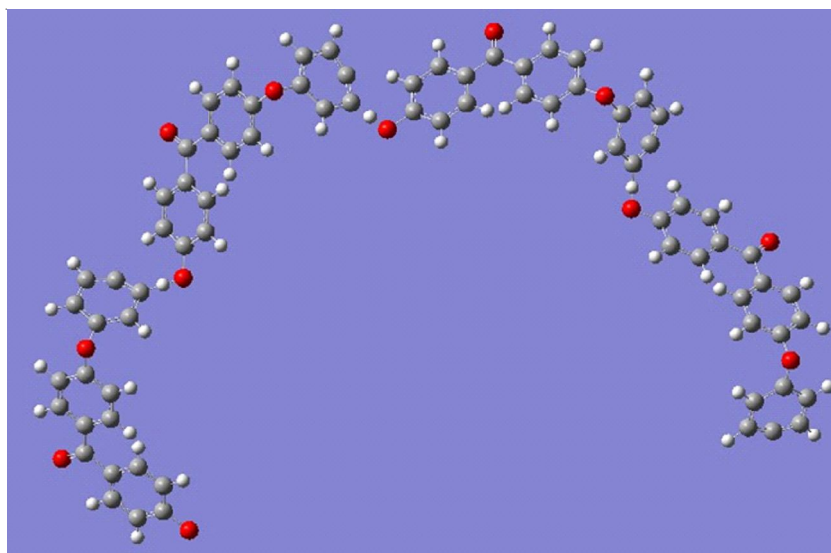


Рис. 2. Фрагмент полиэфирэфиркетона, состоящего из четырёх мономерных единиц

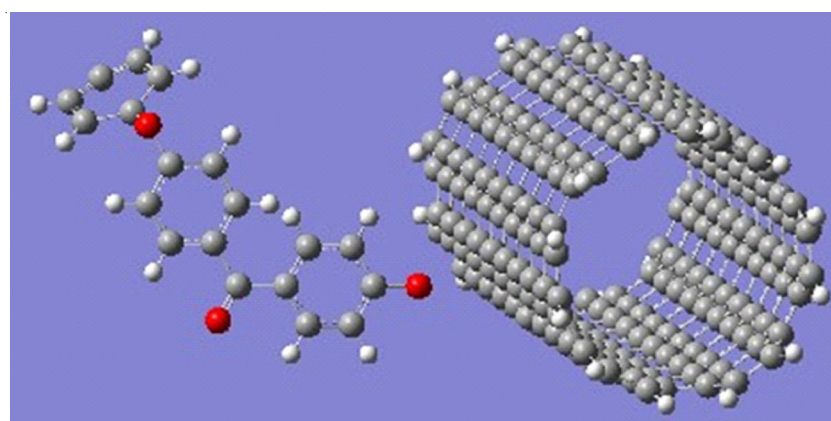


Рис. 3. Модель взаимодействия мономера полиэфирэфиркетона с УНТ

базисный набор 6-31G [8]. Он представляет собой добавленный валентнорасщепленный базис с поляризационными функциями и используется в большинстве расчетов систем средней сложности; также в него входят 5–6 гауссовских функций *d*-типа. Для двухцентрового взаимодействия был применен более простой базисный набор 3-21G [9], у которого каждая внутренняя атомная орбиталь представлена одной базисной функцией, являющейся линейной комбинацией трех гауссовых функций, а валентные атомные орбитали представлены двумя базисными функциями, которые аппроксимируются двумя и одной гауссовой функцией разного типа (2+1). При расчетах взаимодействия фрагмента полиэфирэфиркетона

на, состоящего из четырех мономерных единиц, с УНТ применялся минимальный базисный набор для больших систем STO-3G. Он используется для получения полуколичественных результатов в больших системах. Этот базис означает, что для каждой атомной орбитали в атомах, из которых состоит молекула, используется только одна базисная функция.

В результате были построены энергетические кривые взаимодействия, анализ которых позволил определить основные параметры взаимодействия – расстояния и энергии, соответствующие энергетическому минимуму на кривых. Кривые представлены на рисунках 6–8.

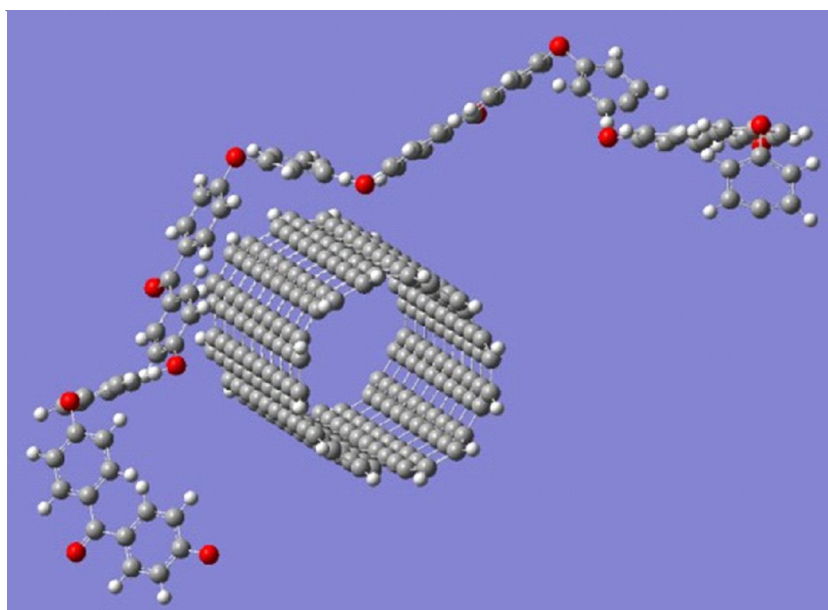


Рис. 4. Модель взаимодействия фрагмента полиэфирэфиркетона, состоящего из четырёх мономерных единиц, с УНТ

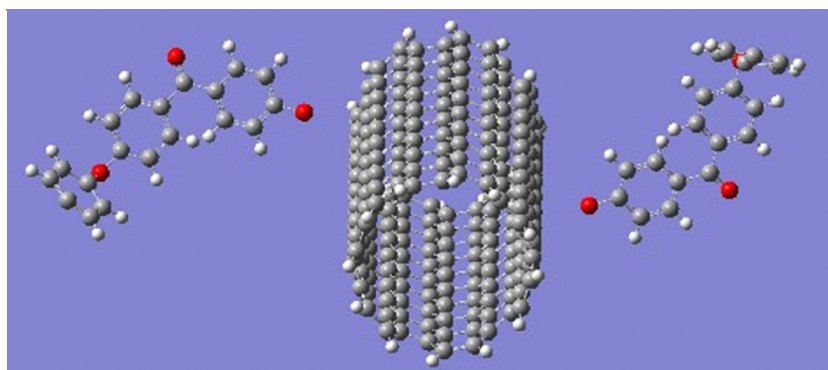


Рис. 5. Модель двухцентрового взаимодействия двух мономеров РЕЕК с УНТ

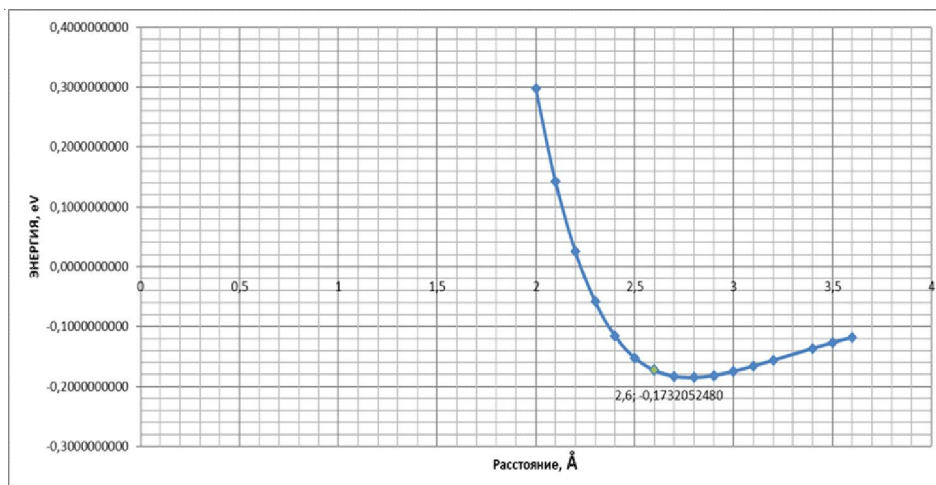


Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия мономера РЕЕК с УНТ

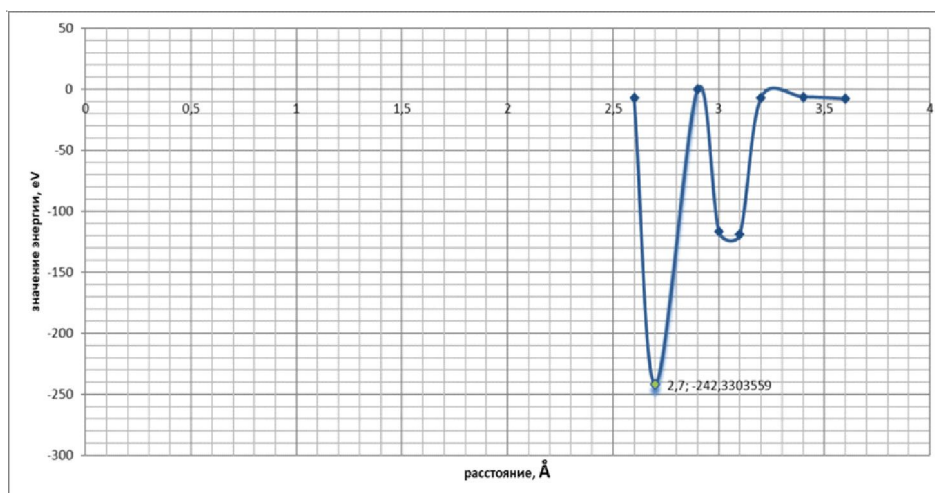


Рис. 7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия фрагмента РЕЕК с УНТ

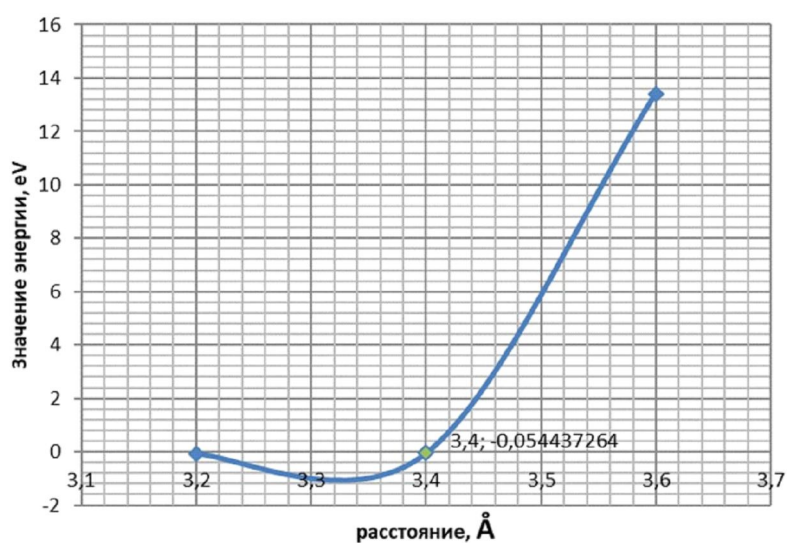


Рис. 8. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двухцентрового взаимодействия двух мономеров РЕЕК с УНТ

Выводы

Наличие минимума на кривых доказывает возможность взаимодействия полиэфирэфиркетона с углеродными нанотрубками, что может послужить стимулом для создания полимера, модифицированного УНТ, для использования его в практике протезирования, который будет обладать новыми улучшенными свойствами. Такой материал будет служить дольше и его будет проще подстроить под характеристики и параметры утерянной конечности.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема “FZUU-2023-0001”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроботов, А. В. Применение FDM технологии объемной печати для мелкосерийного производства изделий / А. В. Дроботов, И. В. Мартынович, И. С. Торубаров // Взаимодействие предприятий и вузов – наука, кадры, новые технологии : сб. материалов конф., Волжский, 18 окт. 2018 г. / под ред. С. И. Благинина. – Волжский : Волгогр. гос. техн. ун-т, 2018. – С. 151–155.
2. Иванов, М. С. Отечественный термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона / М. С. Иванов, В. А. Сагомонова, В. С. Морозова // Труды ВИАМ. – 2022. – № 12 (118). – С. 49–62. – DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-49-62
3. Корженская, А. А. Биопротезирование. Бионические протезы : Обзор технологий и устройств, примеры разработок и практической реализации в медицине / А. А. Корженская // СТУДЕНТ года 2022 : сб. ст. Междунар. учеб.-исслед. конкурса, Петрозаводск, 16 мая 2022 г. Ч. 2. – Петрозаводск : Междунар. центр науч. партнерства «Новая Наука», 2022. – С. 23–32.
4. Левин, А. А. Введение в квантовую химию твердого тела / А. А. Левин. – М. : Химия, 1974. – 240 с.
5. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М. : Высш. шк., 1985. – 494 с.
6. Резвова, М. А. Полимерные протезы клапанов сердца: состояние и перспективы / М. А. Резвова, Е. А. Овчаренко // Вестник трансплантологии и искусственных органов. – 2018. – № 2. – С. 100–111. – DOI: 10.15825/1995-1191-2018-2-100-111
7. Родионов, В. В. Обзор применений углеродных нанотрубок в полимерных композиционных

материалах / В. В. Родионов, А. М. Мякишев // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 6 (27). – С. 8–12.

8. Nobes, R. The 6-31G++ basis set: An Economical Basis Set for Correlated Wavefunctions / R. Nobes, W. Rodwell, L. Radom // Journal of Computational Chemistry. – 1982. – № 3. – P. 561–564. – DOI: 10.1002/jcc.540030414.

9. Riggs, N. The 3-21G(N*) Basis Set: An Economical Polarized Basis Set for ab initio Studies on Nitrogen-Containing Molecules / N. Riggs, L. Radom // International Journal of Quantum Chemistry. – 1987. – № 31. – P. 393–403. – DOI: 10.1002/qua.560310310.

REFERENCES

1. Drobotov A.V., Martynovich I.V., Torubarov I.S. Primenenie FDM tekhnologii obemnoj pechati dlya melkoserijnogo proizvodstva izdelij [Application of FDM Technology of Volume Printing for Small-Scale Production of Articles]. Blaginina S.I., ed. *Vzaimodejstvie predpriyatij i vuzov – nauka, kadry, novye tekhnologii : sbornik materialov konferentsyi, Volzhskij, 18 oktyabrya 2018 goda* [Interaction of Enterprises and Universities – Science, Personnel, new Technologies : Collection of Conference Materials, Volzhsky, October 18, 2018]. Volzhsky, Volgograd State Technical University Publ., 2018, pp. 151-155.
2. Ivanov M.S., Sagomonova V.A., Morozova V.S. Otechestvennyj termoplastichnyj ugleplastik na osnove poliefirfirketona [Domestic Thermoplastic Carbon Plastic Based on Polyetherether-etherketone]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2022, vol. 12(118), pp. 49-62. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-49-62
3. Korzhenskaya A.A. Bioprotezirovanie. Bionicheskie protezy: Obzor tekhnologij i ustrojstv, primery razrabotok i prakticheskoj realizatsyi v meditsyne [Bioprosthetics. Bionic Prostheses. Review of Technologies and Devices, Examples of Developments and Practical Implementation in Medicine]. *STUDENT goda 2022: Sbornik statej Mezhdunarodnogo uchebno-issledovatel'skogo konkursa, Petrozavodsk, 16 maya 2022 goda. Chast' 2* [STUDENT of the Year 2022: Collection of Articles of International Educational-Research Competition, Petrozavodsk, May 16, 2022. Part 2]. Petrozavodsk, Novaja Nauka Publ., 2022, pp. 23-32.
4. Levin A.A. *Vvedenie v kvantovuyu himiyu tverdogo tela* [Introduction to Quantum Chemistry of Solids]. Moscow, Himiya Publ., 1974. 240 p.
5. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1985. 494 p.

6. Rezvova M.A., Ovcharenko E.A. Polimernye protezy klapanov serdtsa: sostoyanie i perspektivy [Polymeric Prosthetic Heart Valves: State and Prospects]. *Vestnik transplantologii i iskusstvennykh organov* [Bulletin of Transplantology and Artificial Organs], 2018, vol. 2, pp. 100-111. DOI: 10.15825/1995-1191-2018-2-100-111

7. Rodionov V.V., Myakishev A.M. Obzor primenenij uglerodnykh nanotrubok v polimernykh kompozicionnykh materialakh [Review of Applications of Carbon Nanotubes in Polymer Composites]. *Sovremennyye materialy, tekhnika i tekhnologii*

[Modern Materials, Machinery and Technology], 2019, vol. 6(27), pp. 8-12.

8. Nobes R., Rodwell W., Radom L. The 6-31G++ Basis Set: An Economical Basis Set for Correlated Wavefunctions. *Journal of Computational Chemistry*, 1982, vol. 3, pp. 561-564. DOI: 10.1002/jcc.540030414

9. Riggs N., Radom L. The 3-21G(N*) Basis Set: An Economical Polarized Basis Set for ab initio Studies on Nitrogen-Containing Molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1987, vol. 31, pp. 393-403. DOI: 10.1002/qua.560310310

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF CREATING COMPOSITES BASED ON A BIOPOLYMER REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES FOR THEIR USE IN PROSTHESES

Irina V. Zaporotskova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Director of the Institute of Priority Technologies
Volgograd State University
zaporotskova@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Vera A. Timnikova

Student, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
nmtb-191_945495@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Alena V. Popkova

Candidate of Sciences (Engineering), Senior Researcher,
Luch Scientific Production Association
popkova-alena@rambler.ru
Zheleznodorozhnaya St, 24, 142103 Podolsk, Russian Federation

Abstract. One of the main and fairly new materials for prosthetics are polymers. Among the most commonly used materials nowadays in the design and manufacture of prostheses are polyetheretherketones (PEEK), which have excellent stiffness and strength. They can be modified with fillers to improve their already impressive properties. This results in increased durability of the materials, so that prosthetic components remain strong and viable even after years of use. There are many ways to obtain structural materials with improved functional properties, one of which is the introduction of carbon nanotubes (CNTs) into the matrix of polymer composite material (PCM), which, having unique physical and chemical properties, modify the polymer-matrix for further use in special-purpose products. This paper presents the results of the study of the possibility of creating composites based on biopolymer polyetheretherketone reinforced with carbon nanotubes for their use as a material for prostheses

that can be produced by 3D printing. The interaction of a single-layer carbon nanotube (6, 6) with a polyetheretherketone monomer and with a fragment consisting of four PEEK monomers was modeled and studied. One-center and two-center interactions have been studied. The calculations were performed within the framework of the quantum-chemical DFT method with different basis sets. The main interaction parameters were determined and the possibility of realizing the modification of the polymer by nanotubes was proved, which can serve as a stimulus for the creation of a new material that will have new unique properties for the creation of durable prosthetic limbs

Key words: prosthesis, 3D prints, polyetheretherketones, carbon nanotubes, modification.