



УДК 621.891.893

А.П. Краснов, Н.Н. Тихонов, Л.Ф. Клабукова, О.В. Афоничева, Н.С. Гаврюшенко, В.Г. Булгаков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва, Россия.

Центральный научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова Федерального агентства по высокотехнологичной медицинской помощи, Москва, Россия.

### **АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛОМ**

Investigation of the anti-frictional properties of ultra high molecular weight polyethylene (UHMW PE) plasticated with  $\alpha$ -tocopherol was made. It was found that adding  $\alpha$ -tocopherol into UHMW PE leads to decreasing of friction coefficient under high loading.

Проведено исследование антифрикционных свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), пластифицированного  $\alpha$ -токоферолом. Обнаружено, что введение в СВМПЭ приводит к снижению коэффициента трения при высокой нагрузке.

В последнее десятилетие, всплеск исследований свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и процессов его модификации связан, в основном, с медицинской тематикой – созданием искусственных протезов суставов человека, скелет которого целиком состоит из различных типов сочленений шарнирного типа. Основной проблемой, возникающей при их эксплуатации, является износ, обусловленный трибохимическими процессами, приводящий к отделению мельчайших частиц – результата деструкционно-структурирующих процессов, включая окисление полимерных цепей. Эти продукты представляют большую опасность для протеза и здоровья пациента, и могут привести к хроническому воспалению и остеолиту [1]. Износ типичных бедренных протезов происходит неизбежно со средней скоростью примерно 0,1 мм в год, с образованием миллиардов частиц [2].

Другой вид механической деструкции – расслоение, часто наблюдающееся в коленных компонентах, обусловлено подповерхностным напряжением, которое может привести к образованию и распространению трещин, перемещению больших пластов (> 0.5 мм) и разрушению протеза.

Износ и расслоение зависят от многих механических и химических факторов, таких как конструкция имплантата, природа компонентов, устойчивость в напряженном состоянии, а также молекулярная масса и надмолекулярная структура. В частности, молекулярная структура СВМПЭ может быть изменена высокоэнергетическими УФ и рентгеновским излучением, нагреванием или механическими способами. Высокая энергия может разрушить С-С связи полимера, что приведет к ухудшению его химических и физических характеристик, и инициировать цепную реакцию с образованием свободных радикалов. Было показано, что окисление СВМПЭ приводит к увеличению его износа в имплантатах. [3] На примере коленного импланта



было показано, что окисление СВМПЭ благоприятствует расслоению.[4] Более того, соединительная ткань вокруг окисленных компонентов содержит больше осколков и гигантских клеток, по сравнению с неокисленными.[5]

В последние годы различные исследовательские группы [6-8] начали разрабатывать простой метод повышения термоокислительной стабильности СВМПЭ – использование липофильной, биосовместимой, антиоксидантной, противовоспалительной и недорогой добавки к СВМПЭ –  $\alpha$ -токоферола (витамина Е). Химическая природа термоокислительной стабилизации  $\alpha$ -токоферолом основана на способности этого соединения легко вступать во взаимодействие с перекисными и гидроперекисными группами с образованием устойчивого радикала. Добавление витамина Е к исходному или сшитому СВМПЭ предотвращает окисление и расслоение полимера, увеличивает его долговечность, устойчивость к трещинам без нанесения ущерба его биосовместимости.

В данной работе проводилась оценка трибологических свойств новых биосовместимых, антифрикционных материалов на основе СВМПЭ с применением технологии сверхкритической среды диоксида углерода (ск.СО<sub>2</sub>) для целей биомедицинской трибологии. Особенность модификации СВМПЭ заключается в обработке исходного порошка сверхкритическим диоксидом углерода, с последующим вводом в массу полимера  $\alpha$ -токоферола. В работе использовался как исходный СВМПЭ, так и СВМПЭ, модифицированный сверхкритическим диоксидом углерода (ск. СО<sub>2</sub>).

В качестве базового материала для исследований был выбран СВМПЭ марки GUR 4120 фирмы Ticona® (США). Введение  $\alpha$ -токоферола в массу СВМПЭ осуществляли в среде этанола. Образцы были получены методами прямого компрессионного прессования при температуре 190С. Для исследования температуры, возникающей при трении образцов, использовали машину торцевого трения типа И-47К54. Контртело – втулка диаметром D20, d7 из сплава Ti<sub>6</sub>Al. Измерение температуры в зоне фрикционного контакта производили на расстоянии 1 мм от поверхности контртела с помощью термопары.

Исследования проходили по единой для всех образцов методике. Каждый образец подвергался трехчасовому испытанию при различных скоростях трения и нагрузке 5кг/см<sup>2</sup>, при постоянной записи показаний температуры вблизи зоны фрикционного взаимодействия (условно – контактная температура). Режимы трения: (1 час – 300 об/мин; 2 час – 500 об/мин; 3, 4 и 5 час – 550 об/мин).

Результаты исследования контактной температуры представлены на рис.1-2. При анализе результатов обоих типов композиций обращает на себя внимание образование на поверхности при трении черного налета. Подобные явления наблюдались и ранее и относились нами к продуктам окисления СВМПЭ. В данном случае образование черного налета происходит при резком повышении температуры выше 60-65°С.

Рост температуры при трении СВМПЭ (ск. СО<sub>2</sub>) происходит более интенсивно по сравнению с исходным полимером, что, вероятно, связано с



более активно происходящим процессом пластификации и формированием на поверхности более вязкого поверхностного слоя.

До указанных выше температур ( $65^{\circ}\text{C}$ ) при трении наблюдается процесс переноса модифицированного материала (СВМПЭ) с полимерного образца на контртело. Особенно четко этот процесс выражен в случае исходного СВМПЭ, модифицированного  $\alpha$ -токоферолом. Возможно, это может характеризовать поверхностный слой, состоящий из частиц с поверхностной пластификацией, которые в процессе деформации могут относительно легко отделяться от более жесткого немодифицированного основания.

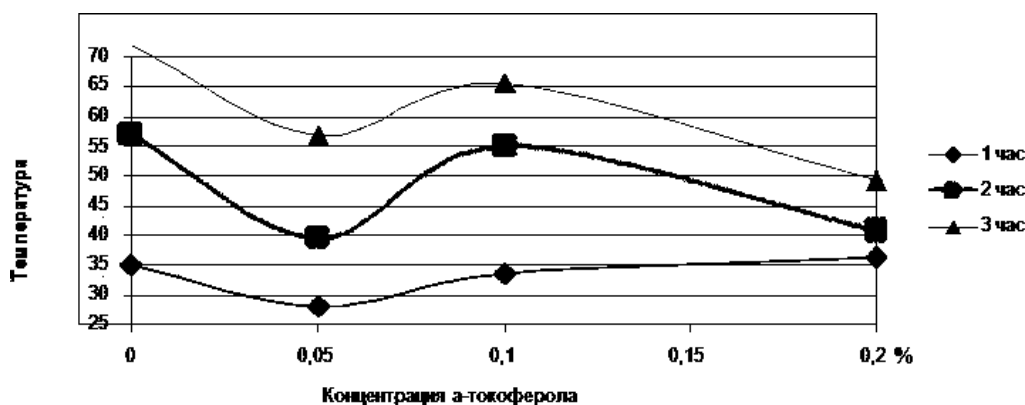


Рис. 1. Зависимость контактной температуры при трении СВМПЭ от концентрации  $\alpha$ -токоферола.

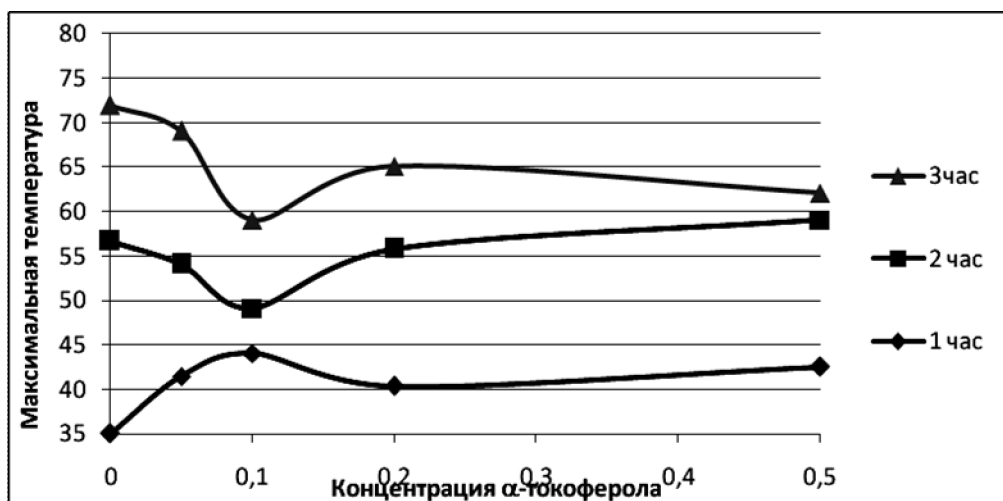


Рис. 2. Зависимость контактной температуры при трении СВМПЭ, модифицированного ск.  $\text{CO}_2$  от концентрации  $\alpha$ -токоферола.

В случае СВМПЭ (ск.  $\text{CO}_2$ ) этот процесс выражен гораздо слабее, поскольку пластифицированной оказывается вся масса материала, а температура растет гораздо быстрее. В то же время отсутствие на некоторых образцах черного налета может свидетельствовать, что в условиях сухого трения



введение  $\alpha$ -токоферола может предотвращать процесс термоокисления даже несмотря на достаточно высокие температуры.

В связи с результатами по трению, полученными в широком температурном интервале вплоть до 65-70°C, представляет интерес провести испытания при более низких температурах, но при значительно более высоких нагрузках.

Табл. 1. Результаты испытаний на вибротрибометре образцов СВМПЭ и СВМПЭ (ск. CO<sub>2</sub>).

Состав композиции СВМПЭ(мск)- $\alpha$ -токоферол %	Нагрузка, Н	$\Gamma$ тр.	t (мин)	Состав композиции СВМПЭ(ск. CO <sub>2</sub> )- $\alpha$ -токоферол	Нагрузка, Н	$\Gamma$ тр.	время
0,05%	46	0,136	2	0,05%	43	0,136	2
	44	0,218	5		46	0,132	5
	41	0,234	10		46	0,132	10
			15		46	0,136	15
0,1%	49	0,082	2	0,1%	60	0,11	2
	48	0,083	5		43	0,114	5
	47	0,084	10		45	0,21	10
	50	0,08	15		44	0,22	15
0,2%	50	0,11	2	0,2%	50	0,115	2
	47	0,136	5		46	0,122	5
	47	0,16	10		46	0,141	10
	47	0,16	15		46	0,152	15
СВМПЭ (мск)	48	0,156	2	СВМПЭ (мск)	43	0,156	2
	46	0,16	5		45	0,16	5
	42	0,17	10		42	0,17	10
	41	0,185	15		41	0,185	15

Эти исследования были проведены на вибротрибометре Optimol SRV" (Германия - Швейцария), при первоначальном нагружении на контртело (стальной шарик диаметром 5 мм) 50 Н. Результаты испытаний приведены на рис. 3. Установлено, что трение в указанных условиях во многом зависит от плотности и гомогенности выбранного образца. Так, образец СВМПЭ + 0.05%  $\alpha$ -токоферола имеет первоначальную нагрузку, только 46 Н, в связи с тем, что нагрузка на образец резко снижается при нагружении, что, вероятно, связано с быстро протекающей релаксацией.

Как следует из таблицы 1, наиболее значимые результаты были получены при трении образца № 2 (СВМПЭ + 0.1%  $\alpha$ -токоферола), который имеет наиболее низкое значение коэффициента трения (до 0,08) и сохраняет его в течение всего периода испытаний. Вероятно, как и в случае испытаний на торцевой машине трения, количество 0,1%  $\alpha$ -токоферола является оптимальным для стабилизации и понижения коэффициента трения, и, в то же время, не влияющем в значительной степени на прочностные свойства СВМПЭ.

Это подтверждают результаты испытаний образцов СВМПЭ, модифицированных ск. CO<sub>2</sub> +  $\alpha$ -токоферол. Более глубоко протекающая пластификация структуры модифицированного СВМПЭ при взаимодействии с  $\alpha$ -токоферолом, приводит к тому, что наиболее низкое и стабильное в течение всего опыта значение коэффициента трения имеет образец, модифицированный всего 0,05%  $\alpha$ -токоферола.



Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что введение  $\alpha$ -токоферола в условиях проведенных испытаний при высокой нагрузке (50 Н), приводит к улучшению антифрикционных свойств, в частности, к понижению коэффициента трения. Это происходит как в случае исходного СВМПЭ, так и в случае СВМПЭ (ск. CO<sub>2</sub>). Наиболее значимые результаты понижения коэффициента трения и его стабильности в течение всего периода испытаний получены при минимальных количествах (0,05%-0,1%) модификатора  $\alpha$ -токоферола.

#### Библиографические ссылки

1. Ingham E. The role of macrophages in osteolysis of total joint replacement/Ingham E., Fisher J.// *Biomaterials*, 2005. 26. P. 1271.
2. Miratoglu O.K. Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes/ Miratoglu O.K., Bragdon C.R., O'Connor D.O., Jasty M., Harris W.H., Gul R.// *Biomaterials*, 1999. 20. P. 1463.
3. Carlsson D. On the structures and yields of the first peroxy radicals in  $\gamma$ -irradiated polyolefins/ Carlsson D., Chmela S., Lacoste J.//*Macromolecules*, 1990. 23. P. 4934.
4. Collier J.P. Impact of gamma sterilization on clinical performance of polyethylene in the knee/ Collier J.P., Sperling D.K., Currier J.H., Sutula L.C., Saum K.A., Mayor M.B.// *J. Arthroplasty*, 1996. 11. P. 377.
5. Premnath V. Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: An analysis of the oxidation problem/ Premnath V., Harris W. H., Jasty M., Merrill E. W.//*Biomaterials*, 1996. 17. P. 1741.
6. Oral E. Characterization of blends of alpha-tocopherol and UHMWPE/ Oral E., Greenbaum E.S., Malhi A.S., Harris W.H., Muratoglu O.K.// *Biomaterials*, 2005. 26. P. 6657.
7. Oral E. Migration stability of alpha-tocopherol in irradiated UHMWPE/ Oral E., Wannomae K.K., Rowell S.L., Muratoglu O.K.// *Biomaterials*, 2006. 27. P. 2434.
8. Reno` F. UHMWPE and vitamin E bioactivity: an emerging perspective/ Reno` F., Cannas M.//*Biomaterials*, 2006. 27. P. 3039.

УДК 548.75

О.В.Ахматова, С.В.Зюкин, И.Ю.Горбунова, М.Л.Кербер

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

#### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА АДГЕЗИЮ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО К СТЕКЛОВОЛОКНУ**

Clay influence on epoxyamine binder adhesion was studied

Исследовали влияние монтмориллонита на адгезию эпоксиаминного связующего