

Наноглеродный полимерный композиционный материал в трибосопряжениях

В.А. БАННЫЙ¹, Е.А. ЦВЕТКОВА², В.И. ИНЮТИН³, Ж.В. КАДОЛИЧ⁴

¹ УО "Гомельский государственный медицинский университет",

² УО "Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины",

³ УО "Белорусский государственный университет транспорта",

⁴ УО "Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации",

г. Гомель, Республика Беларусь

tsvetkova@tut.by

В работе представлены экспериментальные результаты по созданию композиционного фуллеренсодержащего материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, предназначенного для работы в составе узла трения эндопротеза. Предложены составы полимерного композиционного материала, отработаны технологические режимы его формирования, изучен электретный эффект и влияние поляризуемости на смачивание поверхности. Оценены физико-механические и трибологические характеристики композита.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наночастицы, электретный заряд, износостойкость, коэффициент трения

In this work the experimental results on creation of composite fullerenecontaining material based on the ultrahigh- molecular weight polyethylene intended for work on unit of friction artificial limb are presented. Compositions of polymer material are offered, the technological modes of its formation are fulfilled, the electrets effect and influence of polarizability on wetting of a surface is studied. Physicomechanical and tribological characteristics of a composite are estimated.

Keywords: ultrahigh- molecular weight polyethylene, nanoparticles, electret charge, wear resistance, coefficient of friction

Введение

Опыт применения в узлах трения эндопротезов практически всех конструкционных полимерных материалов (полиэтилен, полиамиды, лавсан, фторопласты и др.) привел к неутешительным результатам. Даже лучший антифрикционный полимерный материал – политетрафторэтилен – дает продукты износа, которые вызывают воспалительную реакцию мягких тканей, остеолит и асептическую нестабильность компонентов эндопротезов в отдаленные сроки после эндопротезирования [1]. Единственным полимерным материалом, надежно зарекомендовавшим себя в парах трения эндопротезов суставов, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который еще в 60-е годы апробировал и внедрил в практику Дж. Чанли. Текущая клиническая практика использования даже такого достаточно прочного материала в эндопротезах с ожидаемым сроком службы свыше 20 лет в условиях повышения количества молодых пациентов вызывает беспокойство. Износ СВМПЭ и развивающийся в прооперированном суставе остеолит являются основными проблемами в тотальном замещении тазобедренного сустава. Именно частицы износа, их перенос на границу кость – имплантат и последующая клеточная реакция костной ткани являются главной причиной асептической нестабильности как ножки, так и бедренного компонента металлополимерных эндопротезов тазобедренного сустава [2].

Анализ технических резервов улучшения существующих эндопротезов и понимание механизмов функционирования естественных суставов указывают на возрастающее значение композитов как конструкционных материалов для эндопротезов. Высокий уровень современной технологии композиционных материалов позволяет достигнуть гарантированной прочности композитных эндопротезов, не ниже прочности металлических. Композиты создают благоприятные предпосылки для применения в эндопротезах углеродных материалов, продукты изнашивания которых характеризуются наибольшей степенью биосовместимости из всех конструкционных материалов. Введение функциональных наполнителей, в частности, ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА), в полимерную матрицу позволяет регулировать характеристики композиционного узла трения.

Физико-механические и технологические характеристики СВМПЭ и УДА. СВМПЭ до сих пор остается непревзойденным материалом трения в широко распространенных парах с металлами и керамикой из-за *in vivo* присущих этому материалу износостойкости, инертности продуктов изнашивания, низкого коэффициента трения и свойства самосмазывания. Некоторые технологические и физико-механические характеристики СВМПЭ, выпускаемого фирмой Хёхст (GmbH Hoechst AG, Германия) для изготовления эндопротезов суставов, приведены в таблице 1. Эти материалы прочны и стойки

Табл. 1. Физико-механические характеристики СВМПЭ.

Характеристики	Размерность	Стандарт	Chirulen марок		Hostalen GUR марок	
			1020	11120	2122	4120
Индекс текучести под напряжением (150/10)	Н/мм ²	DIN 53493	0,23	0,2	0,22	0,22
Плотность	г/см ³	DIN 53479 ISO/R 1183	0,935	0,93	0,93	0,936
Предел текучести при растяжении (23 °С)	Н/мм ²	DIN 53455 ISO 527	22,8	23	21	22
Разрушающее напряжение при растяжении (23 °С)	Н/мм ²	DIN 53455 ISO 527	39,6	49,5	43	44
Относительное удлинение при разрыве (23 °С)	%	DIN 53455 ISO 527	335	512	450	427
Ударная вязкость	мДж/мм ²	DIN 53453 ISO 179	195	197	140	145

к ударным нагрузкам. Их свойства сохраняются в широком интервале температур, т.к. при кристаллизации из расплава надмолекулярные образования СВМПЭ оказываются связанными между собой "проходными" макромолекулами и физическими узлами (зацепление макромолекул).

Полимерные детали эндопротезов суставов длительно работают под нагрузкой. В таблице 2 представлены значения коэффициента ползучести (коэффициент пропорциональности прямолинейного участка кинетической кривой ползучести) СВМПЭ при длительных испытаниях на сжатие. Видно, что коэффициент ползучести незначительно зависит от нагрузки и температуры, проявляя тенденцию к уменьшению с повышением температуры (в диапазоне физиологических температур).

Табл. 2. Зависимости коэффициента ползучести СВМПЭ марок Hostalen GUR от сжимающей нагрузки и температуры

Нагрузка, МПа	Температура, °С	
	23	40
3	1,6	1,5
4	1,6	1,6
5	1,6	1,7
6	1,8	1,7
8	1,8	1,7
10	2,0	1,9

По триботехническим характеристикам СВМПЭ близок к таким антифрикционным полимерам, как фторопласты и полиамиды. Износостойкость СВМПЭ вдвое превышает износостойкость всех прочих марок полиэтилена. Усталостный механизм изнашивания полимерных компонентов эндопротезов обуславливает образование большого количества частиц износа СВМПЭ (скорость изнашивания достигает 0,29 мм/год) [3]. Отложение частиц износа в тканях, окружающих эндопротез, происходит потому, что периапикальная лимфосистема не справляется с их утилизацией. Продукты изнашивания СВМПЭ не вызывают резко отрицательную реакцию мягких тканей, как, например, продукты изнашивания фторопластов. По этим причинам СВМПЭ марки Hostalen GUR 4120 в экспериментальной работе был выбран в качестве матрицы композиционного материала.

В работах [4–10] показано, что использование в качестве наполнителя ультрадисперсных материалов, среди которых все более заметную роль играют кластеры углерода фуллерены, рассматриваются как основа для получения новых высокотехнологичных материалов и препаратов для медицины. Добавление фуллеренов обеспечивает указанным веществам новые свойства, например, антивирусную и антираковую активности. Кроме того, фуллерены обладают высокими магнитными и сорбционными свойствами, а благодаря своему шарообразному строению, эти соединения являются идеальной смазкой.

Проведенные исследования [11] композиционного материала на основе СВМПЭ, наполненного твердым смазочным материалом – коллоидным графитом и частицами феррита бария (ФБ), создающими магнитное поле, показали, что в паре с контртелом из CoCrMo такой материал демонстрирует

низкий коэффициент трения ($f = 0,04–0,07$). В процессе работы, когда интенсивно изнашиваются микровыступы контактирующих образцов, часть продуктов износа – частицы графита, ФБ и полимера – остается в зоне контакта и вовлекается в процесс трения, а намагниченные частицы ФБ локализуются в микрополостях зоны контакта. Более мелкие частицы графита заполняют пустоты в агломератах из частиц ФБ, образуя "третье тело", стабилизирующее процесс трения. Под микроучастками касания в полимерной детали концентрируются напряжения, но зона их действия значительно меньше из-за заполнения микрополостей в контакте агломератами ФБ и графита. Частицы наполнителя, выступающие из СВМПЭ на поверхность трения, являются своеобразными распределителями напряжений. Благодаря этому уменьшается толщина перенапряженного поверхностного слоя полимерной матрицы. Через некоторое время в зонах концентрации напряжений на глубине до 10 мкм в подповерхностном слое полимерного образца трения могут возникнуть микротрещины. Интенсивность изнашивания снижается в 1,5–2,1 раза, когда частицы ФБ ориентированы в процессе формирования образцов по направлению трения.

Уменьшение глубины залегания микротрещин обусловлено увеличением площади фактического контакта и изменением напряженного состояния поверхностного слоя за счет "третьего тела". Откалывание микронеровностей при динамическом нагружении искусственного сустава с полимерным композитным вкладышем приводит к меньшему повреждению поверхности трения, а следовательно, к снижению скорости изнашивания эндопротеза. Наличие в зоне трения имплантированного эндопротеза магнитного поля и токопроводящих частиц обуславливает оптимальную ориентацию в смазочном слое полярных групп белково-полисахаридных комплексов и жидкокристаллических компонентов синовиальной жидкости. Это создает благоприятные предпосылки для снижения коэффициента трения в эндопротезе *in vivo*. Таким образом, предложена модель полимерного материала трения для эндопротезов суставов.

Эти исследования послужили основой при разработке композиционного материала медицинского назначения, в качестве "строительных" блоков которого используются нанометровые частицы УДА марки УДДД-СФ [5]. Некоторые из свойств наполнителя представлены в таблице 3.

Методика и результаты исследований

При формировании композиций фуллерен – полимер происходят процессы диффузии молекул фуллерена и растворения кластеров фуллерена в полимерных матрицах [6, 7]. Это свидетельствует о хорошей термодинамической совместимости выбранных компонентов для изготовления деталей. Физико-химическое взаимодействие СВМПЭ и фуллеренового наполнителя сопровождается образованием химических связей между макромолекулами связующего и поверхностью частиц наполнителя. Межфазный поверхностный слой отличается по ряду некоторых характеристик от связующего. При формировании адгезионных соединений происходит контактное окисление макромолекул СВМПЭ и частиц фуллерена.

Табл. 3. Краткое описание УДА марки УДДД-СФ.

Технология получения	Агрегатное состояние	Зернистость, мм, не более	Массовая доля общего углерода в расчете на твердую фазу, %, не менее	Массовая доля окисляемого углерода в расчете на твердую фазу, %, не более	Массовая доля несгораемого остатка, %, не более	Влажность, % масс, не более
Детонационный синтез, азотнокислая очистка, спец-обработка, особые условия осаждения	сухой порошок	0,08	85	2,5	1,2	4,0

Образование межфазных слоев обуславливает электрическую поляризацию композита по механизму Максвелла-Вагнера, что влияет на физико-химические и трибологические характеристики композитов. На поверхности трения полимерной детали можно сформировать электрический поляризационный заряд с эффективной поверхностной плотностью 10^{-8} – 10^{-5} Кл/см². При его воздействии на прослойку синовиальной жидкости в подвижном сопряжении эндопротеза происходит стимулированная полем адсорбция фрагментов синовины на контактных поверхностях, что позволяет уменьшить коэффициент трения в эндопротезе и, как следствие, увеличить его ресурс. Создание в эндопротезе слабого электромагнитного поля, моделирующего поле естественного сустава, позволяет снизить коэффициент трения за счет оптимальной ориентации полярных групп белково-полисахаридных комплексов и жидкокристаллических компонентов синовиальной жидкости *in vivo* [12]. Придание электретных свойств полимерным деталям эндопротеза способствует также решению проблемы их биосовместимости [13].

Табл. 4. Значения краевого угла смачивания (θ) образцов при различных значениях разности потенциалов.

Концентрация УДА, % масс	Краевой угол смачивания, θ , °		
	Без заряда	5 кВ	8 кВ
0,01	47	19	22
0,03	56	24	33
0,05	59	35	40
0,1	45	25	26
0,5	59	34	34
1,0	47	35	27

Экспериментальные образцы деталей эндопротезов изготавливали из порошковой смеси СВМПЭ и молекулярного наполнителя при различных процентных соотношениях компонентов (от 0,01 до 10 % масс УДДД-СФ). Образцы формировали методом "горячего" прессования при температуре 170°C и выдержкой под давлением 10–12 МПа до полного остывания. Затем образцы подвергали методам физического модифицирования: термополяризации при напряженности поля $E = 10$ кВ/см, $T_n = 110^\circ\text{C}$, $t_n = 1,5$ ч или обработке поверхности трения коронным разрядом при $E = 5$ – 10 кВ/см, $T_n = 60$ – 65°C , $t_n = 5$ мин. Поляризация образцов решает задачу снижения гидрофобности СВМПЭ. Это позволит кардинально улучшить смазку подвижных сопряжений синовиальной жидкостью и повысить технический ресурс имплантированных эндопротезов суставов. В работах [14, 15] показано, что полимерные пленки и покрытия, обработанные коронным разрядом, лучше смачиваются водой, чем исходные образцы. Вне зависимости от знака поверхностной поляризационного заряда краевые углы смачивания водой, обработанных коронным разрядом полимерных образцов, уменьшаются с ростом плотности поверхностного заряда. В таблице 4 приведены значения краевого угла смачивания (θ) для образцов материалов, содержащих различные значения концентрации наполнителя при различных значениях разности потенциалов.

Для прогнозирования стабильности и исследования механизма образования электретного заряда использовали метод термостимулированной деполяризации [15]. График силы тока в функции температуры представляет собой спектр термостимулированных токов (ТСТ), по характеру которого судят о механизмах, ответственных за появление электретного эффекта. На рисунке 1 представлены спектры ТСТ образцов материалов на основе СВМПЭ, содержащих УДДД-СФ.

Табл. 5. Деформационно-прочностные характеристики образцов.

Концентрация УДДД-СФ в образце, % масс	0	0,01	0,03	0,05	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	22,2	78	54	67,2	44,7	74	54,3	53,9	49

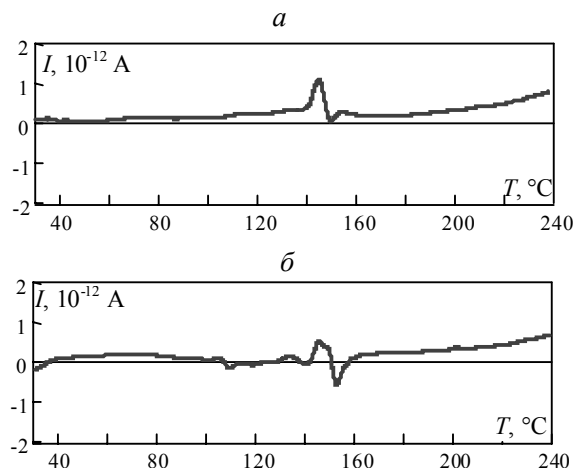


Рис. 1. ТСТ-спектры образцов полимерных деталей эндопротезов на основе СВМПЭ: а – без наполнителя, б – содержащих УДДД-СФ в количестве 0,01 % масс.

Из рисунка 1 видно, что спектры ТСТ композитных материалов, содержащих 0,01 % масс УДА, аналогичны спектрам чистого СВМПЭ. Пики на кривых лежат в области температуры плавления СВМПЭ. При концентрации 0,03 % масс пики не наблюдали. По-видимому, это обусловлено образованием в композите цепочек проводимости. Дальнейшее повышение концентрации УДА (0,05 % масс) в полимерном связующем приводит снова к появлению пиков на кривых, что обусловлено образованием агрегатов наполнителя и отсутствием цепочек проводимости.

Результаты исследований деформационно-прочностных характеристик экспериментальных фуллеренсодержащих композиционных образцов, выполненных на машине Instron 1115 (фирма Instron Limited Corp., Bucks England) при растяжении, представлены в таблице 5.

Наилучший результат получен при испытании образцов, содержащих 0,01 % масс наполнителя ? предел прочности при растяжении $\sigma_p = 78$ МПа, что значительно превышает прочность ненаполненного СВМПЭ и образцов, содержащих высокие значения концентраций УДДД-СФ (1–10 % масс).

С использованием возвратно-поступательного трибометра проведены триботехнические испытания образцов по схеме сфера - плоскость (рисунок 2).

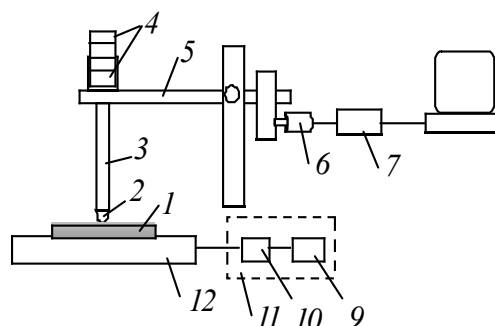


Рис. 2. Установка для проведения триботехнических испытаний (возвратно-поступательный трибометр): 1 – образец; 2 – сферический индентор; 3 – система нагружения; 4 – калиброванный груз; 5 – коромысло; 6 – индуктивный датчик перемещения; 7 – АЦП; 8 – ЭВМ; 9 – двигатель; 10 – редуктор; 11 – механизм перемещения; 12 – перемещающийся стол.

Образцы представляли собой монолитные пластины толщиной 1 мм. Пластины жестко крепили к стальному столу

трибометра. В качестве индентора использовали металлический шарик (ШХ-15) диаметром 4 мм, нагрузка на индентор составляла 2,0 Н, длина дорожки трения – 15 мм, скорость перемещения столика с прикрепленным образцом относительно индентора – $2,5 \cdot 10^{-2}$ м/с. Результаты исследования регистрировали на экране монитора, где отображалось изменение значений коэффициентов трения с течением времени в соответствии с рисунком 3. Это позволяло точно фиксировать начало разрушения и выноса из зоны трения полимерного покрытия.

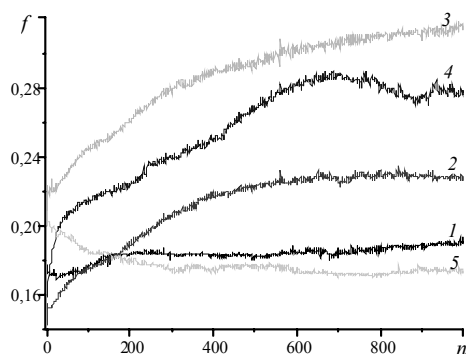


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения (f) от количества циклов (n) возвратно-поступательного движения индентора трибометра при разной концентрации наполнителя УДА в СВМПЭ: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 1,0 % масс.

При увеличении концентрации наполнителя (до 0,03 % масс) в матрице СВМПЭ наблюдается повышение коэффициента трения до 0,29, затем при содержании наполнителя 1,0 % масс наблюдается снижение f до 0,17. Причем на первых 200-х циклах происходит приработка поверхностей трения образцов и далее f не изменяется. Низкое значение коэффициента трения в этом случае объясняется значительным по содержанию и равномерно распределенными в полимерной матрице частицами УДА, содержащих фуллерены. Благодаря своему шарообразному строению фуллерены являются идеальной смазкой. Они катаются, словно шарики размером с молекулу, между трущимися поверхностями. Комбинируя внутри углеродных шаров разные атомы и молекулы, можно создавать самые фантастические материалы.

Высокий уровень современных композиционных материалов позволяет достичь гарантированной прочности технологии и износостойкости элементов эндопротезов. Композиты удобны как носители лекарственных средств и антимикробных агентов, а также как источники электрических и магнитных полей в искусственном суставе.

Заключение

В ходе проведенных исследований подтверждается научная идея, состоящая в том, что создание композитов на основе СВМПЭ, содержащих углеродные нанонаполнители, позволяет повысить износостойкость и биосовместимость материала трения для эндопротезов суставов. В зависимости от природы и степени дисперсности частицы углеродных наполнителей вступают в активное взаимодействие с матрицей композита, кардинально изменяя его трибологические и физико-химические свойства. Практическое значение исследо-

ванных композиций состоит в повышении износостойкости и биосовместимости эндопротезов суставов, что позволит в значительной мере устранить причины и отдалить сроки ревизионных операций.

Работа выполнена в рамках выполнения договора "Разработка материала трения для эндопротезов суставов на основе сертифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена и углеродных наночастиц, отличающегося повышенной износостойкостью и биосовместимостью" с БРФФИ.

Литература

1. Пинчук, Л.С. Эндопротезирование суставов: технические и медико-биологические аспекты / Л.С. Пинчук, В.И. Николаев, Е.А. Цветкова. - Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2003. - 308 с.
2. Цветкова, Е.А. Полимеры в узлах трения эндопротезов суставов / Е.А. Цветкова // Пластические массы. - 2003. - №4. - С.40-42.
3. Woolson S.T., Murphy M.G. Wear of the polyethylene of Harris-Galante acetabular components inserted without cement // J. of Bone and Joint Surg. - 1995. - V.72 A, №9. - P.1311-1314.
4. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. - 344 с.
5. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. - 1993. - Т.163, №2. - С.33-60.
6. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры - основа перспективных материалов // ИФЖ. - 2001. - Т.74, №6.
7. Withers J.C., Loutfy R.O., Lowe T.P. Fullerene commercial vision // Fullerene Science and Technology. 1997. - V.5, N1. - P.1-31.
8. Braun T., Schubert A.P., Kostoff R.N. Growth and trends of fullerene research as reflected in its journal literature // Chemical Reviews. - 2000. - V.100, N1. - P.23-37.
9. Охлопкова, А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. - Гомель: ИММС НАНБ, 1999. - 164 с.
10. Охлопкова, А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. - Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. - 224 с.
11. Пинчук, Л.С. Механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного неорганическими микрочастицами. / Л.С. Пинчук, Ж.В. Кадолич, Е.А. Цветкова, Е.А. Сементовская // Пластические массы. - 2010. - №12. - С.49-53.
12. Пинчук, Л.С. Влияние электромагнитных полей на трение в эндопротезах суставов / Л.С. Пинчук, Е.А. Цветкова, Ж.В. Кадолич // Трение и износ. - 2001. - Т.22, №5. - С.550-554.
13. Pinchuk, L.S. Tribology and Biophysics of Artificial Joints / L.S. Pinchuk, V.I. Nikolaev, E.A. Tsvetkova, V.A. Goldade. - Kidlington, Oxford Joints: Elsevier Ltd., 2006. - 350 p.
14. Tsvetkova, E.A. Effect of UHMWPE hydrophilic properties upon friction in artificial joints // Int.J. of Applied Mechanics and Engineering. - 2002. - V.7. - P.51-54.
15. Kestelman, N. Electrets in Engineering: Fundamentals and Application / L. Pinchuk, V. Goldade. - Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. - 281 p.