

На правах рукописи

Тихонов Николай Николаевич

**МОДИФИКАЦИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ТРИБОИМПЛАНТОЛОГИИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва 2012 год

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и в лаборатории наполненных полимерных систем Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор Краснов Александр Петрович, ведущий научный сотрудник группы Наполненных полимерных систем ИНЭОС РАН.

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор Крашенинников Александр Иванович, кафедра «Материаловедение и технологии материалов и покрытий» Московский государственный университет приборостроения и информатики. Доктор химических наук, профессор Штильман Михаил Исаакович, руководитель учебно-научного центра магистерской подготовки «Биоматериалы» РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт пластмасс (НИИПМ)

Защита диссертации состоится 13 июня 2012 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: г. Москва, Миусская пл., д.9, в конференц-зале университета (ауд. 443)

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан __ мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Будницкий Юрий Михайлович

Актуальность работы. Развитие полимерной трибоимплантологии превратилось в науку с середины XX века, когда были начаты систематические исследования имплантата тазобедренного сустава на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Возрастающее количество операций требует проводить исследования в нескольких направлениях, причем увеличение продолжительности эксплуатации полимерного имплантата стало решающим фактором развития трибоимплантологии. Основной причиной выхода из строя полимерных имплантатов, как было установлено на рубеже XX и XXI веков, являются радикальные процессы, происходящие при фрикционном взаимодействии полимера с металлическим контртелом и последующий процесс трибоокисления.

Это определило задачу данного исследования по современным композитам СВМПЭ, обладающим повышенной устойчивостью к трибоокислительным процессам. На основе литературных данных, для создания подобных материалов были использованы биосовместимые стабилизаторы окислительных процессов ряда α -токоферола и флавоноид - дигидрокверцетин. Дополнительное ускорение работам в этом направлении было дано в 2010-х годах, в связи с появившимися сомнениями в правильности использования в трибоимплантатах альтернативного материала – сшитого СВМПЭ, из-за возрастающей онкологической опасности.

Цель работы. Исследование биосовместимых стабилизаторов ряда α -токоферола и флавоноидов в качестве трибо- окислительных модификаторов СВМПЭ и, на этой основе, разработка композиций, перспективных для использования в трибоимплантологии.

Научное значение. Впервые проведено систематическое исследование процессов, развивающихся при трении СВМПЭ, модифицированного биосовместимыми стабилизаторами ряда флавоноидов – дигидрокверцетином (ДГК), ряда α -токоферола: α -токоферолом (α -Т) и ацетатом α -токоферола (АцТ), позволившее установить связь трибохимических процессов в полученных композитах с характером их низкотемпературного окисления.

Исследованы трибохимические процессы в самосмазывающемся СВМПЭ и впервые показано, что один из путей окисления металлической поверхности в первоначальный период взаимодействия полимер - сталь при формировании модифицированного покрытия на полированном контртеле связан с образованием соединений с группами Fe-O-C.

Процессы стабилизации трибоокисления СВМПЭ, исследованные на примере α -токоферола показали, что при трении происходит его диффузия из объема на поверхность трения и последующие активные трибохимические

изменения, что связано, в первую очередь, с низкой молекулярной массой биосовместимых стабилизаторов.

Исследовано влияние химического строения биосовместимых стабилизаторов на их поведение в матрице СВМПЭ при трении, позволившее обосновать проведение работ по созданию комплексного модификатора, включающего АцТ и ДГК и придающего высокую трибохимическую стабильность СВМПЭ, что создает основу для использования комплексного модификатора в малых концентрациях в антифрикционных композитах для имплантатов суставов.

Практическое значение. Разработан и исследован в составе композиции СВМПЭ комплексный биосовместимый стабилизатор, являющийся продуктом совмещения дигидрокверцетина с ацетатом α -токоферола. Показана возможность его использования в микродозах (до 0,01%) с низким и устойчивым коэффициентом трения. Одно из преимуществ комплексного модификатора заключается в том, что ацетат α -токоферола сорбируется на ДГК, предотвращая его агломерацию в крупные образования (до 50–100 микрон) и обеспечивает получение частиц около 10–20 микрон. Наличие твердого сорбента-носителя положительно сказывается на трибологической стабильности в отличие от индивидуального использования ацетата α -токоферола. Значительным преимуществом комплексного модификатора является способность образовывать (при использовании его в малых количествах) в процессе трения дискретную поверхность. Это происходит при сдвиговых деформациях за счет измельчения до 1-5 микрон твердых частиц ДГК, что ограничивает образование особо мелких, наноразмерных частиц, опасных с точки зрения возможности проникновения через мембраны клетки.

Публикации и апробация работы. Содержание диссертации изложено в 5 статьях и тезисах 2 докладов. Основные результаты были представлены на VI и VII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2010-МКХТ» и «УССТ-2011-МКХТ» (Москва, 2010 и 2011); XXIII симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе 2011); Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, Республика Беларусь, 2011).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, где описаны характеристики использованных в работе материалов и веществ (СВМПЭ GUR 4120, α -токоферол, ацетат α -токоферола, дигидрокверцетин) и методы исследования (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, термомеханические и физико-

механические испытания, фрикционные испытания), результатов и их обсуждения, Списка литературы из 95 наименований. Материалы работы изложены на 202 страницах, включают 131 рисунок и 18 таблиц.

Результаты и их обсуждение.

1. Исследование процессов самосмазывания СВМПЭ.

Для выяснения способов возможного окисления СВМПЭ при трении было предпринято исследование процесса образования полимерного слоя (так называемой «пленки переноса») на поверхности металлического контртела.

Первое, на что было обращено внимание - изменение показателя краевого угла смачивания (КУС) (рис. 1).

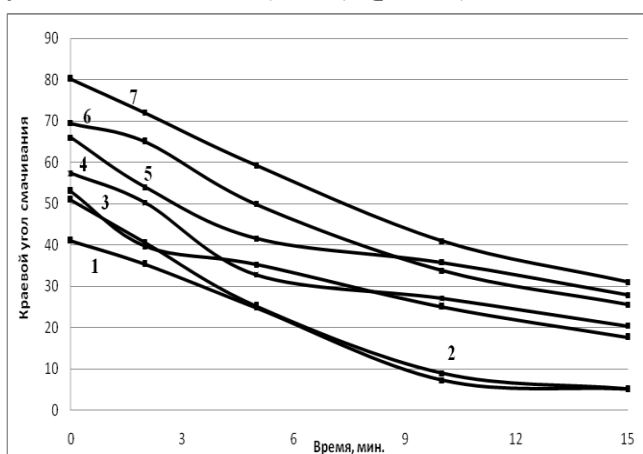


Рис. 1. Зависимость КУС от продолжительности выдержки капли воды на стальном полированном контртеле после трения по СВМПЭ ($P = 0,5$ МПа; $V = 0,5$ м/с). (1-исходная поверхность, 2-5 мин, 3-10 мин, 4-15 мин, 5-20 мин, 6-25 мин, 7-30 мин. трения.)

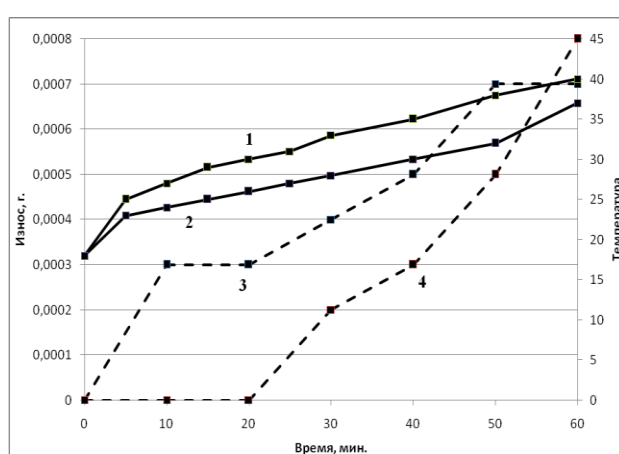


Рис. 2. Изменение веса (пунктирные линии) и температуры (сплошные линии) образцов СВМПЭ в зависимости от продолжительности трения по шлифованному (1,3) и полированному (2,4) контртелу ($P = 0,5$ МПа; $V = 0,5$ м/с).

Наблюдаемое резкое понижение полярности стальной поверхности при увеличении продолжительности трения представляется закономерным, однако, визуально «пленка переноса» не обнаруживается, вес полимерных образцов в первые 25 минут практически не изменяется (рис. 2), а при увеличении ($\times 640$), даже через 1 час трения, на контртеле обнаруживаются лишь слабые темные следы продуктов, имеющих полимерное происхождение.

Исследование изменения веса и температуры поверхности шлифованного и полированного образцов (рис. 2) дает основания полагать, что формирование

модифицированной поверхности на контртеле зависит от предварительной обработки. На шлифованном образце приработка происходит путем вырыва частиц полимера неровностями контртела и последующего распределения микрочастиц полимера по его поверхности.

При использовании полированного контртела резким отличием является отсутствие видимых изменений поверхности в первые 10 мин. трения – именно тогда, когда происходят наиболее значимые процессы формирования установившегося трения, «приработка». Именно в этот период у полимерного образца износ отсутствует.

Детальный анализ химического состояния элементов на металлическом контртеле в этот период трения был проведен методом РФЭС.

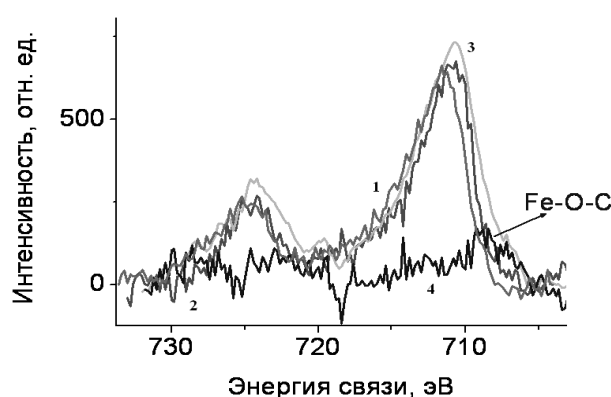


Рис. 3. Спектр Fe2p полированного стального контртела ($P = 0,5$ МПа; $V = 0,5$ м/с) в паре с СВМПЭ (1- исходный образец, 2- после 5 минут трения, 3- после 20 минут трения, 4- разностный спектр после 5 и 20 минут трения)

Анализ спектра Fe2p исходного образца до трения при подаче смещения по методике дифференциальной зарядки показал, что, наряду с проводящими компонентами, на поверхности имеются непроводящие компоненты, в состав которых входит Fe. Исходя из того, что эти компоненты должны представлять собой какие-либо из оксидов, а все оксиды, исключая гидроперекись (Fe–O–OH), являются хорошими проводниками под действием рентгеновского излучения, можно сделать вывод о присутствии гидроперекиси Fe–O–OH на поверхности контртела.

В низкоэнергетической части спектра Fe2p образца после трения присутствует слабо выраженный пик (рис.3), который может быть приписан состоянию, промежуточному между оксидным и металлическим, вероятнее всего, Fe–O–C, присутствие которого также подтверждается спектрами C1s и O1s. Это состояние, по-видимому, является результатом замещения гидроксильного радикала углеродсодержащими группами при трении.

Таким образом, создание модифицированной поверхности на контртеле представляет собой сложный физико-химический процесс, в котором, в зависимости от условий трения и подготовки поверхности контртела (шлифовки, полировки) происходят химические процессы, вплоть до появления групп Fe–O–C,

а, также, взаимодействие с предельно деструктурированными и окисленными продуктами. В случае шлифованного контртела, в связи со значительным износом, начиная с первых минут трения, с контртелом взаимодействуют крупные частицы с последующим распределением по поверхности под влиянием процессов деформирования.

Полученные результаты свидетельствуют, что на первоначальном этапе трения в формировании поверхности металла контртела могут участвовать процессы непосредственного взаимодействия металл – СВМПЭ с образованием связей Fe–O–C, практически без изменения веса металла, но с резким изменением КУС.

2. Свойства модифицированных композитов.

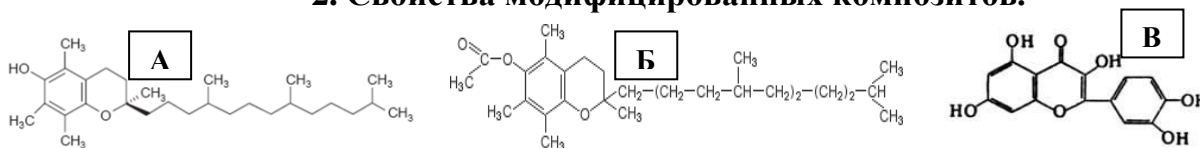


Рис. 4. Структура α-токоферола (А), ацетата α-токоферола (Б) и дигидрокверцетина (В).

Многokrатно проверенная технология прессования СВМПЭ позволяет получать при 190°C изделия с плотностью не ниже 0,93 г/см³, как у образцов промышленных изделий, а модифицированные α-токоферолом - 0,921 г/см³ при 0,1% содержании α-токоферола.

Таблица 1.

Физико-механические показатели СВМПЭ, модифицированного ацетатом α-токоферола и ДГК

Состав композиции	$\sigma_{изг}$, МПа	угол изгиба, град.	твёрдость T_B , МПа
СВМПЭ	36	48	27
СВМПЭ + 0,05% АцТ	37	44	27
СВМПЭ + 0,1% АцТ	40	52	27
СВМПЭ + 0,05% ДГК	40	52	29
СВМПЭ + 0,1% ДГК	41	56	29

Повышенное внимание к этому показателю обусловлено тем, что ряд исследователей связывает показатель плотности с износостойкостью и другими свойствами СВМПЭ.

При анализе результатов определения физико-механических свойств (табл. 1) обращает на себя внимание тот факт, что, независимо от природы модификатора (АцТ; ДГК), исследованные физико-механические показатели, как правило, либо выше, либо равны показателям немодифицированного СВМПЭ. Введение твердого дисперсного модификатора (ДГК) даже в микроколичествах (0,05% и 0,1%) приводит к улучшению исследованных показателей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что модификация СВМПЭ не ухудшает, а даже несколько улучшает физико-механические свойства полимера. Важно отметить повышение твердости и прочности при изгибе СВМПЭ при введении ДГК.

Таблица.2.

Значения плотности образцов на основе СВМПЭ и ДГК.

Композиция	СВМПЭ (исх.)	СВМПЭ +0,5% ДГК	СВМПЭ +1,0% ДГК	СВМПЭ +2,5% ДГК	СВМПЭ +5,0% ДГК
Плотность г/см ³	0,93	0,9295	0,9299	0,9351	0,945

В таблице 2 приведены результаты измерения плотности образцов на основе СВМПЭ и ДГК. Незначительное понижение плотности по сравнению с исходным СВМПЭ с 0,93 г/см³ до 0,9295 г/см³ при содержании ДГК 0,5% связано с разрыхлением структуры СВМПЭ при переработке. При увеличении концентрации модификатора плотность композиций закономерно возрастает.

Отличительной особенностью поведения СВМПЭ при тепловом воздействии является низкотемпературное окисление этого полимера выше 200°С, сопровождаемое увеличением веса (рис. 5, кривая 1). Поскольку именно низкотемпературные превращения могут, в первую очередь, быть связаны с процессом трения СВМПЭ, аналогично ряду других полимеров, внимание, прежде всего, было обращено на поведение СВМПЭ в этой температурной зоне.

Введение α -токоферола резко снижает активность низкотемпературного окисления СВМПЭ (рис. 5). Исходный образец имеет при температурах выше 200°С привес ~ 2 %, а при введении 0,1% α -токоферола привес снижается на 40% и смещается на 3-5°С в зону более высоких температур.

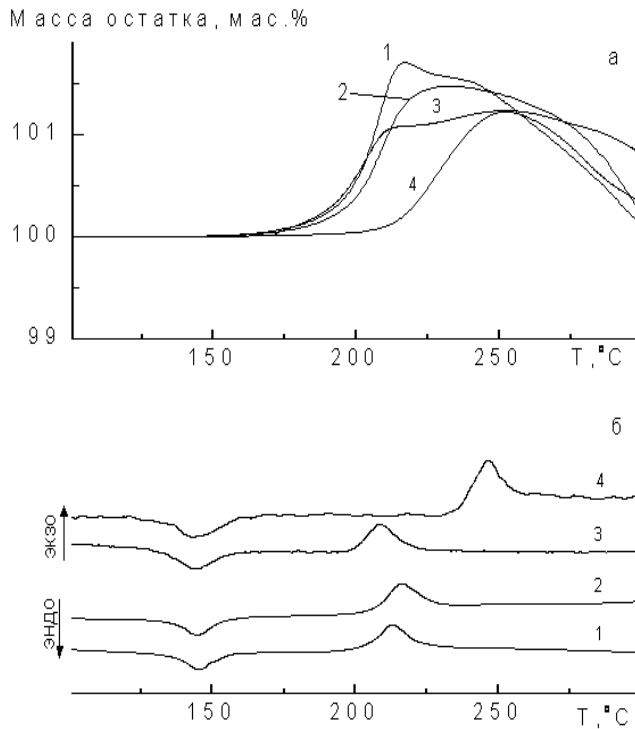


Рис. 5. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) для СВМПЭ (1) и его композитов, содержащих 0,1 % ацетата α -токоферола (2), α -токоферола (3) и дигидрокверцетина (4) при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ на воздухе.

При использовании дигидрокверцетина (ДГК) характер термоокисления изменяется. Происходит значительный сдвиг пика низкотемпературного окисления СВМПЭ + ДГК на кривой ТГА с ~ 230 до 250°C при введении 0,1% ДГК. Причиной такого развития процесса является химическое строение ДГК. Выше 230°C начинается его постепенное разложение, сопровождающееся потерей веса.

Полученная зависимость температурных превращений ДГК свидетельствует о том, что этот модификатор, благодаря своему химическому строению, является более активным термоокислительным стабилизатором, по сравнению с α -токоферолом. Его стабильность сохраняется до температуры 230°C , а в

полимерной матрице при введении его в оптимальном количестве до $\sim 250^\circ\text{C}$.

3. Трение СВМПЭ, модифицированного биосовместимыми стабилизаторами.

При создании трибоокислительно стабилизированных композитов СВМПЭ особое значение имеет технология переработки порошковых композиций прямым прессованием при температурах $160\text{-}190^\circ\text{C}$. В этих условиях возникают проблемы, связанные с потерей активности части вводимых ингибиторов, и возможным изменением химического состава поверхности полученных изделий по сравнению с массой материала.

На первом этапе работы методом РФЭС были исследованы композиты СВМПЭ, модифицированные α -токоферолом. Используя методику регулируемой дифференциальной зарядки удалось обнаружить в поверхностном слое подвижный электропроводящий компонент с энергией связи $277,7$ эВ, являющийся α -токоферолом (рис. 6). Появление больших количеств α -токоферола на поверхности после трения обусловлено, вероятно, его диффузией из объема образца и активным

участием в трении, приводящем к деструкции самого низкомолекулярного стабилизатора.

Таблица 3.

Элементный состав поверхности модифицированного СВМПЭ до и после трения (метод РФЭС) ($P = 0,5 \text{ кг/см}^2$; $V = 0,5 \text{ м/с}$; контртело – Ti6Al)

	СВМПЭ, % ат.		СВМПЭ+ α -токоферол, % ат.	
	До трения	После трения	До трения	После трения
С	96	94	96	96
О	4	6	4	4

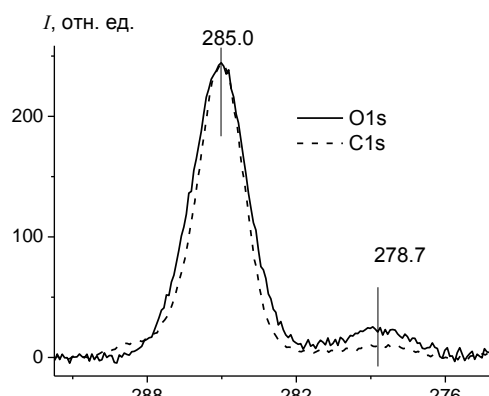


Рис. 6. Спектры C1s и O1s, СВМПЭ, стабилизированного 0.1% α -токоферолом после трения, измеренные при напряжении смещения -7 В.

Элементный состав до и после трения поверхностного слоя СВМПЭ и СВМПЭ + α -токоферол приведен в табл. 3. Трение СВМПЭ на воздухе сопровождается процессами трибоокисления, что заметно увеличивает (с 4 до 6%) содержание О после трения. В спектре СВМПЭ, модифицированного α -токоферолом, количество О и С в процессе трения не изменилось, что свидетельствует об эффективной трибоокислительной стабилизации этого образца.

Недостаток α -токоферолом как регулятора трения связан с понижением температуры размягчения СВМПЭ и его активной диффузией на поверхность трущихся деталей. В ряде случаев, при трении модифицированного СВМПЭ на поверхности контртела появляются следы намазывания (рис. 7.)

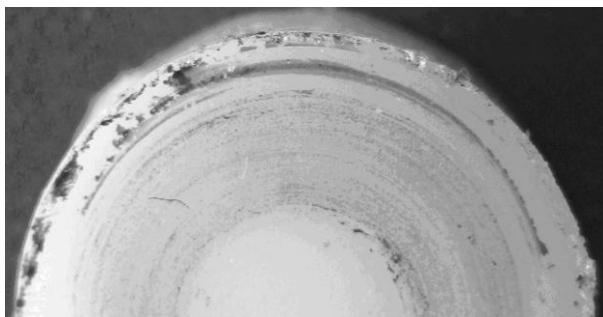


Рис. 7. Образец СВМПЭ с α -токоферолом после трения в паре с контртелом Ti6Al. ($P = 0,5 \text{ МПа}$; $V = 0,5 \text{ м/с}$)

модифицированного полимера, что делает рискованным его использование.

В связи с этим, основные усилия работы были направлены на создание альтернативного, более стабильного антифрикционного материала, который может быть использован для создания трибоокислительно стабилизированного имплантата.

Трибологические свойства материалов в первую очередь

обусловлены их коэффициентами трения, зависящими, в основном, от смазывающих и физико-механических свойств образцов, которые в случае полимеров легко изменяются под влиянием температуры и других факторов. В связи с этим была предложена методика, позволяющая измерять коэффициент трения в микронных слоях исследуемого порошкообразного материала, расположенного на твердой, стальной подложке. Впервые определен коэффициент трения при формировании поверхностной пленки из порошков СВМПЭ, модифицированного биоокислительными стабилизаторами при трении металлов. Оказалось, что формирование смазывающей пленки продолжается всего 5-10 минут, и, в оптимальном периоде трения, значения, полученные при стабилизации СВМПЭ ацетатом α -токоферола значительно ниже (0,18-0,22) по сравнению с пленкой СВМПЭ, стабилизированного ДГК (около 0,27) (рис. 8).

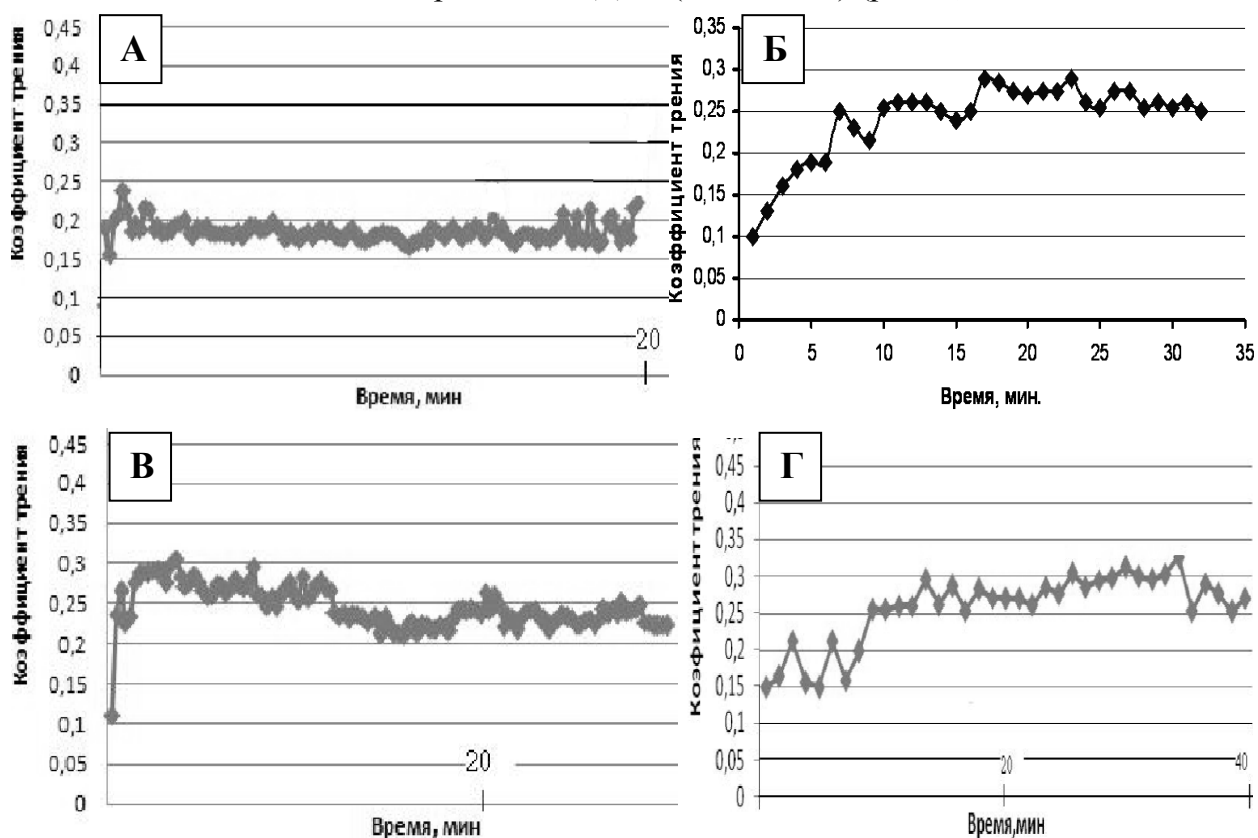


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения от времени (А-СВМПЭ+0,05% АцТ, Б-СВМПЭ+0,05% ДГК, В-СВМПЭ+0,2% АцТ, Г-СВМПЭ+0,2% ДГК) ($P = 0,5$ МПа; $V = 0,5$ м/с).

Этот результат обусловлен химическим строением, структурой частиц ДГК, и его склонностью к агломерации с образованием частиц размером порядка 50-70 мкм.

Полученные выше результаты позволили провести эксперимент по сравнению поведения при трении двух термоокислительных стабилизаторов с

резко отличающейся эффективностью: ДГК и ацетата α -токоферола по их влиянию на стабилизацию СВМПЭ в условиях фрикционного взаимодействия (табл. 4).

Таблица 4.

Влияние природы модификаторов: ацетата α -токоферола и ДГК на изменение веса СВМПЭ при трении по Ti6Al (P=0,5 МПа; V=0,3 м/с)

№№ п/п	Наименов. образца	Износ образца, J·10 ⁻⁴ г.	Износ контртела, J·10 ⁻⁴ г.	№№ п/п	Наименов. образца	Износ образца, J·10 ⁻⁴ г.	Износ контртела, J·10 ⁻⁴ г.
1.	СВМПЭ	+3	+2	4.	СВМПЭ + 0,05% ДГК	-2	+2
2.	СВМПЭ + 0,05% АцТ	+2	+2	5.	СВМПЭ + 0,1% ДГК	-3	-4
3.	СВМПЭ + 0,1% АцТ	+2	+3				

Введение малоэффективного термоокислительного модификатора ацетата α -токоферола приводит в процессе трения по Ti6Al к неожиданному увеличению веса как полимерного образца, так и контртела. Такой характер трибоокислительных превращений может свидетельствовать, что в отличие от термоокисления, при фрикционном взаимодействии деструкционные процессы протекают при значительно более низких температурах и сопровождаются активным окислением СВМПЭ, приводящим к увеличению веса как полимерного образца, так и взаимодействующего с ним контртела.

Введение высокоэффективного стабилизатора термоокисления – ДГК приводит к ингибированию окислительных процессов, и, соответственно, резких изменений. При этом, в зависимости от количества вводимого ДГК происходит либо обычный процесс трения самосмазывающегося полимера с формированием модифицированной пленки на контртеле, либо, при избытке кристаллического стабилизатора, наблюдается износ, как образца, так и металлического контртела (табл. 5). Этот эксперимент подтверждает, что природа наблюдаемых трибо- и термо- изменений веса полимера одинакова. Конечно, в случае трибовоздействия процесс более сложен, т.к. он происходит в так называемом «3-ем теле», включающем полимерный образец, металлическое контртело и продукты износа.

Результаты позволяют сделать вывод, что термоокислительная стабильность является одним из основных факторов, влияющих на поведение СВМПЭ в

процессе трибовоздействия. Помимо этого, при трении полимеров всегда следует учитывать влияние материала контртела, чему посвящен следующий раздел.

Наряду с исходным полимером, при трении по стали и Ti6Al были исследованы композиции СВМПЭ с введенным дигидрокверцетином в количестве 0,05%. Трибологические показатели оценивали по характеру повышения температуры в процессе испытания, учитывая коэффициент трения и износ. Условия опыта: скорость 0,5 м/с, нагрузка 0,5 кг/см², продолжительность 1 час.

Таблица 5.

Влияние металла контртела на трение композиций СВМПЭ

Образец, % стабил. Контртело	Изменение веса образца, J·10 ⁻⁴ , г	Изменение веса контртела, J·10 ⁻⁴ , г	Температура, °C	Примечания
СВМПЭ по стали	+2	+1	20-35	Окисление, чёрный след трения
СВМПЭ + 0,05% ДГК по стали	-2	+1	20-35	Стабилизация, чёрного следа нет
СВМПЭ по Ti6Al	+3	+2	20-36	Окисление, чёрный след трения
СВМПЭ + 0,05% ДГК по Ti6Al	-2	+2	20-36	Стабилизация, чёрного следа нет

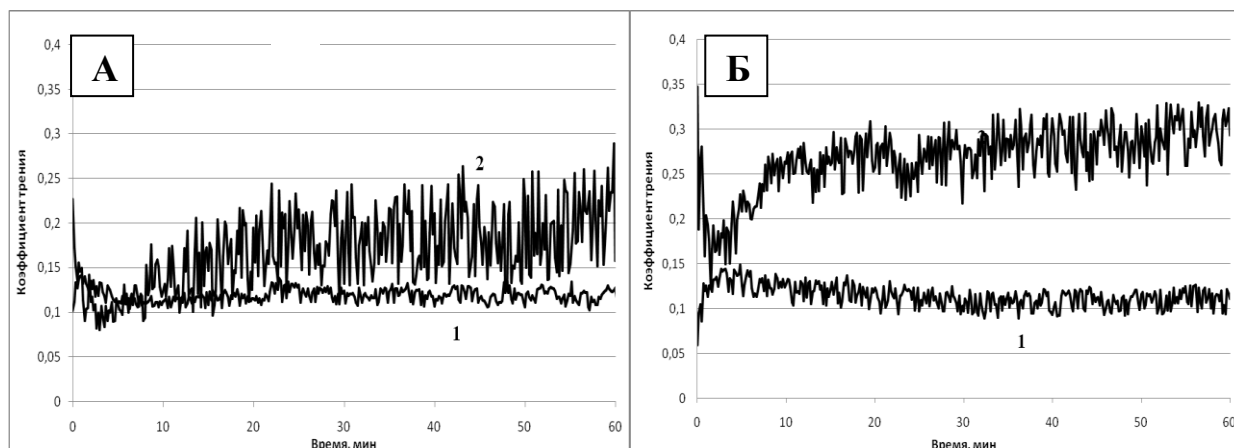


Рис. 9. Влияние продолжительности опыта на коэффициент трения СВМПЭ (А) и композиции СВМПЭ + 0,05% ДГК (Б) по стали (1) и сплаву Ti6Al (2).

Данные рис. 9 свидетельствуют, что при трении как немодифицированного СВМПЭ, так и модифицированного 0,05% ДГК лучшие результаты получены в случае использования стального контртела. В обоих случаях коэффициент трения немодифицированного и модифицированного образцов составляет $\sim 0,1$.

При трении не стабилизированного СВМПЭ по стали происходит привес полимерного образца в результате трибоокисления и, одновременно, взаимодействие и «перенос» деструктурированных и трибоокисленных продуктов на контртело. В результате этих процессов, помимо привеса контртела, на его поверхности образуется так называемый «черный след» (табл. 5).

При использовании в качестве контртела сплава Ti6Al процесс трибоокисления интенсифицируется, что подтверждается увеличением веса полимерного образца и формированием полимерной пленки на контртеле. Ухудшаются трибологические показатели, повышается коэффициент трения с 0,17 до 0,27, «черный след» увеличивается в размерах. Повышенная активность Ti6Al в контакте с СВМПЭ имеет, вероятно, многие причины, одна из которых наличие в поверхностном нанослое высоко активных ионов Ti^{3+} .

Использование в качестве полимерного образца СВМПЭ, модифицированного ДГК, приводит к резкому изменению характера износа: наблюдается, как и в большинстве случаев использования полимерных самосмазывающихся материалов, износ полимерного образца и повышение веса металлического контртела. В результате трения на поверхности отсутствует «черный след».

Полученные результаты имеют важное значение для развития работ по применению в самосмазывающихся материалах стабилизаторов термоокисления.

Таким образом, показано, что природа процессов, происходящих при трении СВМПЭ и при низкотемпературном окислении близка: и в том и в другом случаях в СВМПЭ наблюдается привес за счет окислительных процессов, и в том и в другом случаях введение термоокислительного стабилизатора – ДГК предотвращает этот процесс.

Показано, что наряду с влиянием на термоокислительные процессы, вводимые стабилизаторы должны обладать специфическими антифрикционными показателями и совместимостью с материалом металлического контртела.

4. Разработка комплексного стабилизатора трибоокисления.

При обработке СВМПЭ раствором ДГК в этиловом спирте на стадии сушки на поверхности частиц СВМПЭ происходит сорбция и образование кристаллических частиц ДГК размером $\sim 50-60$ мкм. Наши многочисленные

попытки диспергировать ДГК в современных планетарных и др. мельницах, подвергая ультразвуковой обработке, к успеху не привели.

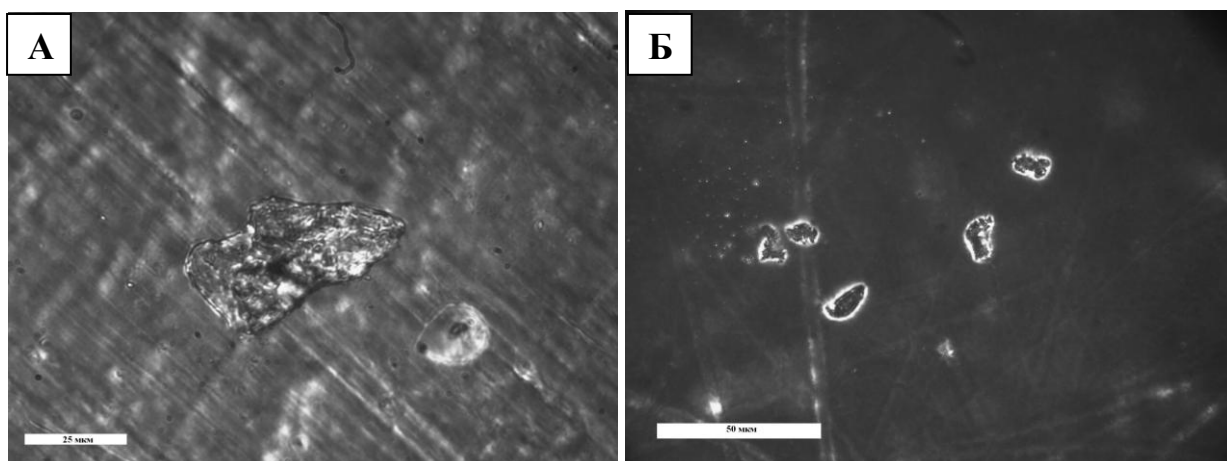


Рис. 10. Фото пленок СВМПЭ+ДГК (x800) (А) и композиции СВМПЭ + 1% комплексного модификатора (соотношение ДГК/АцТ 3:1) (x640) (Б).

Для решения возможных материаловедческих задач, в том числе, более равномерного распределения биосовместимого стабилизатора была проведена разработка комплексного модификатора, состоящего из ацетата α -токоферола и ДГК. При взаимодействии двух этих компонентов образуется «мицеллоподобная» структура, в которой полярные молекулы ДГК находятся внутри, а более гидрофобные молекулы ацетата α -токоферола сорбируются снаружи, что

препятствует дальнейшему агрегированию частиц ДГК в процессе модификации СВМПЭ и его высокотемпературной переработки.

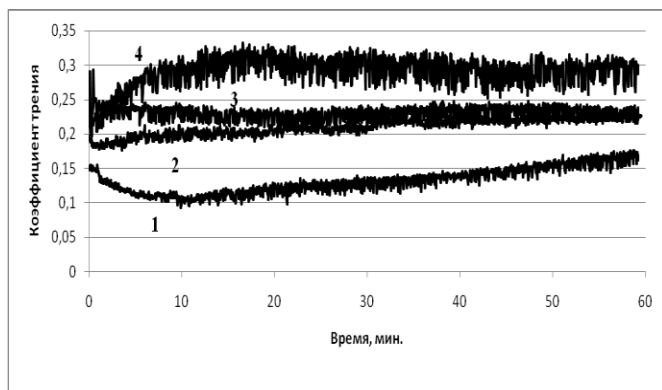


Рис.11. Зависимость коэффициентов трения от продолжительности трения для СВМПЭ, модифицированного биосовместимыми стабилизаторами (1- ДГК, 2- ДГК+АцТ (0,012%), 3- АцТ, 4- ДГК+АцТ (0,05%)) (контртело – сталь 3Х13, Р=0,5 МПа., V=0,1 м/с).

Данные рис. 11 свидетельствуют о двух тенденциях, использованных при создании комплексного биосовместимого стабилизатора: хороших смазывающих свойствах ацетата α -токоферола и способности ДГК образовывать дискретную поверхность. В результате комплексного влияния и оптимизации количества вводимого модификатора, разработан

стабилизатор, содержащий ДГК и ацетат α -токоферола, обеспечивающий, при введении в СВМПЭ, стабильный (0,2-0,22) коэффициент трения с низкой амплитудой колебаний.

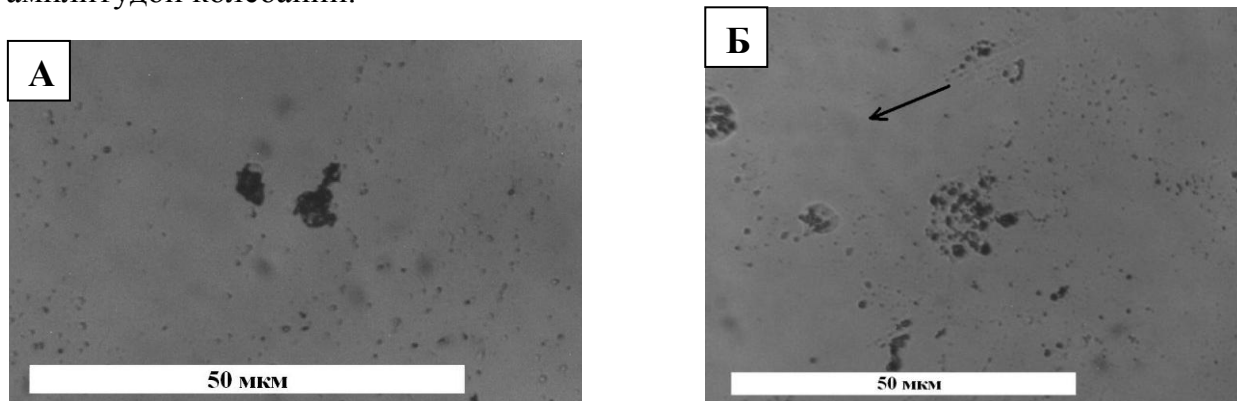


Рис.12. Вид агрегатов ДГК, находящихся на поверхности СВМПЭ до (А) и после трения (Б) в течение 5 минут (контртело – сталь 3Х13, $P=0,1$ МПа., $V=0,1$ м/с). Направление трения указано стрелкой.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования трибохимических превращений СВМПЭ и продуктов его модификации биосовместимыми стабилизаторами; в результате работы в качестве трибостабилизатора разработан и рекомендован комплексный модификатор на основе дигидрокверцетина и ацетата α -токоферола.

2. Впервые, методом РФЭС показано, что при трении в первичных актах взаимодействия СВМПЭ и стали не происходит «переноса» самосмазывающегося полимера на сталь, а образуются связи Fe-O-C, что свидетельствует о создании в этот период благоприятных условий для трибоокислительных процессов в граничных слоях поверхности металла.

3. Показана единая природа трибохимических и термоокислительных процессов в СВМПЭ, что экспериментально доказано увеличением веса при обоих типах воздействия: повышением веса СВМПЭ при низкотемпературном окислении, а при трении - повышением веса, как полимера (СВМПЭ), так и, одновременно, металла контртела – сплава Ti6Al.

4. Обоснована и экспериментально освоена разработанная методика исследования антифрикционных свойств самосмазывающихся полимеров в порошкообразном состоянии. Это позволило получить более достоверные результаты при определении коэффициента трения и смазывающей способности композитов, исходя из характера образования и свойств полимерных слоев,

формирующихся из полимера, не подвергавшегося температурному воздействию при переработке, и во всех случаях трения сохраняющих металлическую подложку с высокими и постоянными физико-механическими показателями.

5. Впервые исследован в качестве термо- и трибоокислительного стабилизатора СВМПЭ представитель ряда флавоноидов – дигидрокверцетин. Показано, что этот продукт имеет наиболее высокую стабилизирующую способность при термовоздействии, по сравнению с другими исследованными стабилизаторами, повышая температуру окисления СВМПЭ на 30-50°C; при его введении отсутствует эффект пластификации, а его использование в особо малых количествах (0,05% и менее) способно приводить к созданию композитов с пониженным коэффициентом трения за счет дискретного распределения ДГК на поверхности.

6. Разработан комплексный модификатор, являющийся продуктом совмещения дигидрокверцетина с ацетатом α -токоферола и проведены исследования его композиций с СВМПЭ. Показаны преимущества его использования в микродозах (до 0,01%) с низким и устойчивым коэффициентом трения. Одно из отличительных свойств комплексного модификатора заключается в том, что ацетат α -токоферола сорбируется на ДГК, предотвращая его агломерацию в крупные образования (до 50 – 100 мкм), обеспечивая получение частиц размером не более 10 – 20 мкм. Наличие твердого сорбента-носителя положительно сказывается на трибологической стабильности в отличие от индивидуального использования ацетата α -токоферола.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Краснов А.П., Адериха В.Н., Тихонов Н.Н., Наумкин А.В. О систематизации наноаполнителей полимерных композитов // Трение и износ.- 2010.-Том 31.- № 1.- С. 93-108.
2. Краснов А.П., Тихонов Н.Н., Гаврюшенко Н.С., Булгаков В.Г. Антифрикционные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, пластифицированного α -токоферолом // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научн. тр. Т.ХХIV, №4.- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева- 2010.- С. 86-90.
3. А.П. Краснов, В.С. Осипчик, Н.Н. Тихонов, А.В. Наумкин. Наполненные полимерные системы для медицинской трибологии // Пластические массы.- 2010.- №10.- С. 43-48.
4. Краснов А.П., Тихонов Н.Н., Клабукова Л.Ф., Афоничева О.В. Исследование свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного α -токоферолом и ацетатом α -токоферола // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научн. тр. Т.ХХV, №1.- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева- 2011.- стр. 49-55.
5. Краснов А.П., Тихонов Н.Н., Наумкин А.В., Гаврюшенко Н.С., Трибохимическое поведение СВМПЭ и его нанопористого аналога модифицированных α -токоферолом // Трение и смазка в машинах и механизмах.- 2012.- №4.- С.12-17/
6. Краснов А.П., Адериха В.Н., Тихонов Н.Н., Наумкин А.В. Самосмазываемость полимеров, «пленки переноса» и формирование третьего тела. // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб – 2011): Сборник трудов научной конференции (Гомель, Республика Беларусь)- 2011.- С.11.
7. Тихонов Н.Н., Афоничева О.В., Гаврюшенко Н.С., Краснов А.П. Влияние α -токоферола на свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // XXIII симпозиум «Современная химическая физика»: Сборник научн. тр. (Туапсе)- 2011.- С.66.