

ВЛИЯНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА НА ТРЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПО СТАЛИ И СПЛАВУ Ti₆Al

В.А. Соловьева, А.П. Краснов, А.В. Наумкин, Н.С. Гаврюшенко, М.И. Бузин, Ю.В. Смирнова

Вера Александровна Соловьева, Александр Петрович Краснов*, Александр Васильевич Наумкин, Михаил Игоревич Бузин, Юлия Викторовна Смирнова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: krasnov@ineos.ac.ru*

Николай Свиридович Гаврюшенко

Центральный научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова, ул. Приорова, 10, Москва, Российская Федерация, 127299

Показано, что основной причиной уменьшения срока службы и выхода из строя трибоимплантатов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) являются трибоокислительные процессы. Для ингибирования трибоокислительной стабильности и повышения срока эксплуатации имплантата использовали стабилизирующие добавки. Исследован наиболее распространенный стабилизатор - α-токоферол, а также, впервые, в качестве термо- и трибо- окислительного стабилизатора СВМПЭ биосовместимый стабилизатор ряда флавоноидов – дигидрокверцетин. Дигидрокверцетин (ДГК) стабилизирует перекисные радикалы, образующиеся в результате трибологического процесса (трение СВМПЭ), отрывом атома водорода от ОН-групп с образованием нереакционноспособного феноксильного радикала. Проведен сравнительный анализ образцов, отличающихся введенными стабилизаторами ДГК и α-токоферолом. Образцы были получены методом прямого компрессионного прессования при температуре 190 °С. В результате исследования термо- и трибоокислительной стабильности СВМПЭ при введении стабилизаторов было показано, что ДГК является более эффективным термоокислительным стабилизатором по сравнению с α-токоферолом, термоокислительная стабильность композиции сохраняется до температуры 230 °С. Было проведено исследование поведения при трении композиций при более высоких температурах, чем температура человеческого тела. Такие условия достигали с помощью постепенного увеличения скорости при трении. При этом у СВМПЭ и композиции с α-токоферолом наблюдалось увеличение веса вследствие трибоокислительных процессов. Введение высокоэффективного биостабилизатора термоокисления дигидрокверцетина приводит к сохранению первоначального веса образцов. При подборе контртела для разработанной композиции с ДГК было проведено исследование трения по стали 3Х13 и сплаву Ti6Al, используемого в медицине и в эндопротезах искусственных суставов. Показано, что лучшие результаты получены в случае использования стального контртела.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, α-токоферол, дигидрокверцетин, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, трибоокислительная стабилизация, трение по Ti₆Al

INFLUENCE OF DIHYDROQUERCETIN ON FRICTION OF SUPER-HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE BY STEEL AND ALLOY Ti₆Al

V.A. Soloveva, A.P. Krasnov, A.V. Naumkin, N.S. Gavryushenko, M.I. Buzin, Y.V. Smirnova

Vera A. Soloveva, Aleksandr P. Krasnov*, Aleksandr V. Naumkin, Mikhail I. Buzin, Yulia V. Smirnova
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Vavilov st., 28, GSP-1, Moscow, 119994, Russia
E-mail: krasnov@ineos.ac.ru*

Nikolay S. Gavryushenko

Central Research Institute of Traumatology and Orthopedics named after N.N. Priorov, Priorova st., 10, Moscow, 127299, Russia

The main reasons reducing the lifetime and failure of implants are tribo-oxidative processes. Stabilizing additives are used to inhibit tribo-oxidative activity and increase the lifetime of the implant. The most common stabilizer is α -tocopherol. The biocompatible stabilizer of a number of flavonoids, dihydroquercetin, was selected as the thermo- and tribo-oxidative stabilizer of UHMWPE. Dihydroquercetin (DHQ) stabilizes peroxide radicals formed as a result of the tribological process (friction of UHMWPE) by detaching a hydrogen atom from OH groups with the formation of a non-reactive phenoxyl radical. A comparative analysis of the samples, stabilized with DHQ and α -tocopherol, was carried out. The samples studied were prepared by direct compression molding at a temperature of 190°C. The comparative study of thermo- and tribo-oxidative stability of UHMWPE samples modified with DHQ and α -tocopherol evidences that the thermo-oxidative stability induced with DHQ is higher than that of α -tocopherol. In the first case the thermal-oxidative stability of the composition is maintained up to a temperature of 230 °C. Evolution of friction compositions at temperatures higher than that of the human body was investigated. Such tests were conducted using a gradual increase in friction velocity. During the tests, an increase in weight of initial UHMWPE and the composition with α -tocopherol induced by tribo-oxidative processes was observed. The introduction of dihydroquercetin, a highly effective biostabilizer of thermal oxidation, leads to the conservation of the original weight of the samples. When selecting a counterbody for the developed composition with DHQ, a study was conducted of friction on steel 3X13 and Ti6Al alloy used in medicine and in endoprostheses of artificial joints. It was found that the best results are obtained in the case of using a steel counterbody.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene, α -tocopherol, dihydroquercetin, X-ray photoelectron spectroscopy, tribo-oxidative stabilization, friction with Ti₆Al

Для цитирования:

Соловьева В.А., Краснов А.П., Наумкин А.В., Гаврюшенко Н.С., Бузин М.И., Смирнова Ю.В. Влияние дигидрокверцетина на трение сверхвысокомолекулярного полиэтилена по стали и сплаву Ti6Al. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 84–90

For citation:

Soloveva V.A., Krasnov A.P., Naumkin A.V., Gavryushenko N.S., Buzin M.I., Smirnova Y.V. Influence of dihydroquercetin on friction of super-high-molecular polyethylene by steel and alloy Ti6Al. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 84–90

ВВЕДЕНИЕ

Основной причиной выхода из строя полимерного имплантата являются радикальные процессы, происходящие при фрикционном взаимодействии СВМПЭ с металлическим контртелом и развитие процесса трибоокисления [1, 2]. Возникли новые проблемы использования сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в качестве имплантата эндопротезов суставов – ингибирование свободных радикалов и окисленных частиц в процессе эксплуатации. Особенно не желательны мелкие, близкие к наноразмерным, частицы, что послужило основой дискуссии о применении эндопротезов суставов, разработанных на основе «сшитого» СВМПЭ. Подобная ситуация создает благоприятный фундамент для развития работ по термо- и трибостабилизации традиционного СВМПЭ [3-7].

Для повышения термоокислительной стабильности СВМПЭ исследователями проведен ряд работ по повышению его термоокислительной стабилизации α -токоферолом (α -Тф) [8-16]. В то же время известно, что в ряде случаев α -Тф в составе СВМПЭ подвергается экстремально высокой для

этого материала термической обработке (160-200 °С). Подобные условия могут катастрофическим образом сказываться на объемных и, особенно, на поверхностных свойствах этого материала, что является препятствием для его применения для решения основной задачи в качестве биоокислительного стабилизатора изделий медицинской трибологии [17].

Целью проводимого исследования является изучение биосовместимого стабилизатора ряда флавоноидов – дигидрокверцетина (ДГК) в качестве термо- и трибоокислительного стабилизатора СВМПЭ при трении по стали и сплаву на основе титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве базового материала для исследований образцов был выбран СВМПЭ марки GUR 4120 фирмы Ticona® (США) и модификаторы: α -токоферол (α -Тф) – Aldrich 258024-5G, ацетат α -токоферола (Ац α -Тф) – Aldrich T3376-5G, дигидрокверцетин марки «Флавит». Образцы были получены методами прямого компрессионного прессования при температуре 190 °С.

Дигидрокверцетин – природный продукт, полученный при переработке хвойных деревьев (рис. 1).

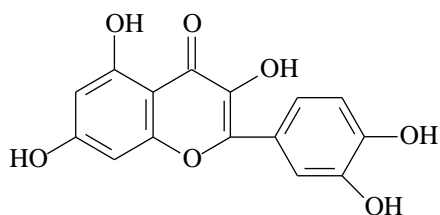


Рис. 1. Дигидрокверцетин
Fig.1. Dihydroquercetin

Наиболее ценное достоинство ДГК при введении в трибологические полимерные материалы – ингибирование развития свободно-радикальных процессов. В медицине его используют как средство широкого действия [18, 19].

ДГК стабилизирует перекисные радикалы, образующиеся при трении СВМПЭ отрывом атома водорода, от любой из пяти ОН-групп с образованием неакционноспособного феноксильного радикала.

ДГК – кристаллическое вещество лимонного цвета, растворим в ацетоне, метилом и этиловом спиртах, пропиленгликоле-1,2, этилацетате, плохо – в воде. В работе использовали дигидрокверцетин марки “Флавит”.

Трение образцов проводили на машине торцевого трения типа И-47К54. Исследуемый образец втулка $d = 22 \times 12$ мм, $h = 4$ мм. Контртело – втулка $d = 22 \times 12$ мм, $h = 12$ мм, сталь 3Х13. Измерение температуры в зоне фрикционного контакта проводили на расстоянии 1 мм от поверхности контртела с помощью термопары.

Образцы испытывали на машине трения до 5 ч при различных скоростях, постоянной нагрузке 5 кг/см^2 . Износ образца и контртела измеряли (с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ г) после каждого часа испытания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация СВМПЭ дигидрокверцетином

Модификацию порошка СВМПЭ проводили путем обработки раствором ДГК в этаноле при непрерывном перемешивании, растиранием в процессе удаления растворителя.

ДГК оказался более эффективным стабилизатором процессов термоокисления СВМПЭ, чем использованные на предыдущем этапе работы α -токоферол и α -токоферол ацетат.

Термо- и трибоокислительная стабильность СВМПЭ

Необходимость исследования высокотемпературных изменений СВМПЭ обусловлена условиями переработки. Отличительной особенностью поведения СВМПЭ при высоких температурах является низкотемпературное окисление этого полимера выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$. (рис. 2)

Переработка этого полимера происходит также при температурах близких к $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Известно, что низкотемпературные химические процессы, происходящие при температуре переработки и в условиях трения на воздухе близки, несмотря на более низкие фрикционные температуры [20]. Это потребовало обратить внимание на поведение СВМПЭ при высоких температурах переработки.

В то же время ряд статей посвящен особенностям, которые определяют своеобразие трибохимических процессов полимеров.

Результаты исследования термоокислительной стабильности СВМПЭ при введении известных стабилизаторов, α -токоферола (витамин Е), его ацетата, а также ДГК, приведены на рис. 2 а и 2 б.

Резкое изменение термостойкости СВМПЭ на воздухе, связанное с потерей массы, происходит при температуре около $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2 а). На кривых ДТА этих материалов при $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ четко просматриваются экзо-пики, а на кривых ТГА привес СВМПЭ, обусловленный низкотемпературным окислением (рис. 2 б). Изменение массы относительно незначительно (1-3%), что обусловлено, вероятно, протеканием этого процесса в поверхностной зоне.

Обращает на себя внимание различный характер термоокислительной стабилизации в зависимости от химического строения и физического состояния модификаторов.

При введении α -Тф и Ац α -Тф стабилизация выражается, в первую очередь, в снижении величины «привеса», вызванного первичными окислительными процессами в температурном интервале $220\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время как температура низкотемпературного окисления сохраняется на уровне $220 \text{ }^\circ\text{C}$ с незначительными отклонениями.

При использовании ДГК характер термоокислительной стабильности изменяется (рис. 2). Происходит значительный сдвиг пика низкотемпературного окисления СВМПЭ + ДГК на кривой ТГА с $\sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ до $255 \text{ }^\circ\text{C}$ при введении 0,05% ДГК и до $230 \text{ }^\circ\text{C}$ при введении 0,1% ДГК. Основной причиной такого развития процесса стабилизации является плавление кристаллической фазы ДГК при $220\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующее разложение, сопровождающееся потерей веса, как это видно на кривой

ТГА при ~ 250 °С. Полученная зависимость температурных превращений ДГК свидетельствует о двух характерных особенностях этого модификатора. Во-первых, сам ДГК является более активным термоокислительным стабилизатором по сравнению с α -Тф. Его стабильность сохраняется до температуры 230 °С, а в полимерной матрице при введении его в незначительном количестве сохраняет эту способность до ~ 250 °С. Во-вторых, при его введении в СВМПЭ отсутствует эффект пластификации полимера.

Масса остатка, мас. %

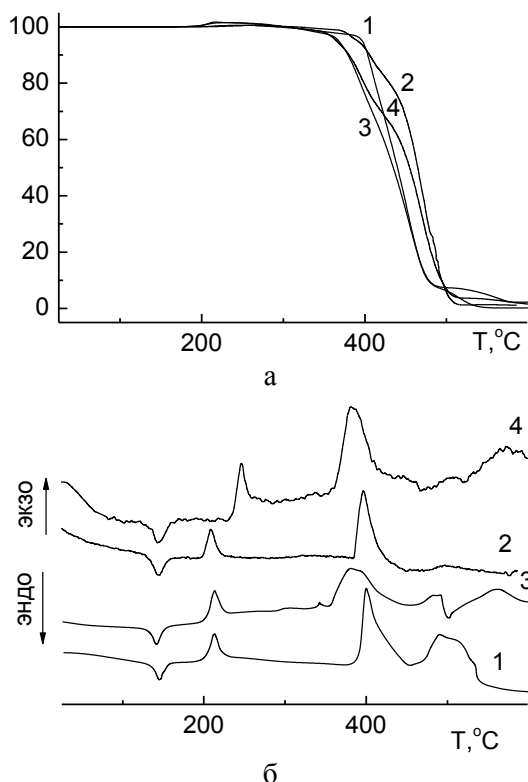


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) СВМПЭ (1) и его композитов, содержащих 0,1% α -токоферола (2), 0,1% ацетата α -токоферола (3) и 0,1% ДГК (4) при скорости нагревания 5 °С/мин на воздухе Fig. 2. The TGA (a) and DTA (б) curves of UHMWPE (1) and its composites containing 0.1% α -tocopherol (2), 0.1% α -tocopherol acetate (3) and 0.1% dihydroquercetin (4) at the heating rate of 5 °C/min in air

Влияние химического строения стабилизаторов трибоокисления на фрикционную температуру

Было проведено исследование поведения композиций при более высоких температурах, чем температура человеческого тела. Этого достигали с помощью постепенного увеличения скорости при трении – в первый час трения скорость составляла 0,3 м/с, во второй – 0,5 м/с, и в третий – 0,57 м/с.

Введение ДГК в массу СВМПЭ (рис. 3) в малой концентрации (0,05% вес.) приводит к понижению температуры фрикционного контакта в пер-

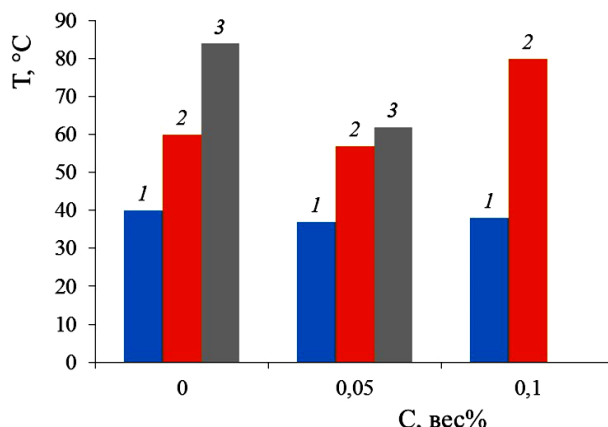


Рис. 3. Зависимость контактной температуры от содержания ДГК в СВМПЭ (P = 0,5 МПа; V = 0,3; 0,5; 0,57 м/с; 1 – 1 ч, 2 – 2 ч, 3 – 3 ч)

Fig. 3. Dependence of the contact temperature on the DHQ content in UHMWPE (P = 0.5 MPa, V = 0.3; 0.5; 0.57 m/s; 1 – 1 h, 2 – 2 h, 3 – 3 h)

вый час трения до 37 °С по сравнению с исходными образцами, где температура достигала 40 °С. Подобная картина наблюдалась и после двухчасового трения – в этой же композиции, температура не поднялась выше 57 °С. В композиции с большим содержанием модификатора (0,1%) был зафиксирован резкий рост температуры до 80 °С.

В результате проведенных сравнительных экспериментов было показано, что лучшей термофрикционной стабильностью обладают композиции, содержащие дигидрокверцетин. Они имеют более стабильное трение до температур ~ 80 °С при отсутствии на контртеле следов намазывания. У композиций, содержащих α -Тф и Ац α -Тф, при повышении температуры выше 30-40 °С активизируется процесс пластификации, что приводит к усилению адгезионного взаимодействия образца с контртелом, и, как следствие, намазыванию.

Влияние природы металла контртела (сталь 3Х13 либо сплав Ti6Al) на поведение модифицированного СВМПЭ при трении

На первом этапе исследованно влияние сплава Ti₆Al на трение и износ СВМПЭ наполненного ДГК, при пониженной скорости до 0,3 м/с.

Опыты проводились при низкой скорости скольжения с целью предотвращения резкого повышения фрикционного нагрева, т.к. коэффициент взаимного перекрытия в узле трения равен 1. Трение продолжалось в течение 1 ч, чтобы максимально уменьшить действие различных сторонних факторов, способных исказить чистоту опыта, поскольку цифры изнашивания СВМПЭ, в связи с природой полимера и поставленной задачей не должны быть значительными.

Таблица 1

Влияние модификаторов α -токоферола либо ДГК на вес трущихся образцов СВМПЭ по Ti6Al (P=0,5 МПа; V=0,3 м/с)

Table 1. Effect of the α -tocopherol and dihydroquercetin modifiers on the weight of the UHMWPE samples rubbing on Ti6Al (P = 0.5 MPa, V = 0.3 m/s)

№№ п/п	Образец	Износ обр., J·10 ⁻⁴ г.	Износ контртела, J·10 ⁻⁴ г.
1.	СВМПЭ	+3	+2
2.	СВМПЭ + 0,1% ац. α -токофер.	+2	+3
3.	СВМПЭ + 0,05% ДГК	-2	+2
4.	СВМПЭ + 0,1% ДГК	-3	-4

Анализируя результаты эксперимента по композициям, модифицированным ацетатом α -токоферола, можно видеть, что введение слабоэффективного термоокислительного модификатора приводит в процессе трения по Ti6Al к увеличению веса как полимерного образца, так и контртела. Это свидетельствует, что в отличие от термоокисления, при фрикционном взаимодействии деструкционные процессы протекают при значительно более низких температурах. Они сопровождаются возникновением свободных радикалов и активными трибоокислительными превращениями, приводящими к увеличению веса.

Композиции модифицированные ДГК (табл. 1) при трении показали высокую эффективность и сдвиг пика низкотемпературного окисления на 30-50 °С. Это совпадает с их поведением и в условиях термоокисления.

В условиях трения введение высокоэффективного биостабилизатора термоокисления – ДГК приводит к подавлению процессов увеличения веса. Поверхность образцов после 1 ч трения характеризовалась понижением веса, как обычно это происходит на первом этапе трения у всех самосмазывающихся полимеров. Это, вероятно, связано с тем, что природа наблюдаемых трибо- и термоокислительных изменений веса полимера близки. Она связана с образованием при термо-, либо трибо- воздействии свободных радикалов и развитием процессов окисления, образование новой (вторичной) поверхности и продуктов износа. При термовоздействии, как было показано выше, результат более однозначен, он фиксируется в виде привеса образца в температурном интервале 200-250 °С. В случае трибовоздействия процесс более сложен, т.к. он происходит в так называемом «3-ем теле», включающем полимерный образец, металлическое контртело и продукты износа при сдвиговом механическом воздействии.

При трении при введении ДГК, изнашивается и образец, и контртело. Это не означает, что не происходит модификации контртела. Визуально под микроскопом видно, что поверхность металла претерпевает изменения, на ней проходит формирование модифицированной пленки за счет «перенесенных» активных частиц полимера. Вероятно, в этом случае на трущихся поверхностях происходят конкурентные процессы, такие как ингибирование радикальных процессов с образованием «вторичных» структур и, одновременно, незначительный износ неровностей металлической поверхности и перехода полимера в продукты износа [2].

Полученные результаты свидетельствуют, что активность стабилизаторов используемых в качестве ингибиторов свободно-радикальных процессов влияет и на их поведение при стабилизации трибоокисления, что отражается на изменении веса трущихся образцов.

Это позволяет сделать вывод, что термоокислительная стабильность является одним из основных факторов, влияющих на поведение СВМПЭ в процессе трибовоздействия. Помимо этого, при трении полимеров следует учитывать влияние материала контртела.

Оптимизация при выборе материала контртела представляет важную задачу при проведении трения материала медицинского направления.

Было проведено исследование трения выбранных композиций по стали 3X13 и сплаву Ti6Al, используемого в медицине и, в ряде случаев, в эндопротезах искусственных суставов. Трибологические показатели оценивали по коэффициенту трения, износу и характеру повышения температуры в процессе испытания.

Наряду с исходным полимером, были исследованы композиции СВМПЭ с введенным дигидрокверцетином в количестве 0,05 вес%. Полученные результаты приведены в табл. 2.

При трении СВМПЭ и модифицированного введением ДГК, лучшие результаты получены в случае использования стального контртела. В обоих случаях коэффициент трения исходного и модифицированного образцов составляет ~ 0,1.

Использование в качестве контртела сплава Ti6Al приводит к повышению коэффициента трения у СВМПЭ 0,2f, а у модифицированного ДГК до значения (0,25 – 0,3)f. Изменяется и амплитуда колебания полученной зависимости. При трении по стали амплитуда колебания коэффициента трения составляет ~ 0,025f, в то время как при использовании сплава Ti6Al она достигает (0,05 – 0,1)f. Это свидетельствует об ак-

тивном взаимодействии полимерных образцов с контртелом. Это приводит (табл. 2) к образованию на поверхности «черного следа» по направлению трения, что может свидетельствовать об активных окислительных процессах. Одновременно изменяется износ образца и контртела. В отсутствие ДГК в обоих случаях использование стали 3Х13 и Ti6Al в течение первого часа трения приводит к активному процессу окисления.

Таблица 2

Влияние металла контртела на износ композиций СВМПЭ (P=0,5 МПа; V=0,3 м/с)

Table 2. Influence of the counterbody metal on the wear of the UHMWPE compositions (P = 0.5 MPa, V = 0.3 m/s)

Образец	Износ образца (г)/1 ч	Износ к/тела (г) /1 ч	T, °C 1 ч	Примечание
СВМПЭ (исх)	+0,0002	+0,0001 СТАЛЬ 3Х13	20-35	Черн. след (окисление)
СВМПЭ + 0,05% ДГК	-0,0002	+0,0001 СТАЛЬ 3Х13	20-35	Черн. следа нет, «стабилизированное трение»
СВМПЭ (исх)	+0,0003	+0,0002 Ti6Al	20-36	Черн. след (окисление)
СВМПЭ + 0,05% ДГК	-0,0002	+0,0002 Ti6Al	20-36	Черн. следа нет, «стабилизированное трение»

В результате, при трении СВМПЭ по стали происходит привес полимерного образца и, одновременно, перенос трибоокисленных продуктов на контртело. В результате этих процессов, помимо привеса контртела, на его поверхности образуется так называемый «черный след» (рис. 4).

При использовании в качестве контртела сплава Ti6Al процесс трибоокисления интенсифицируется: привес на полимерном образце и контртеле возрастает, «черный след» увеличивается в размерах. Повышенная активность Ti6Al имеет, вероятно, многие причины, одна из которых наличие в поверхностном нанослое высоко активных ионов Ti³⁺ [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Адериха В.Н. Исследование поверхностных слоев при трении наполненной полимерной системы на основе полифенилхиноксалинов. *Трение и износ*. 1983. Т. 4. №1. С. 221-225.
2. Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С., Соловьева В.А., Афоничева О.В., Буяев Д.И., Тихонов Н.Н. Природа первичных актов фрикционного взаимодействия СВМПЭ с поверхностью стали. *Трение и износ*. 2013. Т. 34. №2. С. 154-163.
3. Погосян А.К., Оганесян К.В., Исаджаниян А.Р. Фрикционный перенос и самосмазывание полимеров. *Трение и износ*. 2010. Т. 31. №1. С. 109-119.

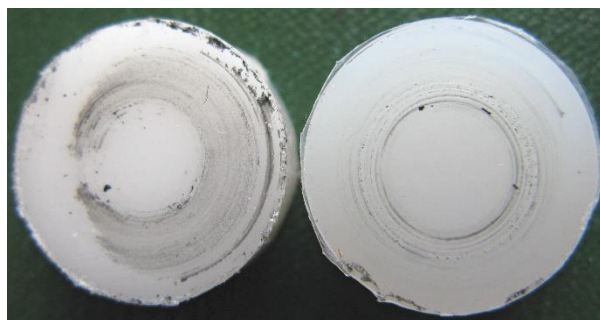


Рис. 4. Фотографии поверхности образцов (после трения)
Fig. 4. The photo of the sample surfaces (after friction)

Использование СВМПЭ модифицированного ДГК приводит к резкому изменению характера износа: наблюдается как и в большинстве случаев использования полимерных самосмазывающихся образцов износ полимерного образца и повышение веса металлического контртела. В результате трения на поверхности отсутствует «черный след», что является одним из доказательств проведенной с помощью ДГК активной трибостабилизации полимера.

ВЫВОДЫ

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

Полученные результаты свидетельствуют, что наряду с влиянием на термоокислительные процессы, вводимые стабилизаторы улучшают антифрикционные показатели, особенно при повышении фрикционного нагрева узла трения. Композиции модифицированные дигидрокверцетином показали высокую эффективность и сдвиг пика низкотемпературного окисления СВМПЭ на 30-50 °C.

В условиях трения введение высокоэффективного биостабилизатора термоокисления дигидрокверцетина приводит к подавлению процессов увеличения веса.

REFERENCES

1. Korshak V.V., Gribova I.A., Krasnov A.P., Aderikha V.N. Investigation of surface layers of a polyphenylquinoxaline-based polymer system during friction. *Trenie Iznos*. 1983. V. 4. N 1. P. 221-225 (in Russian).
2. Krasnov A.P., Naumkin A.V., Yudin A.S., Solov'eva V.A., Afonicheva O.V., Buyaev D.I., Tikhonov N.N. Nature of initial acts of friction of ultrahigh molecular weight polyethylene with steel surface. *J. Friction Wear*. 2013. V. 34. N 2. P. 120-128. DOI: 10.3103/S1068366613020074.
3. Pogosyan A.K., Hovhannisyann K.V., Isadzhanian A.R. Friction transfer and self-lubrication of polymers. *J. Friction Wear*. 2010. V. 31. N 1. P. 81-88. DOI: 10.3103/S1068366610010083.

4. **Charnley J., Cupic. Z.** The nine and ten year results of the low-friction arthroplasty of the hip. *Clin. Orthop.* 1973. N 95. P. 9-25.
5. **Premnath V., Harris W.H., Jasty M., Merrill E.W.** Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: An analysis of the oxidation problem. *Biomaterials.* 1996. N 17. P. 1741.
6. **Williams P., Yamamoto K., Oonishi H., Clarke I.** Highly cross-linked polyethylenes in hip replacements: improved wear performance or paradox? *Tribol. Transact.* 2007 N 50. 2. P. 277-290.
7. **Lerf R., Zurbrügg D., Delfosse D.** Use of vitamin E to protect cross-linked UHMWPE from oxidation. *Biomaterials.* 2010. V. 31. N 13. P. 3643-3648. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.01.076.
8. **The Science of Flavoids.** Ed. by E. Grotewold. New-York: Springer Science. 2006. P. 71-97.
9. **Grupp T. M., Holderied M., Mulliez M. A., Streller R., Jäger M., Blömer W., Utzschneider S.** Biotribology of a vitamin E stabilised polyethylene for hip arthroplasty - influence of artificial ageing and third-body particles on wear. *Acta Biomat.* 2014. N 3. P. 10.
10. **Mehmood M.S., Walters B.M., Yasin T., Ahmad M., Jahan M.S., Mishra S.R., Ikram M.** Correlation of residual radical's with three phase morphology of UHMWPE: Analysis for the dependence on heat involved during vitamin E diffusion. *Eur. Polymer J.* 2014. N 53. P. 13-21. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.013.
11. **Shen J., Costa L., Xu Y., Cong Y., Cheng Y., Liu X., Fu J.** Stabilization of highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylene with natural polyphenols. *Polym. Degrad. Stability.* 2014. V. 105. P. 197-205. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.018.
12. **Краснов А.П., Адериха В.Н., Тихонов Н.Н., Наумкин А.В.** О систематизации нанонаполнителей полимерных компози- тов. *Трение и износ.* 2010. Т. 31. № 1. С. 93-108.
13. **Takahashi Y., Yamamoto K., Shishido T., Masaoka T., Tateiwa T., Puppulin L., Pezzotti G.** Strain-induced microstructural rearrangement in ultra-high molecular weight polyethylene for hip joints: A comparison between conventional and vitamin E-infused highly-crosslinked liners. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2014. N31. p. 31-44. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.12.009.
14. **Oral E., Greenbaum E.S., Malhi A.S., Harris W.H., Muratoglu O.K.** Characterization of blends of alpha-tocopherol and UHMWPE. *Biomaterials.* 2005. N 26. P. 6657.
15. **Oral E., Wannomae K.K., Rowell S.L., Muratoglu O.K.** Migration stability of alpha-tocopherol in irradiated UHMWPE. *Bio- materials.* 2006. N 27. P. 2434.
16. **Reno` F., Cannas M.** UHMWPE and vitamin E bioactivity: an emerging perspective. *Biomaterials.* 2006. N 27. P. 3039.
17. **Краснов А.П., Тихонов Н.Н., Юдин А.С., Афоничева О.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Бuzин М.И., Булгаков В.Г., Гаврюшенко Н.С., Саид-Галиев Э.Е., Николаев А.Ю., Хохлов А.Р.** Трибохимическое поведение СВМПЭ и его нанопористого аналога, модифицированных α -токоферолом. *Трен. и смаз. в машинах и мех-мах.* 2012. № 4. С. 31-37.
18. **Кугач В.В., Никульшина Н.И., Ищенко В.И.** Лекар- ственные формы флавоноидов. *Хим.-фарм. журн.* 1988. Т. 22. С. 1018-1025.
19. **Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.** Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.* 1997. V. 2. P. 152-159.
20. **Горошков М.В., Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Благодатских И.В., Наумкин А.В., Салазкин С.Н., Крас- нов А.П.** Влияние молекулярной массы полиариленэфирке- тонов на трибологические свойства. *Трение и износ.* 2018. Т. 39. № 2. С. 149-156.
4. **Charnley J., Cupic. Z.** The nine and ten year results of the low-friction arthroplasty of the hip. *Clin. Orthop.* 1973. N 95. P. 9-25.
5. **Premnath V., Harris W.H., Jasty M., Merrill E.W.** Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: An analysis of the oxidation problem. *Biomaterials.* 1996. N 17. P. 1741.
6. **Williams P., Yamamoto K., Oonishi H., Clarke I.** Highly cross-linked polyethylenes in hip replacements: improved wear performance or paradox? *Tribol. Transact.* 2007 N 50. 2. P. 277-290
7. **Lerf R., Zurbrügg D., Delfosse D.** Use of vitamin E to protect cross-linked UHMWPE from oxidation. *Biomaterials.* 2010. V. 31. N 13. P. 3643-3648. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.01.076.
8. **The Science of Flavoids.** Ed. by E. Grotewold. New-York: Springer Science. 2006. P. 71-97.
9. **Grupp T. M., Holderied M., Mulliez M. A., Streller R., Jäger M., Blömer W., Utzschneider S.** Biotribology of a vitamin E stabi- lised polyethylene for hip arthroplasty - influence of artificial ageing and third-body particles on wear. *Acta Biomat.* 2014. N 3. P. 10.
10. **Mehmood M.S., Walters B.M., Yasin T., Ahmad M., Jahan M.S., Mishra S.R., Ikram M.** Correlation of residual radical's with three phase morphology of UHMWPE: Analysis for the dependence on heat involved during vitamin E diffusion. *Eur. Polymer J.* 2014. N 53. P. 13-21. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.013.
11. **Shen J., Costa L., Xu Y., Cong Y., Cheng Y., Liu X., Fu J.** Stabi- lization of highly crosslinked ultra high molecular weight polyeth- ylene with natural polyphenols. *Polym. Degrad. Stability.* 2014. V. 105. P. 197-205. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.018.
12. **Krasnov A.P., Aderikha V. N., Tikhonov N. N., Naumkin A.V.** On systematization of nanofillers of polymer compo- sites. *Friction and wear.* 2010. V. 31. N 1. P. 93-108.
13. **Afonicheva O.V., Mit' V.A., Vasil'kov A.Y., Said-Galiev E.E., Naumkin A.V., Nikolaev A.Y., Aderikha V.N., Tikhonov N.N.** Categorization system of nanofillers to polymer composites. *J. Friction Wear.* 2010. V. 31. N 1. P. 68-80. DOI: 10.3103/S1068366610010071.
14. **Takahashi Y., Yamamoto K., Shishido T., Masaoka T., Tateiwa T., Puppulin L., Pezzotti G.** Strain-induced microstructural rearrangement in ultra-high molecular weight polyethylene for hip joints: A comparison between conventional and vitamin E-infused highly-crosslinked liners. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2014. N31. p. 31-44. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.12.009.
15. **Oral E., Greenbaum E.S., Malhi A.S., Harris W.H., Mu- ratoglu O.K.** Characterization of blends of alpha-tocopherol and UHMWPE. *Biomaterials.* 2005. N 26. P. 6657.
16. **Oral E., Wannomae K.K., Rowell S.L., Muratoglu O.K.** Mi- gration stability of alpha-tocopherol in irradiated UHMWPE. *Bio- materials.* 2006. N 27. P. 2434.
17. **Reno` F., Cannas M.** UHMWPE and vitamin E bioactivity: an emerging perspective. *Biomaterials.* 2006. N 27. P. 3039.
18. **Krasnov A.P., Tikhonov N.N., Yudin A.S., Afonicheva O.V., Naumkin A.V., Volkov I.O., Buzin M.I., Bulgakov V.G., Gavryushenko N.S., Said-Galiev E.E., Nikolaev A.Y., Khokhlov A.R.** Tribochemical behavior of ultrahigh-molecular polyethylene and its nanoporous analogue modified by α -tocopherol. *Treniye Smazka Mashinakh Mekh.* 2012. N 4. P. 31-37 (in Russian).
19. **Kugach B.B., Nikul'shina N.I., Ishchenko V.I.** Dosage forms of flavonoids. *Khim. Farm. Zhurn.* 1988. V. 22. P. 1018-1025 (in Russian).
20. **Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.** Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.* 1997. V. 2. P. 152-159.
21. **Goroshkov M.V., Shaposhnikova V.V., Askadsky A.A., Blagodatskikh I.V., Naumkin A.V., Salazkin S.N., Krasnov A.P.** Effect of the molecular weight of polyarylene ether ketones on the tribological properties. *J. Friction Wear.* 2018. V. 39. N 2. P. 114-120. DOI: 10.3103/S1068366618020058.

Поступила в редакцию (Received) 18.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 19.02.2019