Закономерности изменения комплекса физико-механических, трибологических и биологических свойств биосовместимого материала на основе полиэфирэфиркетона от содержания гексагонального нитрида бора

Regularities of changes in the complex of physicomechanical, tribological and biological properties of a biocompatible material based on polyetheretherketone from the content of hexagonal boron nitride

А.Б. КАРАБАНОВА², О.Е. ПЕКСИМОВ¹, Т.И. АНДРЕЕВА¹, Т.Н. ПРУДСКОВА¹, А.Н. ШЕВЕЙКО², Д.В. ШТАНСКИЙ², Ф.С. СЕНАТОВ², В.А. БАЛАБАНОВА¹, В.М. ГУРЕНЬКОВ¹, А.Р. ИЛАСОВ²

A.B. KARABANOVA², O.E. PEKSIMOV¹, T.I. ANDREEVA¹, T.N. PRUDSKOVA¹, A.N. SHEVEYKO², D.V. SHTANSKY², F.S. SENATOV², V.A. BALABANOVA¹, V.M. GURENKOV¹, A.R. ILYASOV²

¹ Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», Москва, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

¹ Joint-Stock Company "Institute of Plastics named after G. S. Petrov", Moscow, Russia

² National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

anna_karabanova_97@mail.ru

Данная работа посвящена разработке биосовместимого полимер-композиционного материала на основе полиэфирэфиркетона (ПЕЕК) с добавлением армирующей фазы – гексагонального нитрида бора (h-BN). Данный композит рассматривается как перспективный материал для применения в медицине, например, для изготовления компонентов эндопротеза тазобедренного сустава (ЭТБС) или пластин для фиксации переломов.

В работе рассмотрены свойства исходных компонентов разрабатываемого материала, изучены данные о биосовместимости материалов на основе ПЕЕК и об их применении в медицине, в частности, в ортопедии. По экспериментальным данным изучено влияние различной концентрации h-BN на свойства композита. В ходе работы были исследованы морфология и размер частиц исходных материалов, а также поверхность полученных образцов после испытаний, получены и проанализированы зависимости деформационно-прочностных, трибологических и биологических характеристик от состава композита. Приведен краткий анализ полученных результатов, а также предложены перспективные направления применения разработанного материала в ортопедии.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, гексагональный нитрид бора, механические испытания, трибология, эндопротезирование, цитотоксичность, биосовместимость

This work is devoted to the development of a biocompatible polymer-composite material based on polyetheretherketone (PEEK) with the addition of a reinforcing phase - hexagonal boron nitride (h-BN). This composite is considered as a promising material for use in medicine, for example, for the manufacture of components of a hip joint endoprosthesis or plates for fixing fractures.

The paper considers the properties of the initial components of the material under development, studies the data on the biocompatibility of materials based on PEEK and their application in medicine, in particular, in orthopedics. Experimental data were used to study the effect of different concentrations of h-BN on the properties of the composite. In the course of the work, the morphology and size of the particles of the starting materials, as well as the surface of the obtained samples after testing, were investigated, the dependences of the deformation-strength, tribological and biological characteristics on the composition of the composite were obtained and analyzed. A brief analysis of the results obtained is presented, as well as promising directions for the application of the developed material in orthopedics are proposed.

Keywords: polyetheretherketone, hexagonal boron nitride, mechanical tests, tribology, endoprosthetics, cytotoxicity, biocompatibility

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-15-20

Одним из наиболее перспективных полимеров, применяемых в настоящее время в медицине, является полиэфирэфиркетон (ПЕЕК). Это биосовместимый и инертный материал, используемый для изготовления широкого спектра медицинских изделий, среди которых ортопедические (эндопротезы суставов, дентальные имплантаты), позвоночные имплантаты, пластины для фиксации переломов и другие.

Биосовместимость полимера ПЕЕК была впервые подтверждена три десятилетия назад [1]. Значения модуля упругости, прочност-

ные и трибологические характеристики полиэфирэфиркетон способствуют их широкому применению в производстве композитов, армированных угле- и стекловолокном или модифицированных различными функциональными добавками [2]. В качестве функциональных добавок используют нано- и микропорошки гексагонального нитрида бора (h-BN), дисульфида молибдена (MoS₂), технического углерода (C) и политетрафторэтилена (PTFE).

К концу 1990-х годов ПЕЕК стал одним из основных термопластов, применяемых для замены металлических компонентов

имплантатов, особенно в ортопедии [3, 4] и травматологии [5, 6]. В 1998 г. РЕЕК был коммерчески предложен в качестве биоматериала для имплантатов (Invibio, Ltd, Великобритания) [7]. Многочисленные исследования подтверждают успешную клиническую эффективность применения РЕЕК [8, 9, 10, 11, 12]. Исследования материалов на основе РЕЕК также сосредоточены на изучении совместимости полимера с биоактивными добавками, например, гидроксиапатитом в качестве наполнителя или поверхностного покрытия [13, 14]. Разработка новых биосовместимых полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из самых востребованных направлений в области современного биоматериаловедения [15].

На сегодняшний день существует небольшое количество работ, описывающих свойства композитов РЕЕК/h-BN [16, 17]. Однако стоит учесть, что изменение свойств композита сильно зависит от структуры исходных компонентов, размера частиц, уровня кристалличности и других параметров.

Целью данной работы является изготовление образцов композита РЕЕК с добавлением h-BN и проведение комплекса исследований полученных образцов, включая изучение структуры и морфологии образцов (сканирующая электронная микроскопия – СЭМ), проведение испытаний по определению механических (испытания на растяжение, сжатие, изгиб и удар) и трибологических свойств, а также исследование биологических свойств композитов РЕЕК/h-BN *in vitro*.

Объекты и методы исследований

В работе были исследованы деформационно-прочностные, трибологические и биологические свойства композиций на основе РЕЕК (АО «Институт Пластмасс», марка ПЭЭК – 50П, Россия) с добавлением h-BN (ТОО «Плазматерм», марка НР, Россия) в сравнении с исходным РЕЕК. Исследуемые в работе материалы:

- исходный РЕЕК (ПЭЭК – 50П);
- композиции РЕЕК/h-BN: 1% масс. h-BN (РЕЕК/h-BN_1%); 3% масс. h-BN (РЕЕК/h-BN_3%); 5% масс. h-BN (РЕЕК/h-BN_5%).

Композиции на основе РЕЕК с различным содержанием h-BN получали на комплектной линии на базе двухшнекового экструдера (Labtech Engineering Co., Ltd, Таиланд) в АО «Институт Пластмасс».

Стандартные образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением на литьевой машине Elektron-Evo 75 (Milacron LLC).

Испытания в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью подвижного зажима проведены по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) на универсальной испытательной машине Z020 (Zwick/Roell, Германия).

Модуль упругости (E) рассчитывали методом регрессии на участке кривой «напряжение – относительная деформация» от 0,05% до 0,25% относительной деформации с использованием компьютерного программного обеспечения TestXpert (Zwick/Roell, Германия).

Испытания материалов при статическом изгибе проводились по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) на универсальной испытательной машине Z020 (Zwick/Roell, Германия) с датчиком силы на 20 кН.

Испытания в режиме сжатия образцов проводили по ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) на универсальной испытательной машине Z100 (Zwick/Roell, Германия) с использованием датчика силы на 100 кН.

Расчет деформационно-прочностных показателей при растяжении, сжатии и изгибе производили с использованием компьютерного программного обеспечения TestXpert (Zwick/Roell, Германия).

Испытания по определению ударной вязкости материалов по Изоду с надрезом типа А проводили по ГОСТ 19109-2017 (ISO 180/A) на маятниковом копре HIT 50P (Zwick/Roell, Германия). Запас энергии маятника при испытании составлял 2,75 Дж.

Для определения структурных особенностей полученные образцы полимерных композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Определяли структуру композитов, распределение частиц h-BN в объеме полимера, размеры частиц. Для исследования применялся сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией Jeol 7600F (Jeol Ltd., Япония).

В ходе работы было проведено две серии трибологических испытаний образцов: на воздухе и в жидкости, имитирующей физиологическую среду организма – simulated body fluid (SBF). Иссле-

дования проводились по методике Ball-on-Disc в соответствии со стандартом ASTM G99-17 [18] на оборудовании High Temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний в жидкости трибومتر был оснащен ячейкой, изготовленной из капролона и политетрафторэтилена. Параметры испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные параметры трибологических испытаний.

Параметр	Значение
Дистанция	1000 м
Радиус дорожек	4 мм – на воздухе, 8 мм – в SBF
Линейная скорость	10 см/с
Нагрузка	10 Н
Температура	37°C
Контртело	шар Al_2O_3 , диаметр – 6 мм

Для испытания на износ "ball-on-disk" требуются два образца. Контртело, штифт с закругленным концом, расположен перпендикулярно образцу, обычно плоскому круглому диску. В качестве контртела часто используется жестко удерживаемый шар. На рис. 1 представлена схема системы испытаний "ball-on-disk".

Рис. 1. Схема системы испытаний на износ "ball-on-disk". F – нормальная сила на контртеле, d – диаметр шарика, D – диаметр диска, R – радиус дорожки износа, W – скорость вращения диска.

После проведения трибологических испытаний профили дорожек износа были исследованы с помощью оптического профилометра WYKO NT1100, структура и размер продуктов износа были изучены методом СЭМ на электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Япония).

Была проведена серия испытаний экспериментальных образцов по определению коэффициента трения на приборе для определения коэффициента трения пластмасс типа МИ-2 по ГОСТ 11629-2017 и на абразивный износ по ГОСТ 11012-2017.

Для проведения тестов на цитотоксичность были использованы мезенхимальные стволовые клетки (MMSC) 4 пассажа, выделенные из жировой ткани крысы, а также фибробласты мышцы SC1, приобретённые в банке ATCC. Клетки культивировались в среде DMEM/F12 (минимально необходимая среда Дульбеко) с добавлением 10% FBS (фетальная бычья сыворотка) и 1% L глутамина при температуре 37°C и концентрации CO_2 5%.

Исследование биосовместимости и биоактивности: перед испытаниями образцы исходного РЕЕК и РЕЕК/h-BN были простерилизованы в 96% этиловом спирте в течение 7 дней. Затем в течение 24 часов они были выдержаны в растворе фосфатного буферного раствора (PBS) для избавления от остатков этилового спирта. Далее образцы помещались в лунки 48-луночного планшета.

Клетки высаживали по 50 тысяч на лунку непосредственно на исследуемые образцы. Их количество определялось на автоматическом счётчике EVE (NanoEnTec Inc., Южная Корея). Добавление красителя MTS (CellTiter 96 AQueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega)) было произведено через 48 часов инкубации клеток с образцами, после чего были произведены отбор среды из лунок и последующее измерение её оптической плотности на длине волны 490 нм. Полученные значения для лунок, в которых клетки инкубировались с образцами, сравнивали с оптической плотностью контрольных лунок. Измерения были выполнены два раза с использованием трёх повторов.

Суть метода MTS-теста заключается в том, что добавленный в лунку краситель (3-(4,5 диметилтиазол 2 ил) 5 (3 карбоксиметоксифенил) 2 (4 сульфонил) 2Н тетразолиум) перерабатывается клетками в формазановый продукт. Краситель и продукт имеют различную степень поглощения излучения с длиной волны 490 нм, поэтому, снимая показания на спектрофотометре, можно определить

долно выживших клеток, как отношение коэффициентов поглощения образца к контролю ($A_{обр}/A_{контр}$ 100%).

Выживаемость клеток с растворами, содержащими продукты износа образцов, также определялась методом MTS-теста. Было использовано два вида растворов: SBF и клеточная среда DMEM/F12. Клетки MMSC и SC1 высаживались в 96-луночные планшеты в количестве 15 тысяч/луночка. Через 24 часа половина клеточной среды лунок была заменена на раствор с продуктами износа. Ещё через 48 часов было произведено добавление красителя MTS.

Данные были проанализированы с использованием теста множественного сравнения Даннета со статистической значимостью $P < 0,05$ в GraphPad Prism 5.

Результаты испытаний

На рис. 2 представлены СЭМ изображения использованных для получения композиций порошков PEEK и h-BN. Видно, что частицы порошка PEEK сферической формы размером 50–100 мкм, а h-BN представляют собой микропластины, размер которых составляет в среднем 10 мкм.

Рис. 2. СЭМ изображения порошков PEEK и h-BN. А – h-BN, ТОО «Плазмотерм»; Б – PEEK, АО «Институт Пластмасс».

В таблице 2 представлены результаты исследования деформационно-прочностных характеристик.

Установлено, что добавление 1% масс. h-BN в PEEK способствовало увеличению модуля упругости при растяжении в пределах 4%, что существенно выше стандартного отклонения, в то время как значения прочности и относительного удлинения при разрыве находятся в пределах точности определения. Значительные изменения наблюдались при добавлении 3% и 5% масс. h-BN. Значения модуля упругости при растяжении образцов PEEK/h-BN_3% и PEEK/h-BN_5% увеличились на 11% и 19%, соответственно, при увеличении на 10–15% прочности при разрыве. Рост показателя прочности при разрыве можно объяснить повышением деформируемости указанных композиций относительно исходного PEEK. Величина относительного удлинения при разрыве композиций по сравнению с данным показателем исходного PEEK увеличивается почти в 1,5 раза. Объяснение подобного эффекта требует дальнейшего исследования. Следует обратить внимание на то, что в большинстве случаев для полимер-композиционных материалов с наполнителями в виде микронных порошков наблюдается уменьшение указанного показателя [19, 20]. По видимому, использованная при создании композиций функциональная добавка h-BN проявляет себя как модифицирующая.

Как и в случае с испытанием на растяжение, при изгибе прослеживается тенденция роста значений модуля упругости с увеличением содержания h-BN в PEEK: показатель модуля упругости PEEK/h-BN_3% и PEEK/h-BN_5% увеличился на 11% и 18%. Увеличение значений модуля упругости при растяжении и изгибе композитов на основе PEEK с добавкой h-BN можно объяснить введением в PEEK высокомодульного h-BN, величина модуля упругости которого на порядок выше, чем у PEEK [21].

Таблица 2. Деформационно-прочностные характеристики образцов.

Наименование показателя	Исходный PEEK	PEEK/h-BN_1%	PEEK/h-BN_3%	PEEK/h-BN_5%
Деформационно-прочностные характеристики при растяжении				
Модуль упругости при растяжении, МПа	3908 ± 55	4053 ± 44	4338 ± 22	4642 ± 74
Прочность при разрыве, МПа	84,8 ± 3,7	80,4 ± 0,9	94,9 ± 5,8	98,0 ± 0,8
Деформационно-прочностные характеристики при изгибе				
Модуль упругости при изгибе, МПа	4031 ± 52	4089 ± 52	4471 ± 79	4744 ± 24
Деформационно-прочностные характеристики при сжатии				
Напряжение при сжатии при установленной относительной деформации 10%, МПа	134 ± 1,0	134 ± 1,6	127 ± 1,9	126 ± 1,9

Параметром, характеризующим поведение исследуемых полимерных материалов при сжатии, был выбран показатель напряжения при сжатии при установленной относительной деформации 10%. Значения показателя напряжения при сжатии при установленной относительной деформации 10% незначительно уменьшаются (в пределах 5–6%) с увеличением содержания h-BN. Изменения наблюдаются с 3% h-BN в PEEK. Следует отметить, что значения относительной деформации при сжатии при разрушении PEEK и PEEK/h-BN высокие (более 70%, 60% соответственно), образцы деформируются, проявляя упругие, упруго-вязкие и пластические деформации.

СЭМ изображения сколов образцов после испытания на растяжение показаны на рис. 3. Поверхности поперечных сечений образцов композиционных материалов существенно более неоднородные и шероховатые, чем у исходного PEEK. На изображениях поверхностей поперечных сечений композитов PEEK/h-BN в месте разрыва отчетливо видны включения микронных частиц. На рис. 3Г видно, что, в целом, частицы h-BN ориентированы в направлении приложения нагрузки.

Рис. 3. СЭМ изображения области разрушения при растяжении в поперечном сечении образцов.

Добавление 1% масс. h-BN в PEEK позволило увеличить значение ударной вязкости по Изоду по сравнению с исходным PEEK примерно на 28% при сохранении показателя для композиций с содержанием 3 и 5% масс. h-BN, таблица 3. Образцы с надрезом при определении ударной вязкости по Изоду характеризуются разрушением типа С – «полное разрушение – разрушение, при котором образец разделяется на две или несколько частей».

На рис. 4 представлены результаты измерения коэффициента трения образцов в двух режимах: на воздухе и в среде, имитирующей жидкость человеческого тела (SBF). Оба испытания проводились при температуре 37°C, приближенной к температуре человеческого тела.

При испытании на воздухе коэффициент трения композитов PEEK/h-BN выше, чем у исходного PEEK. В данном случае, по-видимому, h-BN выступил в роли абразива, тем самым, увеличив трение между образцом и контртелом. При добавлении среды SBF наблюдался обратный эффект, и с увеличением содержания h-BN в матрице PEEK от 1% до 5% масс. коэффициент трения снижался. Можно предположить, что h-BN взаимодействует с SBF, образуя трибослой между поверхностью образца и контртелом, который способствует снижению трения между двумя поверхностями.

Рис. 4. Коэффициент трения в испытаниях "ball-on-disk" на воздухе и в среде SBF.

Таблица 3. Результаты определения ударной вязкости по Изоду.

Наименование образца	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²
Исходный PEEK	4,3 ± 0,7
PEEK/h-BN_1%	5,5 ± 0,3
PEEK/h-BN_3%	5,4 ± 0,2
PEEK/h-BN_5%	5,3 ± 0,2

На основании результатов расчёта скорости износа образцов, таблица 4, установлено, что добавление h-BN в композит на основе PEEK не снизило скорость износа, а в случаях композитов PEEK/h-BN_1% и PEEK/h-BN_3% даже повысило данный показатель в сравнении с исходным PEEK. Такая тенденция наблюдается и при испытании на воздухе, и при добавлении среды SBF. Композит PEEK/h-BN_5% не показал улучшенных противозносных

характеристик при добавлении SBF, несмотря на снижение коэффициента трения.

Таблица 4. Трибологические характеристики образцов.

Наименование образца	Потеря объема, мм ³		Скорость износа, 10 ⁻⁶ мм ³ /Н·м	
	Воздух	SBF	Воздух	SBF
PEEK	0,117	0,050	11,7	5,01
PEEK/h-BN_1%	0,171	0,091	17,1	9,12
PEEK/h-BN_3%	0,241	0,082	24,1	8,16
PEEK/h-BN_5%	0,155	0,058	15,5	5,81

После проведенных трибологических испытаний дорожки износа были изучены с помощью оптического профилометра. 3D-изображения и профили дорожек износа, испытанных на воздухе и в SBF, показаны на рисунках 5–8.

Рис. 5. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK, PEEK/h-BN_1% после испытаний на воздухе.

Рис. 6. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK/h-BN_3%, PEEK/h-BN_5% после испытаний на воздухе.

Рис. 7. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK, PEEK/h-BN_1% после испытаний в SBF.

Рис. 8. 3D-изображения и профили дорожек износа на образцах PEEK/h-BN_3%, PEEK/h-BN_5% после испытаний в SBF.

По результатам определения коэффициента трения по ГОСТ 11629-2017, таблица 5, видно, что добавление h-BN в PEEK приводит к повышению коэффициента трения при испытаниях на воздухе с использованием контртела в виде стального диска. Такая же зависимость коэффициента трения от содержания h-BN наблюдалась при испытаниях по методике "ball-on-disk", проведенных на воздухе.

Таблица 5. Результаты определения коэффициента трения, ГОСТ 11629-2017.

Наименование показателя	PEEK	PEEK/h-BN_1%	PEEK/h-BN_3%	PEEK/h-BN_5%
Коэффициент трения	$0,40 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,00$	$0,46 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$

Показатель истирания по ГОСТ 11012-2017, таблица 6, также увеличивается с ростом содержания массовой доли h-BN в матрице PEEK. Полученные данные подтверждаются предыдущими результатами по скорости износа материала, которые также свидетельствовали о том, что добавление h-BN не способствует улучшению параметров износостойкости композита.

Таблица 6. Результаты определения показателя истирания пластмассы, ГОСТ 11012-2017.

Наименование показателя	PEEK	PEEK/h-BN_1%	PEEK/h-BN_3%	PEEK/h-BN_5%
Плотность, г/см ³	1,306	1,299	1,320	1,326
Показатель истирания, мм ³ /м	$3,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$

Рис. 9. Выживаемость клеток MMSC и SC1. А – MMSC; Б – SC1 в присутствии образцов в течение 48 часов.

Рис. 10. Выживаемость клеток в присутствии продуктов износа образцов в течение 48 часов в различных средах.

По данным проведенного МТС-теста, результаты которого представлены на рис. 9, образцы не проявили цитотоксических свойств на временной точке 48 часов на ММС и SC1 клетках. Лишь образец, содержащий 5% масс. h-BN, показал небольшую токсичность, что может быть связано с неровностями краёв образцов, а не со свойствами материала. Продукты износа образцов также не показали цитотоксичности, о чем свидетельствуют результаты, представленные на рис. 10.

Исследования на цитотоксичность *in vitro* показали, что образцы и продукты износа образцов композиционного материала PEEK/h-BN не проявляют цитотоксических свойств по отношению к ММС и SC1 клеткам.

Выводы

Показано, что добавление h-BN в PEEK позволяет снизить коэффициент трения в SBF, однако не влияет на износостойкость композита. В то же время значительно улучшаются деформационно-прочностные характеристики композитов PEEK/h-BN при растяжении и изгибе в сравнении с исходным PEEK. Также образцы не проявили цитотоксических свойств *in vitro*.

Установлено, что композиционный материал PEEK + 3% h-BN по комплексу деформационно-прочностных, трибологических и биологических характеристик может быть рекомендован для дальнейших клинических исследований с целью применения в медицине.

Работа выполнена на базе АО «Институт Пластмасс» при поддержке НИТУ «МИСиС» и Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор от 18 декабря 2019 г. №14894ГУ/2019.

Литература

- Williams D.F., McNamara A., Turner R.M. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987.
- Skinner H.B. Composite technology for total hip arthroplasty // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 1988. – №235.
- Liao K. Performance characterization and modeling of a composite hip prosthesis // *Experimental Techniques*. – 1994. – V. 18. – №5.
- Maharaj G.R., Jamison R.D. Intraoperative impact: Characterization and laboratory simulation on composite hip prostheses // *ASTM Special Technical Publication*. – 1993. – №1178.
- Kelsey D.J., Springer G.S., Goodman S.B. Composite implant for bone replacement // *Journal of Composite Materials*. – 1997. – V. 31. – №16.
- Corvelli A.A., Biermann P.J., Roberts J.C. Design, analysis, and fabrication of a composite segmental bone replacement implant // *Journal of Advanced Materials*. – 1997. – V. 28. – №3.
- Green S., Schlegel J. A polyaryletherketone biomaterial for use in medical implant applications // *Polymers for the Medical Industry, Proceedings of a Conference held in Brussels*. – 2001.
- Williams D. New horizons for thermoplastic polymers. // *Medical device technology*. – 2001. – V. 12. – №4.
- Toth J.M., Wang M., Estes B.T., et al. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications // *Biomaterials*. – 2006.
- Brantigan J.W., Neidre A., Toohey J.S. The Lumbar I/F Cage for posterior lumbar interbody fusion with the Variable Screw Placement System: 10-year results of a Food and Drug Administration clinical trial // *Spine Journal*. – 2004. – V. 4. – №6.
- Akhavan S., Matthiesen M.M., Schulte L., et al. Clinical and histologic results related to a low-modulus composite total hip replacement stem // *Journal of Bone and Joint Surgery – Series A*. – 2006. – V. 88. – №6.
- Wang A., Lin R., Stark C., et al. Suitability and limitations of carbon fiber reinforced PEEK composites as bearing surfaces for total joint replacements // *Wear*. – 1999.
- Yu S., Hariram K.P., Kumar R., et al. In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/ polyetheretherketone biocomposites // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26. – №15.
- Fan J.P., Tsui C.P., Tang C.Y., et al. Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – №23.
- Kurtz S.M. An Overview of PEEK Biomaterials // *PEEK Biomaterials Handbook*. – 2012.
- Tharajak J., Palathai T., Sombatsompop N. Tribological properties of flame sprayed hexagonal boron nitride/polyetheretherketone coatings // *Advanced Materials Research*. – 2012.
- Tharajak J., Palathai T., Sombatsompop N. Scratch resistance and adhesion properties of PEEK coating filled with h-BN nanoparticles // *Advanced Materials Research*. – 2013.
- ASTM International. ASTM G99-17, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus // *Annual Book of ASTM Standards*. – 2017. – V. 05. – №2016.
- Panin S. V., Nguyen D.A., Kornienko L.A., et al. Comparison on efficiency of solid-lubricant fillers for polyetheretherketone-based composites // *AIP Conference Proceedings*. – 2018.
- Puértolas J.A., Castro M., Morris J.A., et al. Tribological and mechanical properties of graphene nanoplatelet/PEEK composites // *Carbon*. – 2019.
- Смирнов Б.И., Буренков Ю.А., Кардашев Б.К., D. Singh, K.C. Goretta, A.R. Arellano-Lopez. Упругость и неупругость волоконных монолитов нитрид кремния/нитрид бора. Физика твердого тела, 2001, том 43, вып. 11. С. 2010–2014.