

УДК 621.762:678:66

Ю.М. Солонин¹, П.М. Силенко¹, Е.А. Грайворонская¹,
В.Ф. Горбань¹, И.Ю. Савчук²

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03168

²Национальная медицинская академия последипломного образования им. П.Л. Шупика
г. Киев, ул. Дорогожицкая, 9, Украина, 04112

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТМАССЫ ФТОРАКС С ДОБАВКАМИ НАНОВОЛОКОН SiC И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ключевые слова: нанокompозит, фторакс, нановолокна SiC, углеродные нанотрубки, метод CVD, биосовместимость

Исследована возможность повышения механических свойств пластмассы фторакс за счет армирования нановолокнами SiC и углеродными нанотрубками. Проведены исследования свойств таких нанокompозитов методами электронной микроскопии, рентгенографии и микроиндентирования. Установлено, что нанокompозит фторакс–нановолокна SiC не вызывает патологических изменений в биологических тканях и может применяться для изготовления съемных протезов.

Введение

В последние годы углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в качестве наполнителя для упрочнения различных полимерных материалов [1]. УНТ обладают уникальными физико-механическими свойствами: высоким модулем Юнга, достигающим до 1 ТПа, большой прочностью, значительной электро- и теплопроводностью. Геометрические характеристики УНТ также способствуют их применению в качестве эффективных упрочняющих добавок. Большая удельная поверхность, высокие значения отношения длины к диаметру ($l/d > 100$), хорошая адгезия УНТ к полимерной матрице – все это обеспечивает необходимые условия передачи нагрузки от матрицы к волокну. В свою очередь, именно последнее обстоятельство является определяющим в достижении высокого уровня механических свойств композиционного материала.

Не меньшее значение для реализации высоких механических характеристик имеет однородное распределение упрочняющей фазы в полимерной матрице. Как отмечено в работе [1], поискам эффективных технологий смешивания УНТ с полимерами посвящено большое количество исследований. Рассмотрим наиболее распространенные методики. Во-первых, это растворение и диспергирование полимера и УНТ соответственно в подходящем растворителе с последующей отгонкой его. При этом обычно используется какое-либо дополнительное физико-механическое воз-

© Ю.М. СОЛОНИН, П.М. СИЛЕНКО,
Е.А. ГРАЙВОРОНСКАЯ,
В.Ф. ГОРБАНЬ, И.Ю. САВЧУК, 2010

действие на раствор. Это может быть магнитное перемешивание, перетираание или чаще всего обработка ультразвуком.

Так, например, в работе [2] УНТ были диспергированы в толуоле с помощью ультразвука. Эту суспензию затем смешивали с раствором полистирола также в толуоле. Часто УНТ плохо диспергируются в растворителях, способных растворять необходимый полимер. В этом случае используются поверхностно-активные добавки [3, 4].

Для нерастворимых полимеров можно применять технологию смешивания УНТ с расплавом. В первую очередь это относится к группе термопластичных полимеров. Затем такая смесь используется для получения композита в необходимом виде путем инъекционного формования или экструзии [5, 6].

В последние пять лет получил развитие еще один метод приготовления композитов полимер–УНТ, особенно для случаев, когда полимер термически неустойчив и нерастворим. Согласно этому методу, предварительно готовится однородная смесь УНТ с мономером, возможно в растворе, а полимеризация происходит уже в присутствии упрочняющей добавки. Одним из преимуществ такого метода является более сильная связь между поверхностью УНТ и матрицей, реализующаяся в процессе полимеризации. В работе [7] такая схема использовалась для приготовления композита УНТ–полиметилметакрилат. В работе [8] применяли дополнительное диспергирование УНТ в растворе мономера и затем добавляли инициатор сополимеризации с целью получения упомянутого выше композита.

В качестве наноразмерных упрочняющих добавок к полимерам могут использоваться не только УНТ, но и высокомодульные неуглеродные нанофазные материалы, например нановолокна и нанотрубки SiC, Si₃N₄, BN. Известно, что указанные соединения, обладая высокими механическими характеристиками и химической инертностью, рассматриваются в качестве перспективных биоматериалов. В частности, выполненные в конце прошлого и в начале нынешнего столетия исследования SiC в качестве

материала для покрытия эндопротезов сосудов способствовали их применению в клинической практике [9–12]. В работах [13, 14] исследовали использование SiC для протезов, так как традиционные металлические материалы (титан, нержавеющая сталь) имеют недостаточную износостойкость, что приводит к необходимости замены их через каждые 10–15 лет. Предварительные результаты исследования совместимости SiC с растворами, подобными плазме крови, подтверждают перспективность его применения в качестве биосовместимого материала.

В стоматологической практике для изготовления основы протезов и для других целей широко используется фторакс – фторсодержащий акриловый сополимер типа порошок-жидкость. Фторакс обладает сравнительно высоким уровнем механических свойств, однако, несмотря на это, вопрос о повышении его прочности и упругости еще далеко не исчерпан.

Есть еще одна важная проблема, которая усложняет использование фторакса в клинической практике. Порошок, один из исходных компонентов фторакса, является мономером, а именно метиловым эфиром метакриловой кислоты. Жидкость, или шпатель, – диметакриловый эфир дифенилопропана. При сополимеризации с порошковой матрицей он полимеризуется не полностью. Остаточный мономер способен выделяться и негативно влиять на ткани полости рта. Есть основания надеяться, что при сополимеризации в присутствии наноразмерного наполнителя реакция будет проходить более полно и указанная проблема не возникнет.

Цель данной работы – усовершенствовать технологию приготовления нанокомпозитов типа фторакс–УНТ и фторакс–нановолокна SiC, исследовать их структуру, механические свойства, совместимость с тканями живого организма. На основании полученных результатов предполагается сделать вывод о перспективности дальнейших исследований по упрочнению фторакса различными наноразмерными волокнами и о возможности применения таких композитов в качестве материалов стоматологического и другого биомедицинского назначения.

Исходные материалы

В работе использовали выпускаемую промышленностью для широкого стоматологического применения пластмассу марки фторакс. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были получены от фирмы «MER Corporation» (США). Согласно сертификату, порошок содержит 95 вес.% МУНТ. Средний диаметр нанотрубок составляет 140 нм, длина – порядка 8 мкм. Порошок содержит менее 1 вес.% металлических примесей.

На рис. 1 представлены микрофотографии МУНТ, снятые с помощью просвечивающего электронного микроскопа М-200. Нанотрубки имеют форму правильных вытянутых цилиндров. Электронограммы, полученные от отдельных трубок, содержат рефлексы, которым соответствуют межплоскостные расстояния, такие же, как и в графите (рис. 2). Характерно, что наблюдаются одиночные рефлексы типа (002), расположенные в направлении, перпендикулярном оси трубки. Остальные рефлексы образуют дифракционные кольца, как в случае поликристалла или сильно разориентированного кристаллита. Все это подтверждает тот факт, что мы действительно имеем дело с многостенными углеродными нанотрубками, которые образованы свернутыми в виде цилиндров концентрическими графеновыми слоями. Расстояние между такими слоями в направлении радиуса цилиндра составляет 0,34 нм, т. е. соответствует расстоянию между базисными плоскостями в графите. Дифрактограмма от исходного порошка МУНТ, полученная в CuK_α -излучении, подтверждает результаты электронной дифракции. Рентгеновская дифрактограмма также содержит линии, характерные для графита. Разница состоит лишь в том, что наблюдается аномально высокая относительная интенсивность линии (002).

На рис. 3 представлены электронные микрофотографии отдельной МУНТ. На трубках довольно часто встречаются дефекты (рис. 3а). Образование большого количества дефектов характерно для метода химического газозафазного осаждения (CVD), который использует фирма

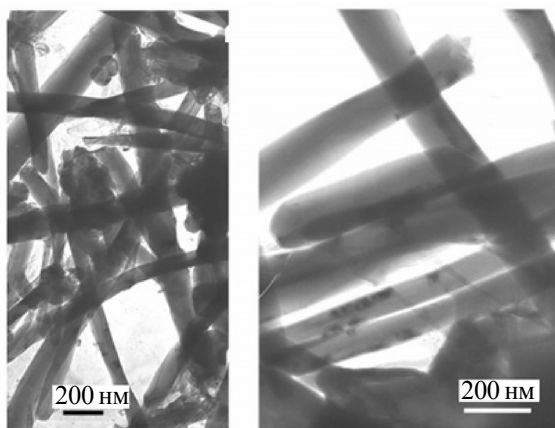


Рис. 1. Электронные микрофотографии многостенных углеродных нанотрубок

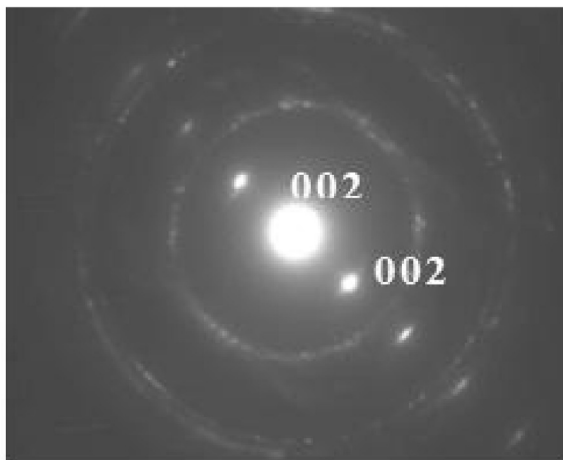


Рис. 2. Электронограмма, полученная от отдельной многостенной углеродной нанотрубки

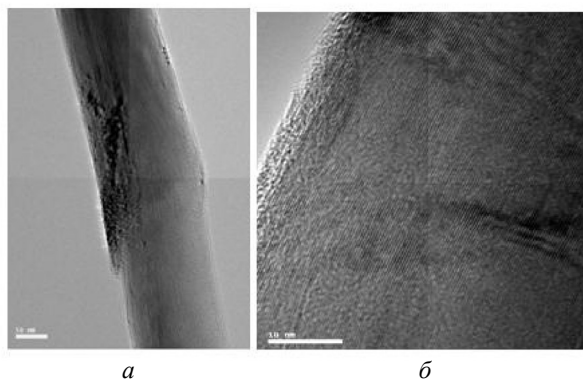


Рис. 3. Электронные микрофотографии отдельной МУНТ (а) и участка на краю трубки (прямое разрешение графеновых слоев) (б)

«MER Corporation» для получения нанотрубок. Наличие дефектов приводит к заметному снижению модуля Юнга (~0,45 ТПа) и прочности (~4 ГПа) по сравнению с аналогичными характеристиками УНТ, полученных дуговым методом (до 1 ТПа и десятков ГПа соответственно) [1].

На рис. 3б представлена электронная микрофотография высокого разрешения от края отдельной МУНТ. Наблюдается прямое разрешение углеродных атомных плоскостей (графеновых слоев), расположенных параллельно оси трубки. Расстояние, измеренное на этой микрофотографии между слоями, также равно 0,34 нм, т. е. согласуется с рентгеновскими данными и близко, как уже говорилось выше, к межплоскостному расстоянию d_{002} в графите.

Для получения нановолокон SiC в работе использовали метод CVD-пиролиза метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3 . Известны и другие методы получения нановолокон SiC: карбидизация кремниевой нанопроволоки, осаждение кремния на УНТ методом CVD, пиролиз метана на кремниевой подложке, покрытой тонким слоем никеля. Но наиболее перспективным с практической точки зрения является все-таки газофазный синтез SiC непосредственно из вещества, молекулы которого содержат как атомы углерода, так и атомы кремния, т. е. в нашем случае из CH_3SiCl_3 . В данной работе пиролиз метилтрихлорсилана осуществляли в проточном кварцевом реакторе с использованием железного катализатора. Более детально методика получения нановолокон SiC описана в работах [15–17].

На рис. 4 представлена электронная микрофотография нановолокон карбида кремния. Это волокна прямолинейной формы, длиной порядка 1–2 мкм и поперечным размером ~10–20 нм. Известно, что от диаметра волокна существенно зависит его прочность. Например, если волокна диаметром ~18 нм могут иметь прочность примерно 33 ГПа, то диаметром 10 нм – до 57 ГПа [18].

Получение нанокомпозитов

Для приготовления композитов в качестве исходных продуктов использовали такие мате-

риалы: стоматологическую пластмассу фторакс типа порошок-жидкость, многостенные углеродные нанотрубки фирмы «MER Corporation» и нановолокна карбида кремния, полученные в ИПМ НАН Украины. Использовалась следующая технологическая схема. Порошок МУНТ и особенно нановолокна SiC, растущие в реакторе в виде войлока, несколько раз протирали сквозь сито с размером ячейки 80 мкм. Затем этот уже более сыпучий порошок смешивали с порошком мономера фторакс и смесь подвергали интенсивному механическому размолу в вибрационной шаровой мельнице в течение 1 ч. Полученные таким образом композиционные порошки и жидкую составляющую пластмассы фторакс использовали для приготовления полимерного композита по обычной, рекомендованной для данного материала схеме.

Были приготовлены образцы с различным содержанием упрочняющей добавки нановолокон SiC или УНТ: фторакс – 2, 4, 7, 9 и 18 вес.% SiC, фторакс – 2, 4 и 7 вес.% УНТ. Из образцов были вырезаны пластинки размером 10×2×3 мм, которые предназначались для исследований на биологическую совместимость. Образцы исследовали также рентгенографически для определения фазового состава наполненных пластмасс и методом микроиндентирования с целью установления таких механических характеристик, как твердость и модуль Юнга.

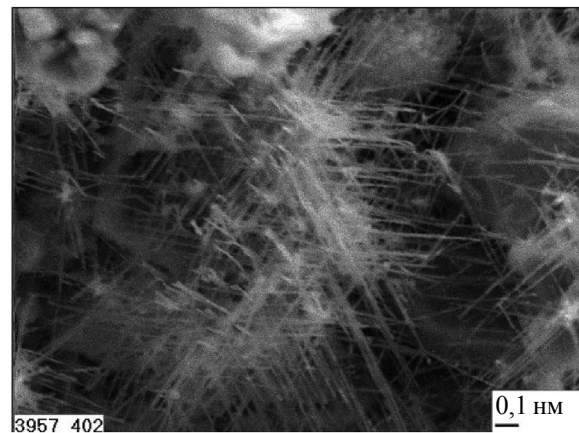


Рис. 4. Электронная микрофотография нановолокон SiC

Рентгеновские дифрактограммы были получены в CuK_α -излучении на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М с компьютерной регистрацией и обработкой данных. Режим получения дифрактограмм был следующим: шаг сканирования – 0,1 град, выдержка на каждой точке – 5 с, угловой интервал записи 2θ – 10–90°. Использовали графитовый монохроматор на вторичном пучке. Применяли также вращение образца. На рис. 5 представлены дифрактограммы от заполимеризованной пластмассы фторакс без добавок и с добавками 9 и 18 вес.% SiC. Дифрактограмма фторакса без добавок содержит три размытых гало в районе 2θ 15, 30 и 42°. Четкие дифракционные пики не наблюдаются. Такого типа дифрактограммы характерны для аморфных материалов. На дифрактограммах от образцов, которые содержат SiC, появляются четкие дифракционные линии (рис. 5, кривые 2, 3). Их интенсивность, нормированная на интенсивность первого диффузного максимума, увеличивается с возрастанием содержания SiC.

Анализ показывает, что три наиболее интенсивные линии могут быть отнесены к кубической модификации SiC с параметром кристаллической решетки $a = 0,436$ нм и проиндексированы как (111), (220) и (311) SiC-куб. Кроме того, на дифрактограммах 2, 3 рис. 5 четко просматриваются еще три слабые линии, обозначенные крестиками. Дело в том, что SiC является наиболее ярким представителем соединений, склонных к образованию большого числа политипов, которые отличаются различным чередованием плотно упакованных слоев (111). При образовании политипов нарушается кубическая симметрия кристалла и появляются дополнительные так называемые сверхструктурные рефлексы, обычно слабые. Именно это и наблюдается на дифрактограммах 2 и 3 рис. 5.

Таким образом, рентгеновские дифрактограммы рис. 5 свидетельствуют о том, что образцы состоят из аморфной матрицы заполимеризованной пластмассы фторакс и упрочняющей фазы SiC, причем SiC присутствует в виде одного из своих политипов. Какой конкретно политип наблюдается в данном случае, можно было бы ответить, проведя более тщательные

рентгенографические исследования, однако этот вопрос требует дополнительного изучения.

На рис. 6 представлена дифрактограмма от нанокompозита фторакс – 7 вес.% МУНТ. Для сравнения также приведена дифрактограмма от чистого фторакса. Мы видим, что на рентгенограмме от композита, кроме тех же трех диффузных максимумов от матрицы, наблюдается острый максимум на 2θ 26°. Он соответствует межплоскостному расстоянию для базисных

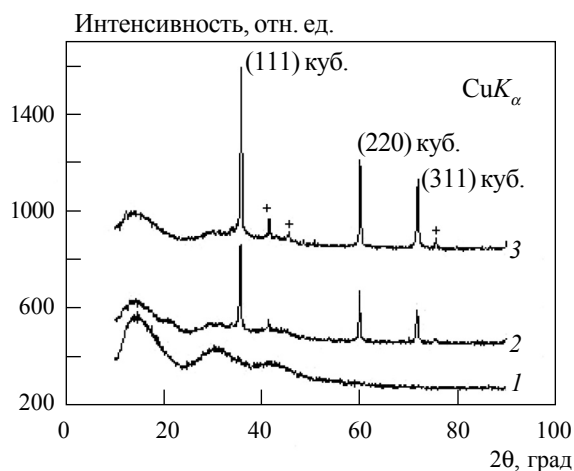


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы чистой пластмассы фторакс (1), композитов фторакс – 9 вес.% (2) и 18 вес.% (3) SiC

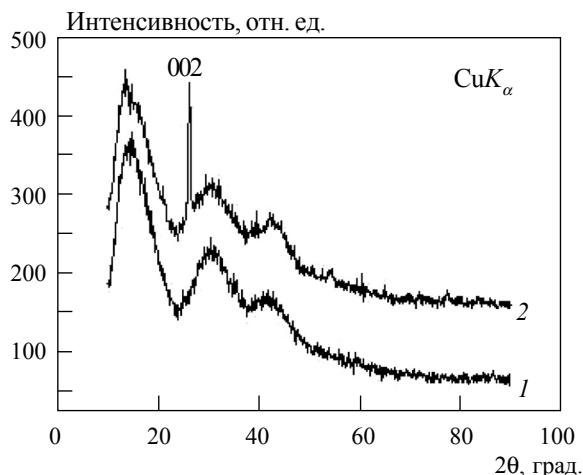


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы чистой пластмассы фторакс (1) и композита фторакс – 7 вес.% МУНТ (2)

плоскостей типа (002) графита. Как уже подчеркивалось выше, и для МУНТ характерно такое межплоскостное расстояние, на котором располагаются концентрические графеновые слои, образующие многостенную углеродную нанотрубку. Таким образом, появление на дифрактограмме такого максимума свидетельствует о присутствии в композите МУНТ.

Механические характеристики нанокompозитов фторакс–SiC, МУНТ

Определение механических характеристик (микротвердость, модуль Юнга) нанокompозитов фторакс–SiC, МУНТ выполняли методом микроиндентирования [19]. Измерения проводили при комнатной температуре алмазными пирамидами. Нагружение осуществлялось автоматически со скоростью 0,05 Н/с с записью диаграмм нагружения и разгрузки (рис. 7).

Глубину внедрения определяли по величине отклонения положения внедряемого индентора по отношению к «нулевому указателю». Точность определения нагрузки составляла 10^{-3} Н, глубины внедрения h индентора – $\pm 2,5$ нм.

Первичными данными, которые использовались для анализа механических характеристик нанокompозитов фторакс–SiC, МУНТ, являлись нагрузка и глубина внедрения h , взятые из автоматически записываемых диаграмм нагружения и разгрузки. По этим диаграммам определяли значения глубины внедрения индентора h_{\max} при максимальной нагрузке после полной разгрузки h_2 . Определяли также глубину внедрения h_c экстраполяцией прямолинейной части на начальном участке диаграмм разгрузки на ось h .

Для определения твердости материалов использовали выражение:

$$H = \alpha P_{\max} / h_c^2,$$

где P_{\max} – максимальная нагрузка при индентировании, α – коэффициент, учитывающий форму индентора.

Эффективный модуль Юнга, который учитывает упругое взаимодействие материала с индентором, определяли по формуле:

$$E^* = ((dP/dh_{\max}) \cdot \sqrt{\pi}) / (2 \cdot \sqrt{F}),$$

где F – площадь проекции отпечатка.

На рис. 8 и 9 представлены зависимости микротвердости и модуля Юнга нанокompозитов фторакс–SiC от содержания упрочняющей добавки. Несмотря на наличие заметного разброса данных, наблюдается четкая тенденция повышения указанных механических характеристик при введении в пластмассу добавки нановолокон SiC. При добавлении 18 вес.% SiC H и E возрастают примерно вдвое. Подобная картина наблюдается и при введении во фторакс МУНТ. При содержании многостенных углеродных нанотрубок на уровне 7 вес.% H и E возрастают примерно в 1,5 раза (рис. 10, 11).

С целью оценки перспективы дальнейшего совершенствования технологии получения нанокompозитов фторакс–SiC, МУНТ экспериментальные данные, в частности зависимость E от содержания МУНТ в композите, были сопоставлены с результатами теоретических расчетов (см. рис. 11, кривая 2).

На основании известных работ по теоретическому анализу механических свойств композиционных материалов, упрочненных волокнами (см., например, [20, 21]), в работе [1] рассматривается модификация уравнения Хэлпина–Цая для случая произвольной ориентации волокон:

$$\frac{E_{\text{комп}}}{E_{\text{матр}}} = \frac{3}{8} [1 + \zeta \eta_L V_f / (1 - \eta_L V_f)] + \frac{5}{8} [1 + 2\eta_T V_f / (1 - \eta_T V_f)],$$

где $E_{\text{комп}}$ и $E_{\text{матр}}$ – модули Юнга композита и матрицы соответственно, V_f – доля упрочняющей добавки в композите; $\zeta = 2l/d$ для волокна,

$$\eta_L = (E_f/E_{\text{матр}} - 1) / (E_f/E_{\text{матр}} + \zeta);$$

$$\eta_T = (E_f/E_{\text{матр}} - 1) / (E_f/E_{\text{матр}} + 2),$$

где E_f – модуль Юнга упрочняющего волокна.

Для углеродных нановолокон, которые использовались в данной работе, мы принимаем $l/d \sim 30$. Модуль Юнга МУНТ принимаем равным 1 ТПа, а исходной пластмассы фторакс – 2 ГПа. С учетом этих оценок для малых значений V_f приведенное выше выражение для $E_{\text{комп}}/E_{\text{матр}}$ сводится к линейной зависимости $E_{\text{комп}}/E_{\text{матр}} = 1 + 23,8 V_f$.

Эта зависимость для композита фторакс–МУНТ представлена кривой 2 на рис. 11. Мы видим, что экспериментально наблюдаемые

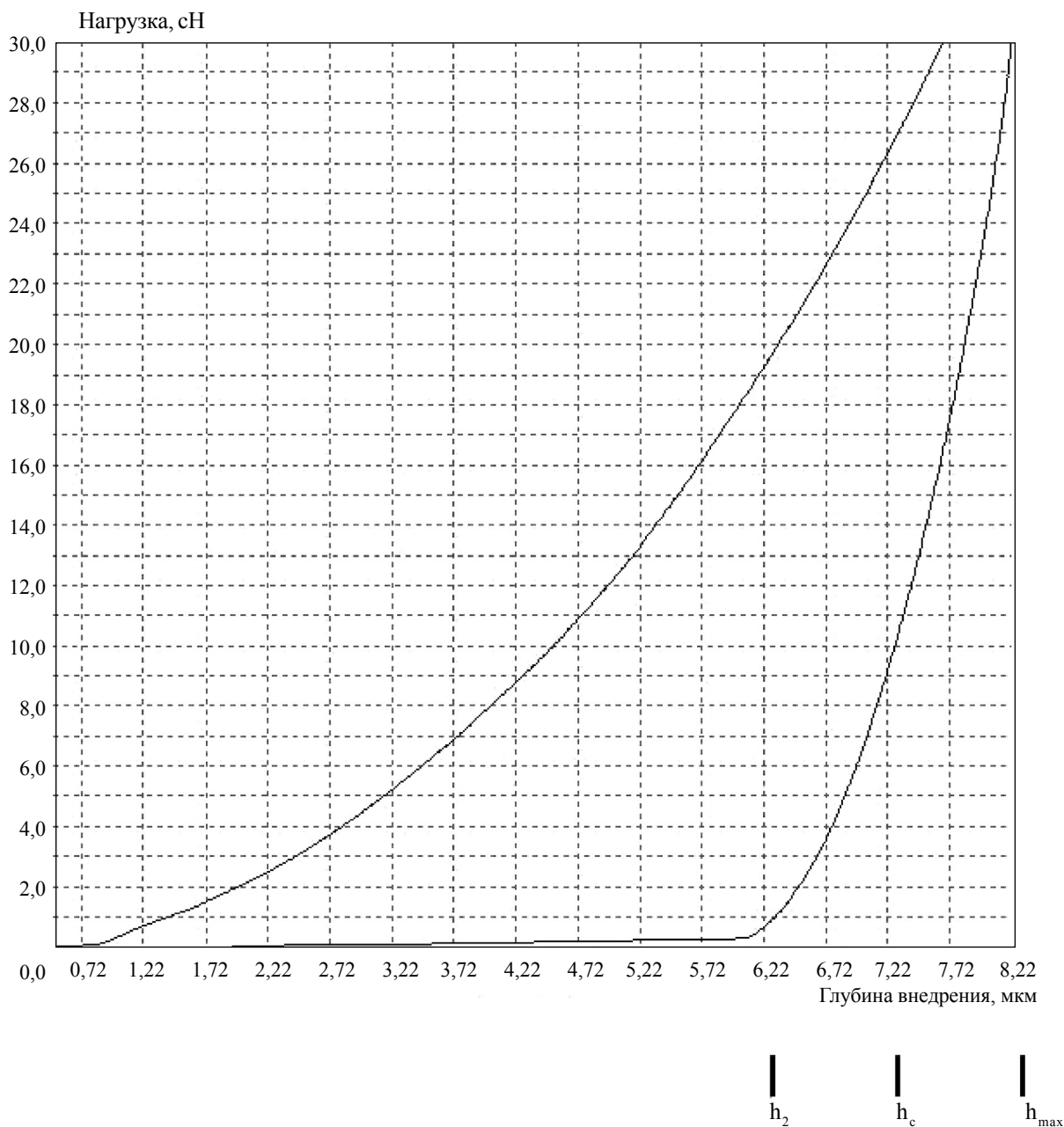


Рис. 7. Диаграмма индентирования нанокompозита фторакс–SiC

значения $E_{\text{комп}}$ существенно занижены по сравнению с теоретическими ожиданиями. Следует подчеркнуть, что теоретическая модель предполагает однородное (случайное) распре-

деление упрочняющих волокон в матрице. Можно считать, что наблюдаемое расхождение теории и эксперимента обусловлено тем, что практически нам все же не удается добиться дос-

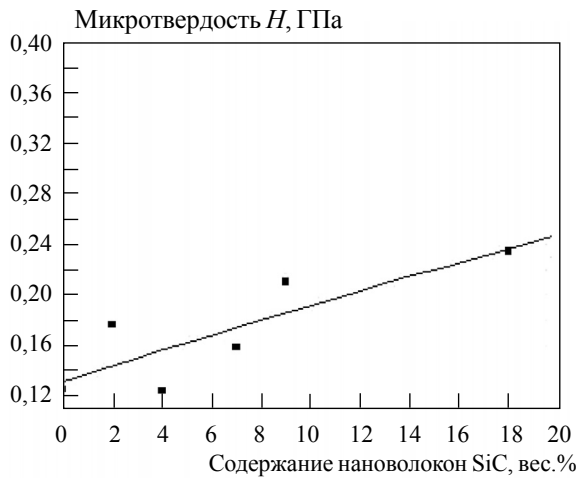


Рис. 8. Зависимость микротвердости композита фторакс-SiC от содержания упрочняющей добавки

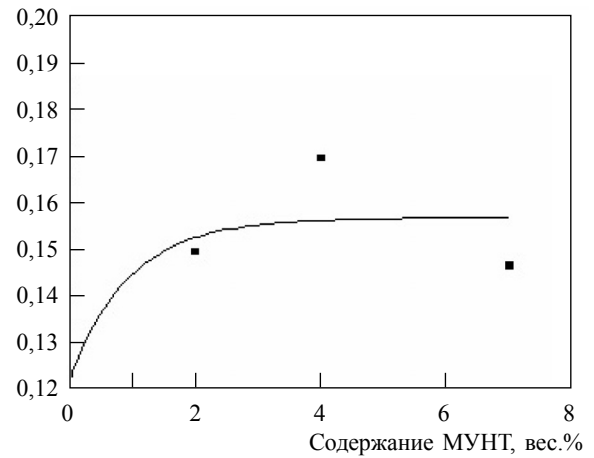


Рис. 10. Зависимость микротвердости композита фторакс-МУНТ от содержания упрочняющей добавки

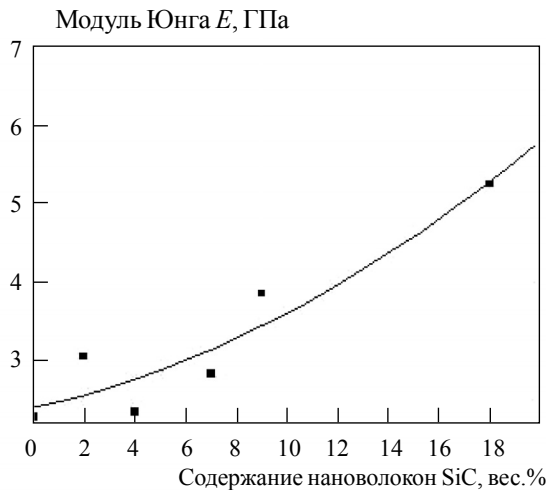


Рис. 9. Зависимость модуля Юнга композита фторакс-SiC от содержания упрочняющей добавки

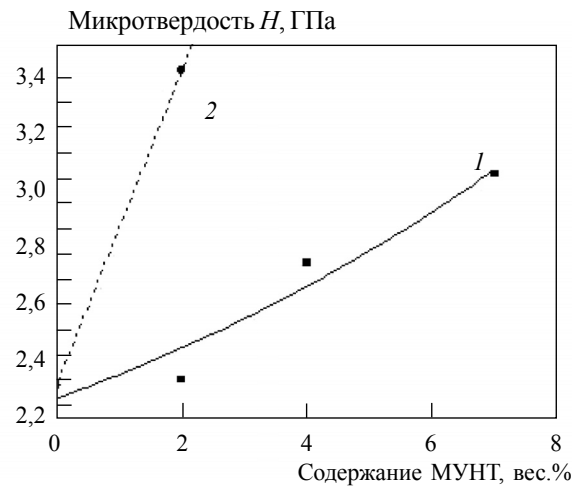


Рис. 11. Зависимость модуля Юнга композита фторакс-МУНТ от содержания упрочняющей добавки: эксперимент (1), теория (2)

таточно высокого уровня однородности композита при использованной технологии. С другой стороны, открывается перспектива дальнейшего повышения свойств нанокompозитов на основе фторакса при условии более однородного распределения упрочняющей фазы. Такая технология может основываться на предварительном диспергировании нановолокон в растворе мономера, о чем шла речь во вступительной части данной статьи.

Биосовместимость фторакса и нанокompозитов на основе фторакса

Для исследования биосовместимости нанокompозитов были проведены гистологические и биохимические исследования.

Гистологические исследования фторакса и нанокompозитов фторакс-SiC, МУНТ проводили в эксперименте на 45 крысах-самцах массой от 280 до 305 г. Для этого на спине в участ-

ке правой лопатки после обработки операционного поля продольным паравертебральным рассечением кожи и фасции интермышечно имплантировали один из образцов материала. Поставлены три группы опытов: животным первой группы имплантировали образец из фторакса, второй – фторакса с углеродными нанотрубками и третьей группы – фторакса с нановолокнами карбида кремния. Сроки наблюдений за оперируемыми животными составляли 15, 30 и 60 суток. Для гистологического исследования брали участок мягких тканей вместе с имплантированным образцом. Взятую ткань фиксировали в 10-процентном растворе формалина, после обезвоживания и обезжиривания в ацетоне и спирте кусочки тканей заливали целлоидином и изготавливали тонкие гистологические срезы, которые окрашивали гематоксилином и эозином, а также пикрофуксином по Ван-Гизону. Сравнительный анализ полученных гистоморфологических данных у животных всех групп свидетельствует, что изменения в мышечной ткани после имплантации образцов во все сроки наблюдения (от 15 до 60 суток) возникают и протекают однообразно. На рис. 12 представлены данные гистологических исследований для трех типов имплантатов. Вокруг имплантатов в результате пролиферативной реакции соединительнотканых клеточных элементов (эндомизия, перимизию и межпучковой соединительной ткани) формируется слой фиброзной соединительной ткани, который у животных первой и второй

групп плотно, даже с явлениями адгезии, прилегает к поверхности образца. Признаков патологических изменений в течение 30 и 60 суток со стороны волокон у этих животных не отмечали. Определенные в ранний срок (15 суток) явления неравномерного набухания и гомогенизации мышечных волокон с увеличением сроков наблюдения не прогрессировали. Их возникновение можно связать с травматическим расстройством кровоснабжения мышцы в результате имплантации. Это свидетельствует о том, что примененные материалы, а именно фторакс и фторакс с добавками нановолокон карбида кремния, при имплантации в мышцы являются достаточно прочными, толерантными и индифферентными. В пользу их стойкости к воздействию внутренней среды свидетельствует и отсутствие изменений цвета и поверхности этих имплантатов после влияния таких агрессивных сред, как ацетон и 8-процентный раствор серной кислоты. Действие этих реактивов было испытано во время гистологической проводки взятого материала в эксперименте. Нужно также учитывать, что данные материалы будут использоваться не внутримышечно. В отличие от первой и третьей групп животных, в опытах второй группы наблюдали нарушение структуры и разрушение графита.

Биохимические исследования влияния имплантатов из фторакса и нанокомпозита фторакс–нановолокна карбида кремния на животных показали, что в метаболизме соединительной тка-

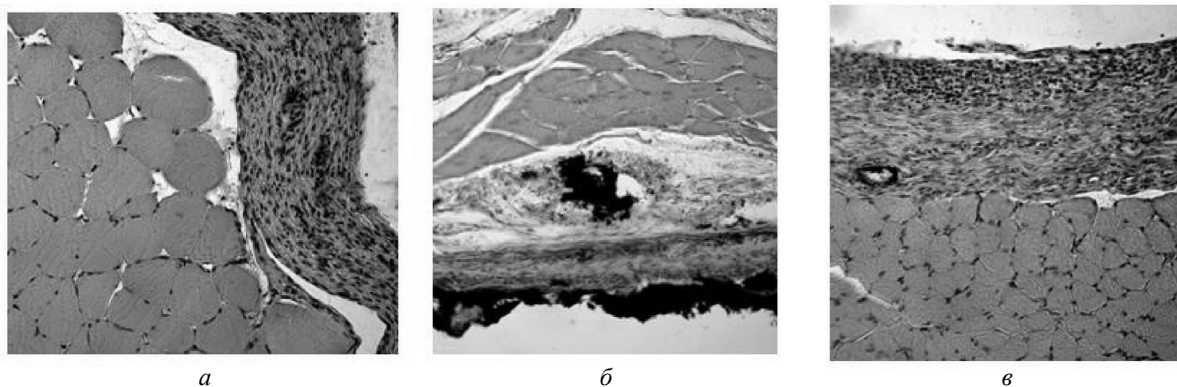


Рис. 12. Гистологические срезы мягких тканей с различными имплантатами: фторакс (а), фторакс–МУНТ (б), фторакс–SiC (в), $\times 20$

ни не обнаружено каких-либо отклонений от нормы при нахождении имплантатов в тканях животных на протяжении 60 суток. Результаты гистоморфологических и биохимических исследований дают основание полагать, что изученные образцы могут применяться для изготовления съемных протезов и их можно считать отвечающими требованиям, предъявляемым к материалам, которые постоянно контактируют с тканями организма, но не имплантируются в организм (внешний контакт).

Выводы

Выполнены исследования возможности повышения механических свойств пластмассы типа фторакс стоматологического применения за счет введения в нее упрочняющих добавок, а именно нановолокон карбида кремния и многостенных углеродных нанотрубок. Реализована технология получения композитов, когда упрочняющая добавка предварительно интенсивным механическим размолотом смешивается с порошковым мономером, а сополимеризация проводится уже в присутствии указанных выше наноразмерных фаз. Выполнены электронно-микроскопические и рентгенографические исследования как исходных материалов, так и полимерных композитов.

Изучения механических свойств нанокompозитов на основе пластмассы типа фторакс, выполненное методом инструментального индентирования, показало, что твердость и модуль Юнга заметно возрастают при добавлении как нановолокон SiC, так и многостенных углеродных нанотрубок.

Сопоставление экспериментальных и теоретических оценок зависимости механических характеристик композитов от содержания в них упрочняющих добавок свидетельствует о возможности дальнейшего совершенствования технологии с целью достижения более равномерного распределения добавки и, соответственно, еще более высокого уровня механических свойств.

Проведенные исследования биосовместимости таких материалов, как фторакс и компози-

ты фторакс–SiC, МУНТ, на самцах крыс в сроки наблюдения от 15 до 60 суток показали, что вживленные образцы фторакс и фторакс–SiC не вызывают патологических изменений в окружающих тканях и могут применяться для изготовления съемных протезов, а в случае вживления образца фторакс–МУНТ наблюдается нарушение структуры и разрушение графита.

Досліджено можливість підвищення механічних властивостей пластмаси фторакс за рахунок армування нановолокнами SiC та вуглецевими нанотрубками. Проведено дослідження властивостей таких нанокompозитів методами електронної мікроскопії, рентгенографії та мікроіндентування. Встановлено, що нанокompозит фторакс–нановолокна SiC не призводить до патологічних змін у біологічних тканинах і може застосовуватися для виготовлення знімних протезів.

Ключові слова: нанокompозит, фторакс, нановолокна SiC, вуглецеві нанотрубки, метод CVD, біосумісність

The opportunity of increase of mechanical properties of plastic Ftorax using SiC nanofibers and carbon nanotubes as reinforcing phase is investigated. The researches of properties such nanocomposites by methods electronic microscope, x-ray and microindentation are carried out. It is established, that nanocomposite Ftorax–SiC nanofibers do not cause pathological changes in biological fabrics and can be applied to manufacturing demountable artificial limbs.

Key words: nanocomposite, Ftorax, SiC nanofibers, carbon nanotubes, CVD method, biocompatibility

1. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites* / Coleman J.N., Khan U., Blau W.J. et al. // Carbon. – 2006. – 44. – P. 1624–1652.
2. *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites* / D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell // Appl. Phys. Lett. – 2000. – 76. – P. 2868–2870.
3. *Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butylacrylate) nanocomposites* / Dufresne A., Paillet M., Putaux J.L. et al. // J. Mater. Sci. – 2002. – 37. – P. 3915–3923.
4. *Multiwalled carbon nanotube/polymer nanocomposites: processing and properties* / Dalmas F., Chazeau L., Gauthier C. et al. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2005. – 43. – P. 1186–1197.
5. *Fabrication of carbon multiwall nanotube polymer composites by shear mixing* / R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell // Macromol. Mater. Eng. – 2002. – 287. – P. 395–403.

6. Breuer O., Sundararaj U. Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites // Polym. Compos. – 2004. – **25**. – P. 630–645.
7. Study on poly (methyl methacrylate) carbon nanotube composites / Jia Z., Wang Z., Xu C. et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – **271**. – P. 395–400.
8. Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) nanocomposites / K.W. Putz, C.A. Mitchell, R. Krishnamoorti, P.F. Green // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2004. – **42**. – P. 2286–2293.
9. Benign response to particles of diamond and SiC: bone chamber studies of new joint replacement coating materials in rabbits / Aspenberg P., Anttila A., Kontinen Y.T. et al. // Biomaterials. – 1996. – **17**. – P. 807–812.
10. Biocompatibility of silicon carbide in colony formation test in vitro: a promising new ceramic THR implant coating material / Santavirta S., Takagi M., Nordsletten L. et al. // Arch. Orthop. Trauma. Surg. – 1998. – **118**. – P. 89–91.
11. McLaughlin J., Harris G. SiC for subretinal applications. Research Accomplishments 2000, National Nanofabrication Users Network. – 2000. – P. 34–35.
12. Clinical outcomes of silicon carbide coated stents in patients with coronary artery disease / Kalnins U., Erglis A., Dinne I. et al. // Med. Sci. Monit. – 2002. – **8**. – P. 116–120.
13. Micro/Nanoscale Mechanical and Tribological Characterization of SiC for Orthopedic Applications / Xiaodong L.I., Xinnan Wang, Bondokov R. et al. // Journal of Biomedical Materials Research, Part B, Applied Biomaterials. – 2005. – **72B**, N 2. – P. 353–361.
14. Zawrah M.F., El-Gazery M. Mechanical properties of SiC ceramics by ultrasonic nondestructive technique and its bioactivity // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – **106**, N 2–3. – P. 330–337.
15. Пат. 79767 Україна, МПК С30В 29/62, С01В 31/30; 31/36. Спосіб виготовлення карбідокремнієвих нановолокон / Силенко П.М., Шлапак А.М., Каверіна С.М., Рагуля А.В., Скороход В.В. – Опубл. 25.07.2007.
16. Пат. 81534 Україна, МПК С30В 29/62, С01В 31/30; 31/36. Спосіб виготовлення нановолокон карбиду кремнію / Силенко П.М., Шлапак А.М., Рагуля А.В. – Опубл. 10.01.2008.
17. Синтез нановолокон SiC из метилтрихлорсилана с применением Fe-катализатора / Силенко П.М., Шлапак А.М., Томила Т.В. и др. // Неорганические материалы. – 2008. – **44**, № 4. – С. 455–461.
18. Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes / Sun X., Li C., Wong W. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – **124**, N 10. – P. 14464–14471.
19. Горбань В.Ф., Печковський Э.П., Фирстов С.А. Микроиндентирование наноламинатов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 инденторами с углами заточки 45–85 градусов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – **28**. – С. 67–82.
20. Halpin J.C., Kardos J.L. The Halpin-Tsai equations: a review // Polym. Eng. Sci. – 1976. – **16**. – P. 334–352.
21. Hill R. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behavior // J. Mech. Phys. Solids. – 1964. – **12**. – P. 199–212.