

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



МЕХАНІКО-МАШИНОБУДІВНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра механічної та біомедичної інженерії

С.П. Панченко

НАНОМАТЕРІАЛИ В БІОТЕХНІЧНИХ СИСТЕМАХ

Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра
спеціальності 132 Матеріалознавство

Дніпро
НТУ «ДП»
2022

Панченко С.П.

Наноматеріали в біотехнічних системах. Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра спеціальності 132 Матеріалознавство / С.П. Панченко; Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Д. : НТУ «ДП», 2022. – 58 с.

Автор:

С.П. Панченко, канд. техн. наук, доц.

Погоджено рішенням науково-методичної комісії спеціальності 132 Матеріалознавство (протокол № 3 від 19.12.2022) за поданням кафедри механічної та біомедичної інженерії (протокол № 9 від 30.11.2022).

В конспекті лекцій розглядаються питання, пов'язані з особливостями матеріалів і, зокрема, наноматеріалів, які використовуються в біотехнічних системах. В розділі 1 дається загальний опис біотехнічних систем та виокремлюються біотехнічні системи медичного призначення. Розділ 2 присвячено вимогам до матеріалів, які можуть використовуватися в біотехнічних системах. В розділі 3 наведено приклади використання наноматеріалів і нанотехнологій в медицині.

Відповідальний за випуск завідувач кафедри механічної та біомедичної інженерії, д-р техн. наук, доц. Д.Л. Колосов.

Зміст

Вступ	4
Розділ 1. Основи біотехнічних систем	5
1.1. Поняття системи. Організм як складна жива система. Системний принцип регулювання фізіологічних функцій	5
1.2. Визначення та поняття біотехнічних систем	13
1.3. Основні етапи синтезу біотехнічних систем	14
1.4. Класифікація біотехнічних систем	16
Питання для самоконтролю	18
Розділ 2. Властивості матеріалів для біотехнічних систем	19
2.1. Механічні властивості	19
2.2. Хімічні властивості	22
2.3. Електричні властивості	22
2.4. Магнітні властивості	23
2.5. Стійкість матеріалів до різних впливів	26
2.6. Вимоги до матеріалів для медико-біологічного застосування	27
Питання для самоконтролю	33
Розділ 3. Наноматеріали і нанотехнології	34
3.1. Становлення і розвиток нанотехнології як міждисциплінарної галузі діяльності	34
3.2. Структура і властивості наноструктурних матеріалів	40
3.3. Нанопорошки	46
3.4. Вуглецеві наноструктури	48
3.5. Об'ємні наноматеріали	53
Питання для самоконтролю	56
Використані джерела інформації	57

Вступ

Одне з актуальних завдань сучасної науки – вивчення взаємодії технічних засобів та живого організму. Подібні дослідження сприяють створенню біотехнічних систем та технологій, які використовують принципи впливу фізичних факторів на біологічні об'єкти, враховують особливості їхнього функціонування при діагностиці та лікуванні захворювань. Завдяки результатам дослідження особливостей сполучення біологічних об'єктів та технічних систем створено великий арсенал медичної техніки для вирішення завдань діагностики, хірургії, терапії та заміщення втрачених функцій організму, розроблено принципи управління складними технічними об'єктами, де людина-оператор розглядається як ланка системи, що управляє, в цілому.

Прогрес у різних галузях науки і техніки нерозривно пов'язаний з розробкою та промисловим випуском нових матеріалів, які не тільки здатні розширити діапазон застосування вже відомих приладів та пристроїв, а й відкрити нові сфери їх застосування. При подальшому розгляді ми будемо орієнтуватися в основному на матеріали подвійного застосування, тобто ті, які вже розроблені або розробляються для приладобудування та машинобудування, але можуть використовуватись і в медичній практиці. Однак таке застосування вимагає знань специфіки використання матеріалів у медицині, а також іншого (порівняно з традиційним) підходу до класифікації матеріалів, їх властивостей, умов експлуатації в контакті з тканинами людського організму.

Досягнення в галузі фізики, хімії та технології наноматеріалів, розміри яких менше 100 нм, принаймні в одному вимірі, призвели до експоненційного розвитку в багатьох галузях науки та промисловості. Наноматеріали становлять інтерес для наукових досліджень та технічних застосувань завдяки різним унікальним фізичним, хімічним та біологічним властивостям, які обумовлені їх нанометровим розміром та які відрізняються від таких для молекулярних видів та масивних матеріалів.

Сучасні наноматеріали знаходять широке застосування в хімії, фізиці та біології, включаючи перетворення та зберігання енергії, генерація зображень, біомедицина, високочутливі газові датчики, оптичні сфери застосування, каталіз, магнетизм, біосенсори, медична діагностика, зберігання даних та інші.

Інтенсивні дослідження в галузі нанотехнологій ведуться як для наукових цілей, так і для комерційного застосування на різних рівнях: матеріали, пристрої та системи.

Розділ 1. Основи біотехнічних систем

Перші біотехнічні системи створюють наприкінці 1950-х – на початку 1960-х років. У цей період перед науковцями та інженерами стояли завдання розробки автоматизованих систем штучного кровообігу та дихання, систем заміщення втрачених функцій, гемодіалізу, створення біокерованих протезів кінцівок. Дещо пізніше, на початку 1970-х рр., були поставлені нові завдання щодо застосування біонічної методології до розробки адаптивних біотехнічних систем ергатичного типу, а також біотехнічних систем управління цілеспрямованою поведінкою живих організмів.

До теперішнього часу накопичені достатні знання в галузі аналізу та синтезу біотехнічних систем завдяки біонічній методології, що передбачає дослідження саме тих особливостей будови та функціонування живого організму, які необхідні та достатні для вирішення конкретних завдань синтезу систем певного призначення.

Біотехнічні системи відрізняються багатим різноманіттям параметрів та їх неоднозначним зв'язком зі змінами, що протікають усередині та поза досліджуваними об'єктами та системами. Найбільшого поширення та висвітлення у літературі набули такі класи біотехнічних систем, як біотехнічні системи медичного призначення (БТС-М), біотехнічні системи ергатичного типу (БТС-Е) та біотехнічні системи цілеспрямованого управління поведінкою цілісного організму (БТС-У).

Аналіз літератури, присвяченої дослідженню та синтезу біотехнічних систем, дозволяє зробити такі висновки:

- наведені класифікації БТС не є повними, оскільки існує ряд БТС, які не входять до жодного зі згаданих класів. Тому можна виділити наприклад, новий клас - БТС життєзабезпечення людини та тварини;
- незважаючи на те, що поняття «біооб'єкт» включає всі живі організми, при розгляді БТС як біооб'єкт, як правило, використовується тільки людина. Для більш повного охоплення існуючих біотехнічних систем та розширення кругозору наведено різні приклади біотехнічних систем.

В результаті вивчення розділу 1 студенти повинні опанувати результати навчання:

ДРН 1. Знати і розуміти основні поняття і визначення в теорії біотехнічних систем, їх особливості та різновиди

1.1. Поняття системи. Організм як складна жива система. Системний принцип регулювання фізіологічних функцій

Загальна теорія систем увійшла історію науки з ім'ям Л. Берталанфі наприкінці 1940-х гг. У межах поняття системи слід виділити основні системні принципи:

- а) цілісність – не рівність властивостей системи сумі її частин;
- б) структурність – можливість опису системи через її структуру;

- в) ієрархічність - супідрядність складових елементів системи;
- г) взаємозв'язок системи та середовища.

Поняття функціональної системи як комплексу взаємодіючих компонентів для отримання корисного результату до сучасної фізіології ввів П. К. Анохін. При системному підході до оцінки цілісних фізіологічних актів виявлено імовірнісний характер поведінки об'єкта. Вибір реакції на дію зовнішнього подразника здійснюється системами живого організму і організмом в цілому в умовах невизначеності. Проте для біологічної системи невизначеність вибору обмежується реакціями, спрямованими на отримання корисного пристосувального результату.

На думку П. К. Анохіна, властивість досягати позитивного адаптивного результату виникла на ранніх щаблях еволюційних сходів. Однак своє завершення воно отримало лише у вищих тварин. Поява стійких систем з рисами саморегуляції стало можливим тому, що виник перший корисний результат цієї саморегуляції у вигляді стійкості, здатності до протидії факторам зовнішнього середовища.

Активне відображення дійсності, що представляє новий етап розвитку системного управління, виявилось у так званому випереджальному характері. Випередження, за П. К. Анохіном, - це активне, без очікування поштовху ззовні, відображення. Здатність випереджати зовнішні впливи – результат безперервного накопичення інформації, відображення зовнішнього світу. Мозок вищих тварин та людини є ідеальним інструментом відображення дійсності. Цей відбиток має активний характер. Тварина, що має високоорганізований мозок, вносить у це відображення свої корективи відповідно до життєвих потреб, що і дозволяє формувати поведінкові реакції. Зрештою вони лише засіб досягнення корисного пристосувального результату.

Взаємодія різних структур у функціональній системі, що складається, обумовлює її подальший розвиток на основі приватних механізмів інтеграції (нервових, гуморальних, ендокринних). У свою чергу, функціональна система, що склалася, детермінує діяльність окремих органів, піднімаючи їх роботу на новий якісний ступінь.

У фізіології живої системи можна виділити принаймні три рівні системного управління: мікроавтономний, макроавтономний та проміжний. У цьому розумінні мікроавтономний рівень підтримує сталість основних фізіологічних параметрів локальних систем, а макроавтономний передбачає регулювання внутрішніх режимів життєдіяльності стосовно впливу чинників довкілля. Системи управління, здійснюють пристосування мікрорівнів до змін внутрішнього середовища (другий рівень системності), можуть розглядатися як проміжні. Супідрядність цих рівнів, їхня єдність – необхідна умова формування системи управління фізіологічними функціями в цілісному організмі.

Цілісність як принцип роботи організму

Живий організм є єдине ціле, у якому приватні фізіологічні процеси підпорядковані закономірностям роботи складної цілісної системи.

Процес пізнання фізіологічних закономірностей немислимий без глибокого вивчення структури органу чи системи органів. Тому дослідження макро- та мікроструктури органу – необхідний етап пізнання сутності фізіологічних процесів. Зрозуміло, йдеться не про механічні аналогії, а про глибоке розуміння зв'язку між структурою та функцією живого органу чи цілісної живої системи. Кожен орган чи система органів виконує специфічну функцію. Однак самостійність системи чи органу в цілісному організмі є відносною. Живий організм є системою систем, що у процесі взаємодії із зовнішнім середовищем забезпечує отримання корисного пристосувального результату. Так, у реалізації поведінкової реакції, пов'язаної із задоволенням потреби тварини в їжі, різні фізіологічні реакції виявляються підлеглими рішенням головного завдання – отриманню їжі. Провідне значення у фізіологічних механізмах складних поведінкових актів належить нервовій системі.

Потреби живого організму можуть бути задоволені лише внаслідок його активної взаємодії із зовнішнім середовищем. Завдяки цьому живий організм росте, розвивається, накопичує енергію у вигляді пластичних речовин і багатих на енергію хімічних сполук. Ця енергія витрачається на виконання різних видів роботи, властивих живому організму: механічної, хімічної, електричної, осмотичної та інших. Програма роботи енергетичної системи організму виконується зовнішніми і внутрішніми управляючими системами.

Внутрішнє управління закладено у самій системі. В основі цієї форми управління лежать внутрішні за своєю природою механізми, що підкоряються загальним фізико-хімічним законам (наприклад, закону мас, що діють). Зовнішнє управління впливає на енергетичну систему через ядерну ДНК, інформосоми, інформаційну РНК, а також за допомогою нейросекреторних, ендокринних та інших хімічних регуляторів (у тому числі регуляторів, що діють в екологічних спільнотах). Інакше висловлюючись, зовнішнє управління виражається спеціальними механізмами, відокремленими від керованого елемента.

Генетична система, що управляє, виступає регулятором не по відношенню до самої себе, а до елементів, що лежать поза нею. ДНК структурних генів через систему інформосом та РНК передає закодовану в ній інформацію для синтезу ферментів, що визначають метаболічні реакції та процес біосинтезу білка. У клітинах організму функціонує трохи більше 2 – 8 % генетичної інформації. Припускають, що 92 – 98 % інформації геному (сукупність генів, які у одинарному наборі хромосом даного організму) блоковано гістонами (білки, які мають лужні властивості і які входять у ядра клітин у складі комплексів з ДНК). В управлінні репресорною або дерепресорною функцією гістонів беруть участь макромолекули, які отримують клітини організму в ембріональному періоді за допомогою

креаторного (творчого) обміну макромолекулами живої тканини. До групи міжклітинних «зв'язків» входять амінокислоти, їх полімери (оліго- та поліпептиди), похідні амінокислот, холестерину та вищих жирних кислот. Амінокислоти та їх похідні сполуки забезпечують міжнейронні та нервово-м'язові міжклітинні взаємодії.

Рух потоків енергії в організмі визначається головним чином синтезом, накопиченням вільної енергії у фосфорорганічних сполуках типу АТФ та акумулювання електричної енергії на мембранах мітохондрій. Характер цих процесів загалом подібний у всіх живих організмів, від анаеробних бактерій до вищих тварин.

Управління процесами життєдіяльності в організмі будується за принципом системної ієрархічності: елементарні життєдіяльності підпорядковані складним системним залежностям. Невипадково нервова система в людини і вищих тварин побудована за принципом підпорядкування нижчих відділів вищим. Нижчі рівні управління забезпечуються автоматичними системами регуляції, які підтримують заданий режим життєдіяльності. Центральна нервова система координує фізіологічні функції, визначаючи їх ритм та загальну спрямованість. У свою чергу, приватні форми фізіологічних функцій впливають на вищий керуючий апарат. Така форма контролю та взаємного впливу фізіологічних функцій – основа принципу системного управління в організмі.

Ритмічність фізіологічних функцій

Процеси життєдіяльності організму періодично посилюються чи послаблюються під впливом екзогенних (поза організмом) та ендогенних факторів (біологічна ритмічність). Відповідно до класифікації, запропонованої Ф. Халбергом, можна виділити біоритми високої частоти з періодом менше 1/2 год., від 1/2 до 20 год. .

До біоритмів низької частоти відносяться циркасептані (тижневі) – близько 7 діб, циркавігінтанні – близько 20 діб та циркатригінтанні (близькомісячні). Виділено також сезонні, річні та багаторічні ритми (наприклад, 18-річні ритми – цикли Метону).

Наприкінці ХІХ ст. німецький лікар В. Флісс зауважив, що деякі захворювання загострюються з періодичністю 23 дні (у чоловіків) та 28 днів (у жінок). Згодом австрійський професор А. Тельтшер звернув увагу на 33-денні коливання працездатності студентів. У наступні роки склалася теорія біоритмів фізичної, емоційної та інтелектуальної активності. У цій тріаді максимальний рівень фізичної, емоційної та інтелектуальної активності спостерігається з періодичністю 23, 28 та 33 дні відповідно.

Найбільш вивчені добові та навколодобові ритми. Фактори, що діють у процесах, що повторюються, мають 24-годинну періодичність. Тварини пристосовують свою генетично обумовлену схему поведінки до умов освітлення, чергування дня і ночі. Найбільш високий рівень фізіологічної активності протягом доби у людини відзначається між 8 – 13 та 16 – 19 год.

До цього часу можуть бути приурочені складні види трудової діяльності або тяжкі фізичні навантаження. У цей же час спостерігається і більш висока працездатність порівняно з післяобіднім або нічним часом доби.

Добре відомі коливання фізіологічної активності протягом року чи кількох років. Сезонні та річні ритми пов'язані із зміною висоти стояння сонця над горизонтом. Основою біологічних ритмів є внутрішні (ендогенні) лічильники часу. Вважають, що ендогенний відлік часу обумовлений швидкістю генетичної транскрипції та ритмічністю процесів внутрішньоклітинного обміну.

Ритмічні зміни життєдіяльності зберігаються навіть у разі, якщо зовнішні чинники залишаються незмінними чи, навпаки, різко змінюються. Наприклад, зміна температури довкілля неспроможна істотно змінити добові коливання температури тіла. У той самий час хімічне придушення деяких реакцій внутрішньоклітинного обміну може порушити ритмічність у роботі цілісного організму.

Біологічні ритми – один із проявів системності у роботі організму. Це, зрештою, результат системного відображення організмом екзогенних факторів на основі внутрішнього, природного ритму біологічної активності. Системний підхід у фізіології виступає як той сполучний елемент, який дозволяє розглядати функції живого організму як єдність структури та функції, що здійснюється в просторово-часових параметрах. Цей принцип впливає з основних законів діалектики і може бути методологічним фундаментом розкриття фізіологічних закономірностей.

Адаптація

Організм загалом і його системи відповідають на вплив агентів довкілля реакцією фізіологічної адаптації – активного пристосування до дії подразників. Всім добре відомий ефект адаптації температур шкірних рецепторів. Швидко адаптуються рецептори тиску, людина просто не помічає тиск одягу на шкіру. Однак не всі системи організму адаптуються однаково. Практично не адаптуються до дії подразників рецептори вестибулярного апарату та пропріоцептори (кінцеві утворення чутливих нервових волокон у скелетних м'язах, зв'язках) м'язів.

Фізіологічна основа адаптації - зниження збудливості живої тканини при тривалій дії подразника. У процесі систематичної м'язової діяльності діапазон адаптаційних реакцій розширюється, а первинна сила подразнюючого агента слабшає у зв'язку з підвищенням стійкості клітинних структур та зміною фізико-хімічних властивостей рідин та тканин організму. Корисний пристосувальний сенс адаптивних перебудов очевидний: вони забезпечують збереження сталості внутрішнього середовища організму, підвищують здатність живого організму протистояти руйнівному впливу факторів довкілля.

Фізичні вправи можуть набути і характеру надсильного подразника, якщо вони виконуються з великою інтенсивністю і в обсягах, що не відповідають віковим особливостям розвитку організму.

Реакції адаптації до різних факторів середовища мають риси спільності, що отримали назву загального адаптаційного синдрому Сельє (на ім'я канадського патолога). Найбільш загальним його проявом є первісне порушення функції (декомпенсація) з наступним пристосуванням до дії подразника (стадія відносної стійкості). Для оцінки ступеня адаптації можуть використовуватися такі критерії, як поріг та швидкість адаптації.

Поріг адаптації – це мінімальний зрушення у фізіологічних реакціях, що має виражений пристосувальний характер і відбувається під впливом подразника граничної сили. Для характеристики адаптації використовуються також показники реактивності фізіологічних систем, швидкості формування реакції на дію подразника.

У поняття обсягу адаптації організму входять комплекси фізіологічних реакцій, що забезпечують індивідуальне виживання, продуктивність (для сільськогосподарських тварин), здатність популяції до підтримки її структури та збереження чисельності. Відповідно до генетичної програми організм використовує різні механізми адаптації, доки буде знайдено її оптимальний варіант. Зокрема, при зміні характеру харчування, при переході з одного стану до іншого, з новим біологічним вмістом (наприклад, зимова сплячка у тварин) мобілізуються біохімічні механізми адаптації.

Рефлекторні реакції

Однією з форм прояву життєдіяльності є рефлекс – реакція організму на подразнення, реалізована через центральну нервову систему. Енергія зовнішнього подразника викликає рефлекторну відповідь через систему рецепторів, нервових провідників, центральну нервову систему та виконавчі органи. У простій схемі рефлексу є рецептор, нервовий провідник, центральний апарат переробки зовнішнього сигналу і виконавчий прилад (ефект – кінцевий елемент рефлекторної дуги).

Фізіологія терморегуляції

Здатність організму людини підтримувати постійну температуру обумовлена складними біологічними фізико-хімічними процесами регулювання теплоутворення. На відміну від холонокровних (пойкілотермних – різної теплоти) тварин температура тіла теплокровних (гомойотермних) тварин при коливаннях температури довкілля змінюється незначно. Постійність температури тіла людини носить відносний характер: відкриті ділянки шкіри за низької температури охолоджуються швидше, ніж закриті. Температура закритих ділянок тіла та внутрішніх органів практично не змінюється при коливаннях температури навколишнього повітря. Температура тіла незначно (не більше 0,5 – 0,7 °С) змінюється протягом

доби. Максимальні значення (37,0 – 37,1 °С) спостерігаються о 16 – 18 год, мінімальні (36,2 – 36,0 °С) о 3 – 4 год ранку. У людей похилого віку температура тіла падає до 35,0 – 36,0 °С. Тепловий баланс організму підтримується завдяки суворій пропорційності в утворенні теплоти та її віддачі.

Рівень теплоутворення залежить від інтенсивності обміну речовин, що йде із виділенням теплоти (екзотермічні хімічні процеси). Віддача теплоти регулюється переважно фізичними процесами (теповипромінюванням, теплопроведенням, випаровуванням).

М'язи – головний регулятор теплопродукції: за інтенсивного навантаження вони поставляють до 90 % теплоти. У нормальних умовах життєдіяльності на частку м'язів припадає 65 – 70 % теплопродукції. Другим за значимістю джерелом теплопродукції є печінка. Значне збільшення теплоутворення спостерігається під час м'язової роботи. Інтенсивне потовиділення при фізичному навантаженні до певної міри компенсує посилене теплоутворення. Але при сильній вологості та високій температурі навколишнього повітря організм може перегрітися. Підвищена теплопродукція не врівноважується відповідною віддачею тепла: при підвищеній вологості піт випаровується погано, його дія, що охолоджує, стає мінімальною.

Теплопродукція починає збільшуватися або зменшуватись при порушенні теплового комфорту. При падінні температури навколишнього повітря нижче +25 °С у оголеної людини збільшується теплоутворення. Те саме спостерігається у легко одягненої (двошаровий літній одяг) людини при зниженні температури повітря до +18...+20°С. Найбільше тепла організм віддає тепловипромінюванням і теплопроводом (60 – 65 %). За рахунок випаровування поту втрачається до 30% надлишкового тепла. Інші 5 - 10% йдуть на зігрівання повітря, що вдихається, води і їжі. Зрозуміло, ці величини умовні: їх коливання залежить від охолоджуючої здатності повітря, типу одягу, характеру виконуваної роботи. Швидко настає охолодження у воді, що має високу теплопровідність, і в холодному вологому повітрі. Так, при зануренні у воду з температурою +25 °С людина втрачає 30 - 34 кДж за 15 с, тобто приблизно стільки ж, скільки вона втратила б за цей же час, якби була оголеною при 50-градусному морозі. Тепловтрати у воді різко падають вже через 2 – 3 хв внаслідок звуження периферичних судин та зниження температури шкіри.

Теплопровідність шкіри у теплій воді вища, ніж у холодній. Тому купання в порівняно теплій і холодній воді при рівному тепловому навантаженні по-різному впливає на стан організму. Більш глибоке охолодження тканин відбувається зі збільшенням часу купання порівняно з теплою водою. Різко збільшується тепловіддача при зануренні у крижану воду. Вже після 20-секундного перебування у крижаній воді тепловтрати становлять близько 105 кДж/м². Збільшення тривалості купання до 30 с призводить до втрати 147 – 150 кДж/м². Холодове навантаження, що перевищує 190 кДж/м², є надмірним та діє за типом стресових навантажень.

Збільшення теплопродукції під час охолодження тіла досягається підвищенням енергообміну, посиленням функцій внутрішніх органів, мобілізацією функцій системи «гіпоталамус – гіпофіз – надниркові залози». Споживання кисню при слабкому холодному навантаженні збільшується на 35 – 37 %, за середньої та великої – на 55 – 75 %. Посилена тепловіддача компенсується підвищенням теплопродукції у печінці та скелетних м'язах. Тремтіння м'язів на холоді – це зовнішній прояв безумовно-рефлекторного механізму підвищення теплоутворення.

Якщо компенсаторні механізми виявляються не в змозі запобігти надлишковим втратам тепла, настає переохолодження. І тут периферичні судини тіла розширюються, посилюється віддача тепла, падає температура тіла. Розширення периферичних судин створює хибне враження надлишкового тепла. Подальше охолодження супроводжується уповільненням дихання, ослабленням серцевої функції, падінням кров'яного тиску. Потім наростають явища непереборної втоми та сонливості. При зниженні температури тіла до +24...+25°C настає смерть. Не менш небезпечно для життя та перегрівання. Початкові фази перегрівання компенсуються фізичними факторами терморегуляції.

Віддача надлишку тепла відбувається насамперед за рахунок розширення периферичних судин шкіри, у яких циркулює до 30 % всієї маси крові. Посилюється тепловіддача випаровуванням поту, випромінюванням. Почастішання дихання веде до збільшення випаровування з поверхні легневих альвеол. В результаті рясного потовиділення порушується іонна рівновага - з згодом виділяється сіль, що становить від 0,3 до 0,6% маси поту. Порушення іонної рівноваги може бути компенсовано прийомом кухонної солі (пиття трохи підсоленої води).

Важлива роль у терморегуляції належить і вищим відділам центральної нервової системи – корі та найближчим підкірковим центрам. Емоційне збудження, зміни у психічному стані істотно впливають на рівень теплопродукції та тепловіддачі. При деяких видах емоцій (страх, тривожність, лють) теплопродукція та тепловіддача різко підвищуються. Холодний піт, мурашки на шкірі - це типові зміни терморегуляційних реакцій при емоційному збудженні. Виразні зміни температури тіла спостерігаються у спортсменів при стартовому збудженні – зазвичай це підвищення теплопродукції внаслідок умовно-рефлекторної мобілізації фізіологічних функцій. При м'язовій роботі температура тіла може підвищуватися до +39...+40 °C.

Підвищення температури тіла до 41 °C супроводжується тепловим ударом. Продуктування тепла під час роботи граничної потужності досягає 4000 кДж/год, тобто перевищує теплопродукцію під час роботи помірної потужності приблизно вдесятеро. Перед відмовою від роботи, в результаті виконання її на межі функціональних можливостей, спостерігається різке підвищення температури тіла.

Підвищення температури тіла при пропасних станах, що супроводжують інфекційні захворювання, є результатом дії пірогенних речовин – продуктів

життєдіяльності хвороботворних агентів. Гарячковий стан при хворобі має адаптивне значення: підвищення обміну речовин за високої температури прискорює процес одужання.

1.2. Визначення та поняття біотехнічних систем

Біотехнічна система (БТС) – один із конкретних прикладів типового для наших днів практичного результату процесу інтеграції наук. Визначення цього терміна було сформульовано і прийнято на першій міжнародній конференції з біоніки у Варні (Болгарія) у вересні 1975 р. Воно найповніше відображає суть поняття: біотехнічна система є сукупністю біологічних і технічних елементів, об'єднаних у єдину функціональну систему цілеспрямованого призначення. Переваги БТС перед технічними та біологічними системами полягають у поєднанні позитивних якостей цих систем при взаємній компенсації їх недоліків.

Проблема створення біотехнічних систем відображає одну з найважливіших сторін науково-технічного прогресу – об'єднання та консолідацію вчених та спеціалістів точних та біологічних наук. Біотехнічна система - це особливий клас великих систем, що є сукупністю біологічних і технічних елементів, пов'язаних між собою в єдиному контурі управління. Причому конструктивне рішення технічних елементів має бути таким, щоб воно максимально сприяло взаємодії з біологічними елементами. БТС включає біологічні та технічні підсистеми, які об'єднані прямими і зворотними зв'язками і загальними алгоритмами управління. Кожній із виділених підсистем властива своя специфіка та свої особливості. Серед особливостей біологічної підсистеми можна назвати:

- її структурна та функціональна складність;
- усі параметри біологічної підсистеми змінюються з різними швидкостями;
- найважливіша властивість цієї підсистеми – гомеостаз, тобто збереження кількісних показників найважливіших параметрів незалежно від зовнішніх впливів у певних межах;
- у живому організмі узгоджено діють підсистеми, що реагують на різні збурення,
- хімічні, енергетичні, інформаційні, а реакція організму на кожен вид збурень характеризується різними постійними часу, що лежать в діапазоні від сотих часток секунд до декількох годин (днів, місяців).

Таким чином, біологічну підсистему можна охарактеризувати як складноорганізовану структуру з багатьма входами і виходами, в якій процеси протікають з різною швидкістю, а як вихідні параметри можуть виступати концентрація речовин і швидкість їх зміни в різних фізіологічних системах, рівень і швидкість зміни енергетичних показників, а також різноманітні показники поведінкових реакцій. Вимірювання зазначених параметрів проводить технічна підсистема, та коригування яких можливе з

допомогою медикаментозних та інших способів впливу. Як об'єкт дослідження або як біологічна підсистема виступає людина чи функціональні системи його організму, і навіть інші живі організми. Технічна підсистема включає різні пристрої та цілі комплекси та, як правило, ЕОМ, що вимагає розробки дуже складних алгоритмів її управління.

Для технічної підсистеми властиві свої особливості:

- вона може мати різний рівень складності, а пристрої технічної підсистеми можуть втручатися у функціонування будь-якого контуру всієї біотехнічної системи;
- втручання може бути різним, що залежить від призначення БТС. У більшості випадків втручання має характер інформаційного впливу, тобто технічна підсистема видає сигнали, що впливають на зміну стану центральних і периферичних нервових механізмів (психоемоційний вплив), крім того, можливе втручання фізичного навантаження, температурних, лазерних, радіобіологічних та інших впливів. Причому тимчасова константа цих впливів значно більше, ніж в інформаційного впливу. У лікувальних біотехнічних системах можливе втручання лише на рівні обміну речовин. У цьому випадку зовнішнім сигналом, що управляє, є речовина, час дії якої коливається від декількох хвилин до декількох годин.

До біотехнічних систем однаковою мірою відносяться системи, у яких людина виконує роль керівника ланки (системи ергатичного типу), і технічні системи, управляючі організмом людини (штучне дихання, кровообіг) і популяціями живих організмів (біотехнічні системи примусового управління поведінкою тварин). Перевага БТС перед технічними та біологічними системами полягає у поєднанні позитивних якостей обох систем при взаємній компенсації їхніх недоліків. Проте різна природа сполучених систем робить особливо важливим у процесі синтезу БТС вибір режимів функціонування технічної частини системи та застосування таких конструктивних рішень елементів, які максимально відповідали б морфологічним і психофізіологічним особливостям сполучених з нею біологічних об'єктів системи.

1.3. Основні етапи синтезу біотехнічних систем

Незважаючи на різноманіття БТС, основні етапи їхнього синтезу залишаються загальними для всіх випадків.

Підготовчий етап (етап I). На цій стадії розробляють структурно-функціональну схему БТС, конкретизують її цільову функцію та можливі режими роботи. Визначають біологічний об'єкт та попередній алгоритм його функціонування в БТС. З апріорних даних створюють модель БТС з математичною моделлю біологічного елемента. Наприклад, для людини-оператора – модель передавальної функції управляючої ланки, для апарату

штучного кровообігу – модель транспортної функції кисню тощо. За відсутності апріорних даних для наближеного математичного опису функціонування біологічної ланки будують змішану модель, де проводять біонічне дослідження об'єкта з метою зняття відповідних кількісних характеристик.

Управлінське узгодження показників елементів БТС (етап II). На цій стадії виконують ітераційні процедури узгодження показників елементів БТС в єдиному контурі управління. При цьому всі технічні елементи, як і фактори зовнішнього середовища, що впливають, досить коректно моделюють на ЕОМ, виходи моделі сполучають з входами моделі біологічної ланки. Проводять комплексне дослідження функціонування БТС з метою оптимізації характеристик кожної з ланок. В результаті дослідник отримує певний набір характеристик-вимог, яким має відповідати біологічна ланка для нормального функціонування БТС у заданому діапазоні режимів. При необхідності уточнюють визначальні ознаки та критерії функціональної подібності для вибору експериментальних тварин під час проведення складних експериментів в екстремальних умовах.

Практичне значення результатів цього етапу полягає в тому, що можна, наприклад, відібрати операторів для БТС ергатичного типу за певною множиною ознак або підібрати прямий біологічний аналог людського організму при експериментах зі штучним технічним серцем, призначеним для імплантації в організм людини.

Інформаційне узгодження (етап III). На цій стадії досліджують інформаційні процеси, що забезпечують дотримання принципів адекватності та ідентифікації інформаційного середовища. Для ергатичних систем етап зводиться до дослідження можливостей мінімізації вхідної (аферентної) інформації та до розробки методів її перетворення та пред'явлення сенсорним органам оператора для побудови концептуальної моделі в мозку оператора, простої і водночас досить повної для прийняття правильного рішення. На змішаній скоригованій моделі в умовах керованого експерименту проводять статистичні випробування при суворому обліку (вимірних кількісно) факторів зовнішнього середовища та стану технічної частини системи. Кориguють вирішальні правила, закладені у вигляді програм системи обробки інформації про стан біологічного об'єкта. Розробляють вимоги до спеціальних технічних пристроїв, які узгоджують інформаційні та управлінські характеристики технічної та біологічної частин БТС, які отримали найменування логічних фільтрів-перетворювачів (ЛФП).

Заключний етап (етап IV). Передбачає проведення дослідження БТС у напівнатурних (модельних) та натурних умовах. Обробляють дані експерименту та остаточно коригують математичну модель. Готують завдання на інженерну розробку БТС.

1.4. Класифікація біотехнічних систем

За характером основної цільової функції біотехнічні системи можна поділити на три групи:

- 1) біотехнічні системи медичного призначення (БТС-М);
- 2) біотехнічні системи ергатичного типу, тобто БТС з людиною-оператором як керуючою ланкою (БТС-Е);
- 3) біотехнічні системи цілеспрямованого управління поведінкою цілісного організму (БТС-У).

Біотехнічні системи медичного призначення

Ця група систем призначена для використання з медичною метою, головні з яких:

- діагностика стану живого організму (поточна, що проводиться в реальному масштабі часу, та диференціальна, що здійснюється у процесі апостеріорної обробки медико-біологічної інформації);
- управління станом організму для його нормалізації (методами дискретної чи безперервної корекції);
- тимчасова чи тривала компенсація втрачених функцій органів чи фізіологічних систем живого організму;
- протезування та корекція функцій сенсорних систем або рухового апарату;
- різні медико-біологічні дослідження та лікувальні процедури, пов'язані із застосуванням приладів активного втручання, з'єднаних із живим організмом у єдину біотехнічну систему.

Біотехнічні системи ергатичного типу

У подібних системах або (за загальноприйнятою термінологією) у системах «людина – машина» (іноді, особливо в авіаційній ергономіці, у системах «людина – техніка – середовище») біологічна ланка представлена людиною-оператором, що виконує різні функції у замкнутому контурі управління технічною системою. Оскільки властивості біологічних елементів системи, як правило, не інваріантні до впливу зовнішніх і внутрішніх факторів, оптимальна БТС-Е повинна володіти властивістю подвійної адаптації: на системному рівні – інтегральною адаптацією до зміни зовнішнього середовища та ситуацій (зовнішньою адаптацією) та внутрішньою адаптацією на елементному та підсистемному рівнях, коли технічні елементи системи або цілі підсистеми змінюють свої характеристики (а іноді й структуру) на функції зміни стану біологічних елементів системи.

Основний метод синтезу БТС-Е – моделювання. Складність його обумовлена необхідністю побудови ієрархічної багаторівневої моделі з

різними «дозвільними здібностями», які залежать від конкретних завдань дослідження. У процесі аналізу та синтезу БТС-Е практично доводиться мати справу з моделюванням на чотирьох рівнях дозволу:

- тканинному (у разі моделювання процесів метаболізму, щодо енерговитрат організму людини в процесі діяльності);
- органному (при біонічних дослідженнях органів сприйняття для оптимального поєднання їх із технічними елементами інформаційних каналів);
- організмовому (при дослідженні поведінки оператора у процесі управління динамічними об'єктами);
- популяційному (під час створення методів управління популяціями живих організмів із єдиною метою організації їх цілеспрямованої поведінки).

Біотехнічні системи управління поведінкою цілісного організму та популяціями біологічних об'єктів

Такі системи мають багато спільного з погляду методів впливу з БТС управління станом. Як правило, контроль за станом живого організму в БТС-У – невід'ємна частина процесу управління, а відповідні технічні засоби є підсистемою у загальній структурній схемі БТС-У. Ця обставина пояснюється двома причинами: по-перше, контроль за станом живого організму, включеного до контуру управління БТС-У, тобто – один із методів визначення адекватності керуючих впливів та режиму функціонування всієї БТС, наприклад БТС-Е, де контроль за станом оператора та прогнозування його можливого погіршення забезпечують необхідні надійність та ефективність функціонування всієї БТС. По-друге, стан живого організму, що є об'єктом управління, багато в чому визначає характер його поведінкових реакцій.

Крім зазначених класів БТС виділяється окремий клас – БТС життєзабезпечення живих організмів. Система життєзабезпечення (СЖЗ) являє собою сукупність технічних засобів, призначених для створення, зміни та підтримки умов щодо нормальної життєдіяльності людини та тварин. Таким чином, БТС СЖЗ складаються з біологічної та технічної складових та виконують функцію підтримки нормальних умов життєдіяльності живих організмів.

Оскільки поняття «біооб'єкт» включає всі живі організми, то введений клас БТС СЖЗ представлений біотехнічними системами, де як біологічна складова, крім людини, виступають такі тварини, як кури та корови.

Питання для самоконтролю

1. Що таке біотехнічна система?
2. Які основні властивості біотехнічних систем можна назвати?
3. Які переваги вищих форм «біологічної організованості», порівняно з нижчими, ви можете назвати?
4. Що таке радіус адаптації біологічної підсистеми у біотехнічній системі?
5. Які принципи організації управління, які у біологічних системах?
6. Які основні етапи синтезу біотехнічних систем?
7. На які групи можна розділити біотехнічні системи за цільовою функцією?
8. Що розуміємо під біотехнічними системами медичного призначення?

Розділ 2. Властивості матеріалів для біотехнічних систем

Традиційно матеріали, що використовуються у приладобудуванні, поділяються на електротехнічні, конструкційні та спеціального призначення.

Електротехнічні матеріали характеризуються певними властивостями щодо впливу електричних та магнітних полів; вони розробляються та виробляються для застосування у техніці.

Медичні матеріали можна зарахувати до матеріалів спеціального призначення.

Окремі аспекти класифікації матеріалів будуть розглянуті нижче.

Аналіз особливостей застосування матеріалів у біотехнічних системах та медицині ми почнемо з короткої характеристики їх основних властивостей.

Функціональні властивості матеріалів можна поділити на механічні, хімічні та фізичні. Цей розподіл умовний, оскільки механіка – також розділ фізики.

Під механічними властивостями мається на увазі поведінка матеріалу, що перебуває під різного роду навантаженнями. Під терміном “фізичні властивості” розуміється поведінка матеріалів під впливом різних видів енергії, включаючи нагрівання, електрику, магнетизм, світло, звук, радіацію тощо.

При конкретному використанні матеріалів вирішальне значення мають певні властивості або їх комбінація. Наприклад, в оптичних протезах важливу роль відіграє їх прозорість, в електродах, що імплантуються, - електрична провідність і електроізоляція, в ріжучих інструментах - твердість і т.д.

В результаті вивчення розділу 2 студенти повинні опанувати результати навчання:

ДРН 1. Знати і розуміти основні поняття і визначення в теорії біотехнічних систем, їх особливості та різновиди.

ДРН 2. Знати властивості і особливості використання матеріалів для біотехнічних систем.

2.1. Механічні властивості

Механічні властивості матеріалу проявляються у вигляді його реакції на навантаження і зміну форми.

Здатність матеріалу протистояти руйнуванню називається міцністю, а здатність чинити опір деформаціям – жорсткістю. Кількісною мірою деформації є відносне збільшення чи зменшення розмірів.

Механічні властивості матеріалів характеризуються межами міцності при розтягуванні, стисканні, згинанні та крученні; відносним подовженням перед розривом, та крихкістю. Твердість матеріалу зазвичай оцінюється за шкалою Брінелля.

Крім зазначених властивостей, для неметалевих матеріалів повинні розглядатися такі механічні властивості, як пружність, плинність і в'язкість.

Міцність – це здатність матеріалу чинити опір впливу зовнішніх сил, не руйнуючись. Міцність оцінюється для більшості матеріалів величиною межі міцності при розтягуванні.

Показник міцності і подовження при розтягуванні широко використовується при оцінці механічних властивостей металів, пластмас, гуми, тканин, ниток та ін.

Так, наприклад, міцність пластмас і скла на стиснення в 15 - 20 разів більше, ніж на розтяг і може бути порівнянна з міцністю на розтяг сталі (до 100 МПа).

Твердість – це здатність матеріалів чинити опір дряпанню або вдавлюванню в них будь-якого тіла. Цей показник має особливе значення для металів. Існують обґрунтовані методи визначення твердості для металів: метод Брінелля (вдавлювання сталевий кульки) і метод Роквелла (вдавлювання конусоподібної алмазної піраміди). Число твердості визначають за спеціальними таблицями. По Брінеллю визначають твердість сирих (термічно не оброблених) металів, за Роквеллом – твердих загартованих виробів, наприклад різальних інструментів.

Пружність – це здатність матеріалу змінювати свою форму під дією зовнішніх сил та відновлювати її після припинення дії цих сил. Високу пружність, наприклад, повинна мати сталь для різних пружинних інструментів (пінцети, кровоспинні затискачі та ін.).

Відношення навантаження, при якому у зразка з'являються залишкові подовження, до площі його первинного поперечного перерізу називається межею пружності. Таким чином, межа пружності вимірюється так само, як і межа міцності (в МПа). Сталь має межу пружності близько 30 МПа, а свинець, що майже не має пружності, всього 0,25 МПа.

Зміна деформації у часі за постійного навантаження називається повзучістю. Якщо після зняття навантаження після деякого часу деформація зникає повністю, то така післядія називається пружною.

При впливі циклічних навантажень на матеріали та конструкції руйнування може наступити при напругах, менших за межу пружності. Процес поступового накопичення пошкоджень матеріалу під дією повторно-змінної напруги, що призводить до утворення тріщин і руйнування, називають втомою.

При циклічно змінних напругах міцність матеріалу характеризують межею витривалості – найбільшою напругою, при якій зразок, не руйнується при будь-якій великій кількості циклів. Величина межі витривалості залежить як від властивостей матеріалу, так і від характеру зміни напруг у часі, стану поверхні елемента конструкції і наявності в ній концентраторів напруг. Природа втомного руйнування обумовлена особливостями будови матеріалу. При цьому структурні неоднорідності та місцеві нерівномірності у розподілі внутрішніх сил є визначальними. Зі зростанням зовнішніх сил число вогнищ пластичної деформації та мікротріщин зростає. У граничному стані цей процес набуває лавиноподібного характеру. Втомене руйнування являє собою процес, що складається з двох фаз.

Жорсткість – здатність елемента конструкції чинити опір утворенню деформацій.

Стійкість – здатність конструкції протистояти впливам, що прагнуть вивести її з вихідного стану рівноваги.

В'язкість – це здатність матеріалів не руйнуватися при дії на них ударних навантажень. В'язкість характеризує швидкість процесу деформації матеріалу під дією сили, що розтягує. В'язкість також визначається як властивість твердих тіл необоротно перетворювати теплоту на механічну енергію, повідомлену тілу в процесі його деформації.

Ударна в'язкість – це здатність матеріалу чинити опір динамічним навантаженням. Визначається як відношення витраченої на злам зразка роботи до площі поперечного перерізу в місці надрізу.

Для випробування виготовляють спеціальні стандартні зразки, що мають форму квадратних брусків із надрізом. Випробовують зразок на маятникових копрах. Вільно падаючий маятник копра б'є по зразку з боку, протилежному надрізу. При цьому фіксується робота, витрачена на злам.

Високу ударну в'язкість повинні мати, наприклад, медичні долоти і молотки, щоб вони не руйнувалися при ударі.

Циклічна в'язкість – це здатність матеріалів поглинати енергію при повторно змінних навантаженнях. Матеріали з високою циклічною в'язкістю швидко гасять вібрації, які часто спричиняють передчасне руйнування.

В'язкість рідин і газів – властивість рідин і газів чинити опір переміщенню однієї частини відносно іншої.

Динамічна в'язкість – кількісна характеристика опору рідини або газу зсуву одного шару відносно іншого.

Кінематична в'язкість – відношення динамічної в'язкості до щільності рідини.

Пластичність – це здатність матеріалів, не руйнуючись, змінювати під дією зовнішніх сил свою форму і зберігати змінену форму після припинення дії сил. Свинець, наприклад, є одним із найбільш пластичних металів. Мірою пластичності може бути відносне подовження. Ця величина вимірюється у відсотках від початкової довжини зразка при випробуванні на розтяг. При нагріванні пластичність металів, скла, низки пластмас зростає, а міцність зменшується. Ці властивості матеріалів використовують для надання їм потрібної форми методами кування, пресування, штампування, прокатки.

Крихкість – це здатність матеріалів під дією зовнішніх сил не змінювати або майже не змінювати свою форму, але швидко руйнуватися. Крихкими є скло, чавун, деякі пластмаси, наприклад, полістирол. Для крихких матеріалів величина подовження перед розривом вписується у 2-5 %, інколи ж вимірюється частками відсотка.

Великий вплив на прояв властивостей пластичності та крихкості надає час навантаження. При швидкому навантаженні різкіше проявляється властивість крихкості, а при тривалому впливі навантаження – властивість пластичності. Ряд неметалевих матеріалів, як-от гума, пластмаси, мають

схильність до старіння, тобто до зміни (зниження) міцності з часом під впливом різних факторів зовнішнього середовища. Так, під впливом сонячної радіації, озону, зміни температури прискорюється процес погіршення механічних властивостей гуми та низки пластмас. Наприклад, пластмасові шприци багаторазового використання зі збільшенням кількості циклів температурної стерилізації поступово втрачають прозорість, потім матеріал розтріскується і розшаровується. Старіння металів і сплавів відбувається протягом більш тривалого часу і зумовлено особливостями взаємодії з навколишнім середовищем. Безперечно, механічні властивості матеріалів важливі при використанні їх у будь-якій конструкції. Особливого значення мають механічні властивості матеріалів-імплантатів для внутрішньотканинного застосування при ендопротезуванні.

2.2. Хімічні властивості

Хімічні властивості визначаються хімічним складом матеріалу. Показники вмісту основних речовин і домішок більшості матеріалів широко використовуються в оцінці їх властивостей. Значення хімічного складу дає можливість судити про ряд властивостей матеріалу та його стійкість до різних впливів. Так, наприклад, певний відсоток вмісту хрому сталі роблять її нержавіючою; підвищений вміст сірки та фосфору перетворює сталь на тендітний, непридатний до застосування матеріал; хімічні властивості скла повністю визначаються його складом.

Хімічна стійкість – це стійкість матеріалу до взаємодії з різними хімічно активними речовинами. Для металів велике значення має корозійна стійкість. При визначенні хімічної стійкості зразки матеріалів на тривалий час поміщають в умови, близькі до тих, у яких вони повинні реально виконувати свої функції, або ще більш суворі з точки зору концентрації хімічної активності середовища, температури тощо. Після цього визначають зміну зовнішнього вигляду зразків, їх маси, а в певних випадках - характеристики біологічного об'єкта, що знаходився в контакті з матеріалом. Однією з найважливіших вимог до матеріалів, які використовуються у медицині, є їх біологічна інертність, тобто повна відсутність хімічних реакцій із тканинами живого організму.

2.3. Електричні властивості

Електричні властивості матеріалів найповніше розкривають їхню природу і сутність. Основною властивістю матеріалів відносно електричного поля є електропровідність, тобто здатність проводити електричний струм під впливом прикладеної постійної електричної напруги.

Електричний струм – це впорядкований, спрямований рух електричних зарядів у просторі. За відсутності електричного поля тепловий рух носіїв заряду є хаотичним.

Значення питомого електричного опору та питомої електричної провідності різних матеріалів як природного, так і штучного (синтетичного) походження змінюються у широкому діапазоні величин.

У матеріалів у надпровідниковому стані питомий опір практично дорівнює нулю, а у розріджених газів прагне до нескінченності.

Величина електропровідності матеріалу залежить від концентрації носіїв заряду та їхньої рухливості.

При класифікації матеріалів за електричними властивостями, крім значення питомого опору, необхідно враховувати і фізичну природу електропровідності, зокрема вид вільних носіїв заряду, залежність електропровідності від температури.

Розглянемо коротко основні технічні застосування провідників, напівпровідників та діелектриків.

Провідникові матеріали призначені для проведення електричного струму. До них також відносяться, з одного боку, надпровідникові та кріопровідникові матеріали, питомий опір яких за низьких (криогенних) температур дуже малий, а з іншого — матеріали високого опору, що застосовуються для виготовлення резисторів та електронагрівальних елементів.

Напівпровідникові матеріали використовують у техніці в тих випадках, коли необхідно управління провідністю матеріалу (або приладу) за допомогою електричної напруги, температури, освітленості та ін.

Діелектричні матеріали як речовини з високим питомим опором застосовують як електроізоляційні, які перешкоджають проходженню струму небажаними шляхами. У конденсаторах діелектричні матеріали служать для створення необхідної електричної ємності. Електричні властивості матеріалів мають велике значення, наприклад, при створенні електродів, що вживлюються, таких електронних пристроїв як вікопідйомники, штучні водії ритму серця та ін. Зрозуміло, що електрод повинен бути хорошим провідником з надійною діелектричною ізоляцією провідника від живих тканин. У функції ізолюючого покриття входить також механічний захист та гідроізоляція електрода. Одним із захисних матеріалів, найбільш придатним за своїми властивостями, виявилися епоксидні смоли, які тверднуть при кімнатній температурі.

2.4. Магнітні властивості

Усі речовини у природі є магнетиками, тобто володіють певними магнітними властивостями і певним чином взаємодіють із зовнішнім магнітним полем. Магнітні властивості речовини залежать від магнітних властивостей ізольованих елементарних частинок, структури атомів та молекул, а також їх груп.

Магнітні властивості атома переважно визначаються магнітними властивостями електронів. Магнетизм інших частинок відносно малий. Так, магнітний момент атомного ядра приблизно в тисячу разів менше магнітного

моменту електронної оболонки атома. Магнітний момент електрона виникає внаслідок руху електрона по орбіті (орбітальний момент) та наявності у нього спіна (спіновий момент). Магнітний момент багатоелектронного атома є сумою магнітних моментів всіх електронів, включаючи як орбітальні моменти, так і спінові. Кожен електрон робить в повний магнітний момент атома незалежний векторний внесок.

Відповідно до сучасних уявлень про магнетизм розрізняють такі основні типи магнітного стану речовини: діамагнетизм, парамагнетизм, феромагнетизм, антиферомагнетизм і ферримагнетизм (нескомпенсований антиферомагнетизм). Речовини, у яких проявляються ці явища, відповідно називають: діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, антиферомагнетики, ферримагнетики.

Окремі класи магнетиків розрізняються за величиною та знаком магнітної сприйнятливості, а також за характером залежності магнітних характеристик від температури та напруженості магнітного поля.

Діамагнетиками називають речовини, у яких має місце повна взаємна компенсація як орбітальних, так і спінових магнітних моментів. Фізична природа діамагнетизму заснована на класичному уявленні про атом як систему електронів, що рухаються навколо ядра за певними замкнутими траєкторіями-орбітами з деякою кутовою швидкістю. Якщо на атом накладається магнітне поле, що повільно змінюється, то ця кутова швидкість змінюється, а радіус орбіти залишається незмінним. Зміна кутової швидкості призводить до виникнення магнітного моменту.

До діамагнітних речовин відносяться водень, інертні гази, азот, хлор, вода, більшість органічних сполук, ряд металів, а також графіт, скло та ін.

Діамагнетизм немає простого практичного застосування. До найцікавіших діамагнетиків відносяться надпровідники. Вони мають нескінченно велику діамагнітну сприйнятливість — властивість, яка надзвичайно корисна при конструюванні надпровідних магнітів.

Парамагнетиками називаються речовини, в яких взаємодія між постійними магнітними моментами атомів - елементарними магнітними диполями – мале, внаслідок чого при звичайних температурах під дією теплового руху молекул магнітні моменти атомів розташовуються статистично рівномірно відносно будь-якого напрямку та сумарний магнітний момент дорівнює нулю. Під впливом зовнішнього магнітного поля створюється переважний напрям розташування елементарних магнітних моментів, тобто тіло виявляється намагніченим, проте при звичайних полях та температурах намагніченість парамагнетиків дуже мала.

Проявом парамагнетизму є незалежна орієнтація магнітних моментів атомів та іонів під дією зовнішнього магнітного поля. Оскільки моменти орієнтуються у бік поля і цим збільшують його, магнітна сприйнятливість більше нуля. Парамагнетизм характеризується двома незалежними факторами. Один із них – температурна залежність сумарної намагніченості всього зразка, інший – природа самих магнітних моментів атомів.

До парамагнетиків відносяться кисень, окис азоту, солі заліза, кобальту та нікелю, лужні метали.

Парамагнетизм в атомах чи іонах не існує один: одночасно з ним завжди мають місце і діамагнітні властивості. Оскільки обидва ці ефекти протилежні один одному за знаком, сумарні магнітні властивості матеріалу визначаються найбільшим із них. Для більшості матеріалів величина парамагнітної сприйнятливості значно більше діамагнітної, тобто парамагнетизм зазвичай переважає діамагнетизм.

Парамагнітні речовини використовуються як робочі тіла в квантових парамагнітних підсилювачах і генераторах.

Феромагнетиками називають речовини, що характеризуються намагнічуванням недобудованих внутрішніх оболонки атомів, оскільки магнітні моменти заповнених оболонки дорівнюють нулю, а зовнішні валентні електрони металу узагальнені.

Такими елементами є перехідні метали групи заліза і рідкоземельні елементи.

Наявність магнітного моменту в атомів обумовлено лише некомпенсованими спіновими магнітними моментами, оскільки орбітальні магнітні моменти дуже малі. Для феромагнетиків, при відсутності зовнішнього поля, енергетично вигідним є паралельне розташування магнітних моментів сусідніх атомів усередині домену. При поміщенні феромагнітного матеріалу в магнітне поле одночасно відбуваються процеси орієнтації магнітних моментів доменів та усунення їх меж (зміна об'єму). У слабкому полі переважає процес оборотного усунення кордонів, тобто зростання об'єму доменів, у яких магнітний момент, спрямований уздовж осі легкого намагнічування, становить найменший кут із напрямком зовнішнього поля. При посиленні поля процес йде інтенсивніше і набуває незворотного характеру, крива намагнічування стає крутіше.

Антиферомагнетики – це речовини, в яких магнітні моменти атомів взаємодіють так, що прагнуть вишикуватися антипаралельно один одному, тому має їх взаємна компенсація. Магнітна сприйнятливість антиферомагнетиків мала. У слабких полях магнітна сприйнятливість практично не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля, у сильних є складною функцією напруженості поля. Певною мірою властивості антиферомагнетиків схожі з властивостями парамагнетиків. Пара- та антиферомагнітні речовини поєднують позитивна магнітна сприйнятливість і компенсація магнітних моментів атомів. Відмінність у тому, що спінові моменти парамагнетиків орієнтовані хаотично, а антиферомагнетиків – паралельно одне одному.

До антиферомагнетиків відносяться рідкоземельні метали; багато оксидів, хлориди, сульфідів, карбонати перехідних елементів, наприклад, на основі марганцю.

Феримагнетиками (або некомпенсованими антиферомагнетиками) називають речовини, в яких магнітні моменти атомів взаємодіють так, що прагнуть вишикуватися антипаралельно один одному, однак величини цих

магнітних моментів мають різні значення, завдяки чому результуюча намагніченість може бути великою.

До феримагнетиків відносяться ферити, які є магнітною керамікою, що складається з суміші окису заліза з оксидами інших металів.

Багато властивостей феримагнетиків якісно аналогічні властивостям феромагнетиків, проте є й суттєві відмінності. Наприклад, феримагнетики (ферити) відрізняються від феромагнетиків меншою величиною індукції насичення і мають складнішу температурну залежність основних магнітних параметрів.

2.5. Стійкість матеріалів до різних вплив

Дуже важливою є здатність матеріалу зберігати свої функціональні властивості при впливі різних факторів зовнішнього середовища або середовищ живого організму.

Серед теплових властивостей матеріалів, що застосовуються в медицині, особливо важливі теплопровідність, теплоємність, нагрівальна стійкість, холодостійкість, термостабільність, стійкість до термоударів. Як правило, матеріали, що мають високу теплопровідність і міцність (метали), мають і високу стійкість до термоударів. Серед неметалів ці властивості мають кварцове скло і берилієва кераміка – брокерит, що має дуже високу теплопровідність.

Вологі властивості матеріалів характеризуються гігроскопічністю, тобто здатністю сорбувати вологу з довкілля, і вологопроникністю, тобто здатністю пропускати вологу. Гідрофільність – це здатність матеріалу змочуватися водою. Гідрофобність – нездатність матеріалу змочуватися водою. Гідрофобні матеріали (багато металів, деякі полімери) називають також водовідштовхувачами.

Розчинність матеріалів оцінюється їх стійкістю до дії різних рідин, із якими ці матеріали стикаються. Розчинність визначається кількістю матеріалу, що переходить в розчин за одиницю часу з одиниці поверхні матеріалу, або концентрація насиченого розчину.

Світлостійкість проявляється без зміни функціональних властивостей матеріалу під дією світлових і особливо ультрафіолетових променів, які викликають різні хімічні реакції та старіння ряду органічних матеріалів (гума, капрон). Під дією світлового опромінення деякі матеріали втрачають механічну міцність та еластичність, внаслідок чого у них з'являються тріщини.

Радіаційна стійкість характеризує здатність матеріалу функціонувати, не втрачаючи основних властивостей за умов опромінення чи після радіаційного впливу.

При жорсткому електромагнітному випромінюванні (рентгенівське та гамма-випромінювання), електрони високих енергій, важкі заряджені частинки (протони, альфа-частинки) та нейтрони поглинаються речовиною, створюючи різноманітні радіаційні дефекти, що призводять до зміни

властивостей матеріалів. Часто радіаційну стійкість виражають загальною кількістю радіоактивних частинок, що потрапляють на одиницю площі речовини і викликають помітне погіршення його основних характеристик. У ряді випадків радіаційна дія на матеріали викликає корисні зміни структури, надає їм нові властивості (радіаційне зшивання полімерів, іонне легування напівпровідників та ін.).

2.6. Вимоги, що пред'являються до матеріалів для медико-біологічного застосування

Вимоги, які пред'являються до матеріалів для конкретного медико-біологічного застосування, повинні враховувати як природу та стан тканин організму, з якими здійснюється контакт, так і тривалість контакту. Крім того, необхідно брати до уваги характер контакту – зовнішній вплив або внутрішньотканинне використання (тимчасове або постійне). Сформулювати вимоги до кожного конкретного випадку неможливо, але матеріали повинні відповідати вимогам, зумовленим специфікою їх застосування.

Найзагальніші вимоги до матеріалів для медико-біологічного застосування можуть бути сформульовані наступним чином.

1. Біологічна сумісність матеріалу та середовища, в якому він повинен функціонувати (відсутність токсичних реакцій, алергії, антигенної відповіді, денатурації білків тощо).

Особливе значення має гемосумісність і тромборезистентність матеріалу, виключення можливості руйнування клітинних елементів крові, тромбозів та тромбоемболій. Контакт абіотичного матеріалу з тканинами та середовищами організму не повинен викликати пухлиноутворення. Крім того, залежно від специфіки застосування, матеріал повинен мати бактерицидну дію; бути стійким до стирання та руйнування в середовищі організму, здатним до утворення дифузних плівок; служити як адсорбент або носій кисню. Матеріал повинен відповідати багатьом іншим вимогам.

2. Стабільність функціональних властивостей матеріалу протягом необхідного часу, в кожному конкретному випадку застосування.

3. Можливість стерилізаційної обробки з метою дотримання правил санітарії та гігієни без зміни властивостей та форми матеріалу чи виробу.

Розглянемо зазначені вище вимоги докладніше.

Біологічна сумісність

Проблема біологічної сумісності охоплює вплив біологічного середовища на матеріал, та вплив матеріалу на навколишні тканини. Біологічно сумісні матеріали потрібно проектувати на молекулярному рівні.

Початковою стадією такого проектування є визначення молекулярної сумісності тих чи інших матеріалів із біологічною субстанцією, тобто аналіз того, наскільки гладко протікає "взаємне звикання" цих середовищ.

Живий організм складається з найширшої гами різних клітин, що утворюються біомолекулами різної природи, різноманітних типів, форм та різновидів. Клітини з'єднуються, агрегуються і утворюють тканину, яка також дуже неоднакова, гетерогенна і поділяється на безліч видів і типів (епітелій, ендотелій, кісткова, суглобова, нервова, м'язова, сполучна та ін.). Різноманітні агрегації тканинних ділянок та областей у свою чергу поєднуються у більші та завершені утворення, звані органами тіла (шкірний покрив, шлунок, серце, легені, печінка, нирки та ін.). Інакше кажучи, кожен орган тіла є частиною організму, що має певну будову і спеціальне призначення. У свою чергу органи об'єднуються в завершені функціональні системи, що виконують комплекси операцій, наприклад, опорно-рухова, нервова, видільна, статева, кровоносна, дихальна, травна системи. Нарешті, всі системи об'єднуються в загальний комплекс і утворюють складне поліфункціональне ціле – єдиний живий організм.

Організм різко негативно реагує на контакт з стороннім тілом, і якщо останнє введене всередину організму, він прагне виділити, відкинути його. Незалежно від цього, яка природа цього стороннього тіла, тобто чи є воно біологічною субстанцією, металом чи синтетичною речовиною, досягання сприятливої взаємодії та прийняттого співіснування обох середовищ, тобто того, що називають біосумісністю, є завданням надзвичайно непростим.

В даний час існує досить багато матеріалів, що мають таку властивість. Далі будуть розглянуті матеріали для ендопротезів тимчасової дії, у тому числі біодеструктованих, які після закінчення певного терміну повинні резорбуватися та засвоїтись організмом (як правило, ферментативно). Крім того, ми розглянемо матеріали, призначені для можливо більш тривалого функціонування в організмі без будь-яких змін біодеградаційного характеру. Вони застосовуються до створення ендопротезів постійної дії, тобто штучних органів та їх окремих частин.

Реакції організму на токсичну дію різноманітні. Насамперед це можливість появи явно патологічних процесів та станів некробіотичних процесів, запальних реакцій, патологічне збудження нервової системи, аж до судом, або патологічне гальмування, аж до коми та паралічів, та інші виражені клінічні, морфологічні та функціональні ознаки. Проявами запальної реакції організму на зовнішній вплив є біль, відчуття жару, почервоніння, припухлість та порушення функцій ураженої ділянки. При цьому спостерігаються зміни температури тіла, частоти дихання та пульсу, артеріального тиску, імунологічних реакцій, складу крові (колірний показник, гемоглобін, еритроцити, лейкоцити та ін.).

У традиційній токсикометрії та токсикології існує поняття межі шкідливої дії, що коливається в широких межах залежно від особливостей організму, віку, статі тощо, при токсичному впливі однієї й тієї інтенсивності.

Експериментальні дослідження впливу токсичних впливів різних факторів (у тому числі матеріалів медичного призначення) проводять на тваринах: мишах, щурах, морських свинках, кроликах, кішках, собаках. Розроблено методики моделювання інтоксикацій та методи дослідження функцій органів та систем органів (нервової та серцево-судинної систем, печінки, нирок) та репродуктивних функцій живих організмів, підданих інтоксикації. Проте отримані результати не завжди вдається адекватно перенести на людський організм.

Вивчення біосумісності абіотичних матеріалів з живими тканинами зумовлює необхідність вивчення тонких гістоморфологічних та біохімічних процесів при їх взаємодії.

В даний час у країнах існують ГОСТИ, що встановлюють критерії, які дозволяють контролювати виробу для медичного застосування з точки зору їх безпеки. Виходячи з цих критеріїв, проводять певні фізичні випробування та хімічні аналізи (зокрема, на утримання важких металів).

Серед методів лабораторно-клінічних досліджень зазначимо такі:

1) випробування матеріалів:

- реплантація;
- культура тканини;
- згортання крові;

2) випробування екстрактів матеріалів:

- швидка інтоксикація;
- шкірні реакції;
- випробування на пірогенні речовини;
- випробування на гемоліз.

Так, метод культури тканин дозволяє кількісно оцінити закономірності клітинних змін, механізми фізіологічної або фармакологічної дії, ступінь гістотоксичності та ін. Для цих цілей експлантати різних тканин та органів поміщають на поверхню досліджуваних зразків матеріалів. Оцінка гістотоксичності здійснюється шляхом урахування морфологічних змін клітин, що ростуть, а також шляхом вимірювання загальної площі зони їх зростання. Інша методика полягає у внесенні до спеціального середовища з живої тканини екстрактів матеріалів. Токсичність оцінюють шляхом обліку густоти зростаючого моношару і кількості клітин, що дегенерують у ньому.

Тестування та оцінка за даними передбачених ДСТУ випробувань є обов'язковими для матеріалів медичного призначення. Однак отримання позитивних оцінок при лабораторних дослідженнях ще не означає, що цей матеріал може бути кваліфікований та зареєстрований як біосумісний. Так, випробування на зсідання крові здійснюються зазвичай *in vitro* і за всіма показниками різко відрізняються від контактування з кров'ю *in vivo*.

Виняткові складності становлять випробування *in vivo*:

по-перше, через дуже великі розбіжності одержуваних даних;
по-друге, через труднощі, пов'язані з об'єктивною інтерпретацією та вираженням результатів;

нарешті, по-третє, ці випробування вимагають багато часу і значних матеріальних вкладень.

Таким чином, необхідним є попередній аналіз *in vitro*. Однак створення *in vitro* аналогової моделі, що імітує біологічну систему, є винятково складним у всіх аспектах. З огляду на це дуже часто доводиться стикатися з неможливістю знайти взаємодіючі залежності між спостереженнями та їх результатами *in vitro* та *in vivo*.

Таким чином, розробка надійних методів оцінки є одним з першочергових завдань у сфері дослідження біосумісних матеріалів.

Стабільність функціональних властивостей матеріалів

Жива матерія ставить дуже жорсткі умови для контактуючого з нею матеріалу, тому необхідно передбачати різні деградаційні зміни при введенні його в організм. Це питання вивчене недостатньо, частково це зумовлено тим, що вплив, що зазнає матеріал з боку організму, зазвичай проявляється лише через довгі місяці і навіть роки.

Зміна механічних, фізичних та хімічних властивостей матеріалів під впливом середовищ живого організму, з одного боку, є одним із важливих аспектів проблеми біосумісності, з іншого це проблема надійного виконання необхідних функцій.

Складність полягає в тому, що більшість матеріалів та пристроїв впроваджувалося в медичну практику методом проб та помилок. І в даний час відсутня прийнята система критеріїв, яка б дозволила однозначно вирішити питання про придатність того чи іншого матеріалу для використання. Мало вивчені умови, у яких перебуває матеріал усередині живого організму.

Стерилізаційна обробка

Найважливішою вимогою до медичних матеріалів є допустимість стерилізаційної обробки без втрати функціональних властивостей.

Стерилізація означає знищення всіх мікроорганізмів, включаючи їх спорові форми. Дезінфекція – це знезараження тобто знищення патогенних хвороботворних мікроорганізмів, проте деякі спорові форми мікроорганізмів повністю не знищуються.

Проблеми впливу стерилізаційної обробки на властивості металів в основному не існує, тому що загальноприйняті засоби, що стерилізують, не

змінюють їх властивостей. Зміна функціональних властивостей неметалічних матеріалів можуть бути значними.

Стерилізація проводиться у різний спосіб: термічним, хімічним, радіаційним.

У лікувальних та наукових установах застосовують переважно термічні методи стерилізації.

Є два способи термічної стерилізації парою.

Перший спосіб полягає у застосуванні сухої пари, при цьому виникає теплове окиснення бактерій. Тривалість процесу 45 хв при $+160^{\circ}\text{C}$, 18 хв при $+170^{\circ}\text{C}$, 7,5 хв при $+180^{\circ}\text{C}$ та 1,5 хв при $+1907^{\circ}\text{C}$.

Стерилізація з використанням вологої пари більш ефективна, так як денатурація бактеріальних протеїнів може бути досягнута за більш низьких температур і за більш короткий проміжок часу. Найчастіше цей вид стерилізації виконується в автоклаві, де пара утворюється під тиском не менше 2 атм за температури $+121^{\circ}\text{C}$ (тривалість 15 хв). За температури $+126^{\circ}\text{C}$ можна стерилізувати 10 хв або 3 хв при $+134^{\circ}\text{C}$.

Методика стерилізації сухою парою неприйнятна для більшості пластмас, тому що в цьому випадку температура викликає розм'якшення та деформацію таких пластмас, наприклад, як поліетилен та поліпропілен. Лише такі матеріали, як політетрафторетилен і силіконова гума можуть бути простерилізовані сухою парою, оскільки вони досить термостійкі.

При вологій стерилізації (температура $+121\dots+134^{\circ}\text{C}$) можливе руйнування поліетилену, але поліпропілен може бути підданий стерилізації автоклавуванням. При тепловій стерилізації полімерів, що мають залишкову механічну напругу після виготовлення, можуть виникнути пластична деформація або розтягнення матеріалів. Прикладом такого матеріалу може бути литий полівінілхлорид.

Для об'єктів, які не витримують стерилізації за високих температур (термопластичні полімери), використовують хімічні методи стерилізації.

Хімічна стерилізація здійснюється сумішами рідких чи газоподібних хімічних речовин.

Стерилізацію в рідкому антисептику найчастіше проводять розчинами наступних складів:

- 1) потрійний розчин Каретникової (фенол – 3, формалін – 20, сода – 15, вода – 1000 частин);
- 2) 6%- розчин перекису водню, підігрітий до $+50^{\circ}\text{C}$;
- 3) розчини гінохлориду, фенолу, лізолу, 70-градусний етиловий спирт, гідроксид натрію.

Основна проблема при рідинній хімічній стерилізації полягає у знищенні залишків стерилізанта перед використанням матеріалу, щоб уникнути негативних реакцій тканин та середовищ організму.

Хімічну газову стерилізацію здійснюють сумішшю окису етилену з бромистим метилом, окисом пропілену. Перевага газової стерилізації полягає

в тому, що матеріал може піддаватися обробці при нижчій температурі і газ добре проникає в різні щілини та пори матеріалів, за винятком формальдегіду. Недоліками є необхідність контролю за відносною вологістю, тривалий час стерилізації та вищу вартість порівняно з автоклавуванням.

Якщо матеріал не може бути простерилізований одним із зазначених способів, застосовують ультразвукове чи радіаційне випромінювання. Зазвичай застосовується гамма-радіація радіоактивними ізотопами або електронне бомбардування у потужних прискорювачах.

Ці два методи дають приблизно однаковий ефект.

Стерилізація іонізуючими випромінюваннями досягається прямою дією на нуклеїнові кислоти мікроорганізмів, особливо на ДНК, або взаємодією радіації та хімічної структури молекул. В результаті руйнуються молекули, здатні до хімічних реакцій із нуклеїновими кислотами мікроорганізму.

Полівінілхлорид, поліетилен, полістирол, нейлон можна стерилізувати радіоактивним способом. В інших полімерів, наприклад, у політетрафторетилену, навіть при малих дозах радіації відбувається погіршення механічних властивостей, особливо ударної в'язкості, що може бути обумовлено розривом молекулярних ланцюгів.

Радіаційна стерилізація за допомогою гамма-випромінювання з енергією в кілька мільйонів електронвольт застосовується на підприємствах, що виготовляють вироби для медицини у стерильній упаковці. Інші методи радіаційної стерилізації вимагають спеціального обладнання та засобів захисту персоналу. Перевага цього методу полягає у можливості стерилізації матеріалів та виробів в упакованому вигляді.

Насамкінець аналізу проблеми сумісності абіотичних матеріалів з біологічними середовищами зазначимо, що при вирішенні питань про придатність матеріалу для медико-біологічних застосувань (у тому числі внутрішньотканинного) треба чітко сформулювати перелік необхідних властивостей. Потім потрібно проаналізувати характеристики наявних біомедичних матеріалів. Якщо жоден з існуючих матеріалів не підходить з тієї чи іншої причини, необхідно знайти альтернативне рішення. Наприклад, від матеріалу потрібні рухливість і м'якість, що поєднуються з високою межею міцності на втому при хорошій опірності зносу та з біологічною сумісністю.

Вирішення цієї проблеми у застосуванні композиційних матеріалів. Композиції можуть поєднувати необхідні властивості окремих компонентів та не мати їх недоліків. Можливо підібрати композицію АБ, яка має необхідні механічні якості речовини А, та високу біологічну сумісність речовини Б.

Хорошим прикладом можуть бути сучасні клеї для живих тканин, шовні матеріали, кровозамінні рідини та ін.

Спроби створення нових матеріалів на сьогоднішній день видаються малоперспективними. Щодо травмування та канцерогенного впливу абіотичних матеріалів на живу тканину визначальна роль належить хімічному складу та концентрації екстрагованих домішок. Однак тут до них

додається ще один фактор – чисто механічна дія. Численні дані свідчать про найважливіше значення фізичних властивостей, морфології та структури поверхні матеріалу. Узагальнити всі ці фактори і вивести єдину всеосяжну теорію взаємодії матеріалів з організмом практично неможливо. Розмаїття лише характеризує складність проблеми загалом. Цілком можливо, що деяке, нехай навіть невелике підвищення функціональності у поєднанні з максимальним збільшенням взаємодії з живим організмом врешті-решт призведе до появи такого матеріалу, що зможе задовольнити основним біомедичним вимогам.

Такий прогноз досить переконливо ілюструється тим, що вже вдалося намітити деякі нові шляхи та внести нові динамічні елементи у процес пошуків у цьому напрямку. Встановлено, наприклад, те, що під дією організму синтетичний матеріал буде постійно руйнуватися. Широкі можливості надає також поступове елімінування біологічно активних речовин, здатне призвести до “співіснування” двох середовищ. Нарешті, дуже результативними є методи, засновані на стимулюванні або інгібуванні ферментативної діяльності.

Останнім часом з'явилися повідомлення про те, що на поверхні синтетичних полімерних плівок почали вирощувати живі клітини, отримуючи тим самим можливість тією чи іншою мірою керувати окремими функціями метаболізму.

Зрозуміло, що така методика повинна відповісти на багато питань у галузі біологічної сумісності матеріалів. У всіх випадках внутрішньотканинного використання матеріали, що застосовуються, повинні пройти найретельніший контроль і сертифікацію.

Якщо на закінчення сформулювати вимоги до біомедичних матеріалів гранично коротко, то це будуть: безпека та функціональність.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть основні механічні властивості матеріалів.
2. Що таке хімостійкість?
3. Назвіть електричні властивості матеріалів.
4. Перелічіть магнітні властивості матеріалів.
5. Стійкість матеріалів до різних впливів.
6. Біологічна сумісність.
7. Стабільність функціональних властивостей.
8. Можливість стерилізаційної обробки.

Розділ 3. Наноматеріали і нанотехнології

Наноматеріали та нанотехнології є новою міждисциплінарною галуззю науки та техніки, що вивчає наносвіт. Частинки розміром 1- 100 нанометрів надають зробленим із них матеріалам абсолютно нові властивості та нову поведінку.

Властивості наноматеріалів, а також їх кінцева продуктивність та застосування значною мірою визначаються структурою, морфологією, фазою, формою, розміром, розподілом та просторовим розташуванням наночастинок.

Використання передових наукових розробок застосування нанотехнологій на вирішення практичних господарських завдань, наприклад у медицині, військової галузі, фармацевтичної промисловості, дозволяє відносити нанотехнології до високих технологій, тобто до найбільш нових і прогресивних технологій сучасності та наукомістких галузей промисловості.

В результаті вивчення розділу 3 студенти повинні опанувати результати навчання:

ДРН 1. Знати і розуміти основні поняття і визначення в теорії біотехнічних систем, їх особливості та різновиди.

ДРН 3. Знати особливості наноматеріалів, основи нанотехнологій та приклади застосування в медицині

3.1. Становлення і розвиток нанотехнології як міждисциплінарної галузі діяльності

Основні поняття і визначення

Як і будь-яка галузь знань, нанонаука має свою специфічну систему термінів. Термінологія нанонауки ще проходить стадію формування. Більш того, в зв'язку з бурхливим і стрімким розвитком нанотехнологій в даний час, відкриттям нових несподіваних явищ і перспектив застосування багато, здавалося б, з усталених на даний момент визначень можна вважати вичерпними. Перелік термінів з приставкою нано постійно доповнюється і розширюється. У багатьох країнах ведеться розробка стандартів, що стосуються нанотехнологій. Наприклад, в Міжнародній організації по стандартизації (ISO), що об'єднує 157 національних організацій, в 2005 році був створений Технічний комітет з розробки стандартів для нанотехнологій (ISO / TC 229), в тому числі в галузі термінології. Розглянемо деякі основні поняття.

Нано – десяткова приставка (в перекладі з грецького nanos - карлик), що означає одну мільярдну частину будь-якої величини.

Наномасштаб – має на увазі порядок розмірів між 1 і 100 нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-3} \text{ мкм}$).

Нанотехнології – міждисциплінарна область науки, в якій вивчаються закономірності фізико-хімічних процесів в просторових областях нанометрових розмірів з метою управління окремими атомами, молекулами, молекулярними системами при створенні нових молекул, наноструктур, наноприладів і матеріалів зі спеціальними фізичними, хімічними і біологічними властивостями.

Нанотехнології – це також сукупність методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм, що мають принципово нові властивості і дозволяють здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

Наноматеріали – це матеріали, що містять структурні елементи (кристаліти, волокна, шари, пори), геометричні розміри яких хоча б в одному напрямку не перевищують нанотехнологічної межі – 100 нм (від 1 до 100 нм), що володіють якісно іншими в порівнянні з традиційними матеріалами фізичними, хімічними, механічними і біологічними властивостями, функціональними та експлуатаційними характеристиками. Верхня межа діапазону обумовлена тим, що істотні трансформаційні зміни властивостей матеріалів починаються при розмірах структурних елементів менше 100 нм. Нижня межа діапазону обумовлена критичним розміром нанокристалічного матеріалу як структурного елемента, що має упорядковану будову, тобто кристалічну решітку (наприклад, для заліза ця межа становить 0,5 нм).

Термін наноматеріали є об'єднуючим і включає в себе велику групу різних матеріалів – нанокристалічних, нанофазних, нанокомпозитних, нанопористих, а також нанокластери, наночастинки, нанопорошки, нанопокриття, фулерени, нанотрубки і т.д.

Нанокристалічні (наноструктурні, наноструктуровані, нанофазні) матеріали – матеріали, у яких розмір окремих кристалітів або фаз, що складають структурну основу, не перевищує 100 нм хоча б в одному вимірі.

Об'ємні (масивні, компактні) наноматеріали – наноматеріали, що складаються з великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів), тобто полікристалічні матеріали з розміром зерна 1-100 нм.

Консолідовані наноматеріали – компактні наноматеріали, плівки та покриття з металів, сплавів і з'єднань, що отримуються методами порошкової технології, інтенсивної пластичної деформації, контрольованої кристалізації з аморфного стану і різноманітними прийомами нанесення плівок і покриттів.

Нанокластери (атомні кластери, наночастинки, атомні частиниці) – низькорозмірні структури, що мають характеристичні розміри менше 100 нм (1 ... 100 нм), що складаються з десятків, сотень або тисяч атомів.

Фулерени – особливий вид нанокластерних структур; стабільні замкнуті сферичні і сфероїдальні багатоатомні молекули, поверхня яких утворена правильними багатогранниками з атомів вуглецю (або іншого елемента), що проявляють істинно нанорозмірні ефекти.

Нанотрубки – ниткоподібні наночастинки з атомів вуглецю або інших елементів діаметром не більше 100 нм, що містять протяжну внутрішню порожнину.

Нановолокна – ниткоподібні частинки діаметром не більше 100 нм, що не мають внутрішньої порожнини.

Квантові точки, дроти, ями – штучно створені кластерні наноструктури з розмірним квантуванням руху носіїв заряду в трьох, двохі, одному напрямках відповідно.

Нанопорошки (ультрадисперсні порошки) – порошки з розміром частинок менше 100 нм.

Наноструктурні (нанопокриття) покриття – покриття нанометрової товщини (наношарове покриття); покриття з нанометровим розміром кристалітів (нанокристалічні покриття).

Нанокompозити – композиційні матеріали з металевою, полімерною, керамічною матрицею і наповнювачем у вигляді наночастинок, нановолокон, наношарів, а також композиційні матеріали зі складним використанням нанокompонентів.

Нанонаука – система знань, заснована на описі, поясненні та прогнозуванні властивостей матеріальних об'єктів з нанометровими характерними розмірами або систем більш високого метричного рівня, упорядкованих або самовпорядкованих на основі нанорозмірних елементів.

Нановиробництво – виробництво або підготовка наноструктур.

Наносистема – матеріальний об'єкт у вигляді впорядкованих або самовпорядкованих, пов'язаних між собою елементів з нанометровими розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкта якісно нових властивостей, пов'язаних з проявом наномасштабних факторів.

Індустрія наносистем – інтегрований комплекс, який включає наступні елементи: обладнання, матеріали, програмні засоби, систему знань, технологічну, метрологічну, інформаційну, організаційно-економічну культуру і кадровий потенціал, що забезпечують виробництво наукоємної продукції, заснованої на використуванні нових нетрадиційних властивостей матеріалів і систем при переході до наномасштабу.

Індустрія наносистем може бути віднесена до високотехнологічних напрямків з високою доданою вартістю, які спираються в значній мірі на інвестиції в людський капітал.

Нанооб'єкт – фізичний об'єкт досліджень (і розробок), розміри якого прийнято вимірювати в нанометрах.

Наномеханіка – наука про кінетику нанооб'єктів, в якій розв'язуються завдання переміщення і транспортування атомів і молекул; управління атомами, молекулами і їх системами; створення нових молекул, наноструктур, наноприладів; бездефектних матеріалів і матеріалів з принципово новим рівнем фізико-механічних, хімічних і біологічних властивостей.

Нанотехніка – машини, механізми, прилади, пристрої, матеріали, створені з використанням нових властивостей і функціональних можливостей систем при переході до наномасштабу і володіють раніше недосяжними масогабаритними та енергетичними показниками, техніко-економічними параметрами і функціональними можливостями.

Нанодіагностика – сукупність методів дослідження структурних, фізико-хімічних, механічних, біологічних та інших характеристик наноматеріалів і наносистем, вимір метричних параметрів з наноточністю.

Нанометрологія – наука про вимірювання, методи і засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності в нанометровому діапазоні.

Наноефекти і нанооб'єкти в природі. Інтуїтивні нанотехнології

Нанотехнології, безумовно, сьогодні є передовою лінією розвитку цивілізації, ключовим поняттям початку XXI століття, символом нової, третьої, науково-технічної (наноіндустріальної) революції, результати якої обіцяють в майбутньому перетворити навколишній світ. Разом з тим структури і пристрої нанометрових розмірів існують з незапам'ятних часів – в живій і неживій природі. Є багато прикладів того, як людина тільки починає відкривати для себе явища і властивості наносвіту, які природа давно освоїла. Наприклад, фулерени виявлені в невеликих кількостях в природних мінералах (шунгітові породи, що сформувалися близько 2-х

мільярдів років тому), метеоритах і міжзоряних газах. Передбачається, що газонаповнені фулерени зіграли певну роль в еволюції атмосфери Землі.

Біологічні наноструктури, які були створені в процесі природної еволюції, є сьогодні прототипом для створення наносистем.

Клітини живих організмів ростуть і діляться завдяки тому, що в них безперервно йдуть взаємопов'язані процеси в наномасштабі. Якщо ці процеси зупиняються, клітини перестають бути живими. До речі, за однією з гіпотез життя на Землі зародилося мільярди років тому в первинній субстанції з нанооб'єктів – ліпосом. Сьогодні ліпосоми широко використовують у нанотехнологіях.

Рослина лотос цікава тим, що її листя завжди залишаються чистими, а в деяких країнах Сходу цю рослину вважають символом чистоти. Листя лотоса мають унікальну будову поверхні, що містить численні нановолоски у вигляді гострих піків, які забезпечують супергідрофобні властивості. Саме цією структурою пояснюється самоочищення листя і його водовідштовхувальна здатність. Краплі води скочуються з листя лотоса, захоплюючи за собою чужорідні частинки. Ця властивість отримала назву ефект лотоса. Даний ефект спостерігається і у інших рослин (листя капусти, очерету, водозбору, тюльпана), а також у тварин (крила бабок і бабочок). Вони наділені природною властивістю захисту від різних забруднень, в більшій мірі неорганічного (пил, сажа), а також біологічного (спори грибків, мікроби, водорості і т.д.) походження.

Так як лотос-ефект заснований виключно на фізико-хімічних явищах і властивостях і не прив'язаний тільки до живої системи, подібні поверхні можуть бути технічно відтворені. Зараз нанотехнологи прагнуть використовувати цей ефект в розробках скла, що самоочищується (для будівель, автомобілів), тканин, супергідрофобних (ненамочуваних) покриттів. У природі для створення композитних структур, які оптимізують механічні властивості захисних і структурних компонентів хребетних і безхребетних тварин (кісток, панцирів, раковин), використовується нанокombінація жорстких і рухливих матеріалів. Такі нанотехнології, реалізовані природою, існують мільйони років (перламутр, опал, яєчна шкаралупа, зубна емаль і т.д.).

Так, молюски, що відносяться до типу безхребетних тварин, здатні вирощувати високоміцні раковини на основі наночастинок крейди, склеєних особливою природного сумішшю білків з вуглеводами. При цьому наноструктуровані цеглинки блокують розвиток тріщин, які з'являються на зовнішній стороні. Високі механічні властивості перламутру, що представляє собою внутрішнє покриття морських раковин, пояснюється особливою структурою, де жорсткі неорганічні фази арагонита (форма CaCO_3) поєднуються з рухомими органічними протеїнами.

Досконалість і унікальність подібних природних наноструктур спонукають учених на створення штучних матеріалів з аналогічними властивостями.

Прикладом природного інтелектуального матеріалу, здатного працювати на атомному і молекулярному рівні, є такий біологічний об'єкт, як людська шкіра, здатна самовідновлюватися після порізів, травм, поранень. Несвідомо елементи нанотехнологій використовуються людиною з давніх часів, задовго до настання ери нанотехнологій, тобто можна говорити про інтуїтивну нанотехнологію, яка налічує вже сотні і навіть тисячі років.

Більше 6 тис. років до н. е. на Близькому Сході розробили технологію виготовлення штучної бірюзи шляхом послідовного нанесення дуже великого числа тонких плівок (сьогодні ми їх називаємо наночастинами) складного складу з відпалом в закритій камері при визначених для кожного етапу умовах. Ця штучна бірюза практично бездефектна, відрізнити її від природної можна тільки за допомогою проведення аналізу.

У Месопотамії 4 тис. років до н.е. вміли виготовляти гальванічні елементи і з їх допомогою шляхом електрохімічного нарощування наносили золоте покриття на мідних виробках. Дослідженнями підтверджено, що нанотехнологічні принципи використовували ще за 300 років до н.е. стародавні індійські майстри, виготовляли клинки з особливою булатної сталі з великими присадками вуглецю (до 1,5%), поверхня яких, як з'ясували пізніше за допомогою електронного мікроскопа, містить вуглецеві нанотрубки і нановолокна з цементиту (карбїду заліза). Стародавні карфагеняни і фінікійці вміли варити скла, до складу яких входили наночастинки металів, що надавало стеклам унікальні оптичні властивості – вони міняли колір залежно від освітлення. В склад вітражних стекол, що прикрашали середньовічні собори, як компонент також входили наночастинки металів і оксидів, що визначало їх унікальні оптичні властивості.

Римські складуви (IV ст. Н.е.) до складу вихідної маси скла добавляли наночастинки срібла і золота, що змінювало колір виробів при освітленні (знамениті рубінові кубки), тобто використовувалися незвичайні оптичні властивості наночастинок благородних металів, що залежать від їх розміру.

Більше тисячі років тому індіанці майя досконало володіли технікою літографії – вони наносили на раковини тонкі малюнки з смоли або асфальту, труїли їх соком кактуса, отримуючи рельєф, що використовувався ними для специфічних потреб і забав.

До нанотехнологій в будівельному матеріалознавстві можна віднести використання досвіду древніх римлян в застосуванні вулканічного попелу для підвищення водостійкості вапняних матеріалів.

Іншими прикладами давнього застосування нанотехнологій можуть бути бродильні процеси і використання ефективних біологічних каталізаторів – ферментів, що прискорюють процеси при виготовленні харчових продуктів – хліба, кисломолочних продуктів, сиру, вина; отримання фотографічних зображень, каталіз в хімічному виробництві. Найдавнішою областю застосування нанотехнологій є також медицина та косметологія.

Однак інтуїтивна технологія, котра розвивалася стихійно, не може бути надійною основою в майбутньому без розуміння природи і суті

використовуваних об'єктів і процесів. Тому фундаментальні дослідження, спрямовані на вивчення явищ, що відбуваються в нанодіпазоні, на створення нових об'єктів і принципово нових технологічних процесів, мають першорядне значення.

Нанотехнології зможуть не тільки замінити деякі морально застарілі і малоефективні технології, але, найголовніше, зробити ривок в різних областях діяльності, отримати результати, недосяжні традиційними технологічними методами і прийомами.

3.2. Структура і властивості наноструктурних матеріалів

Структурні особливості наноматеріалів

Істотні зміни властивостей наноматеріалів в порівнянні з традиційними аналогами пов'язані, в першу чергу, з особливостями їх структурного стану.

При переході від макрооб'ємів до нанооб'єктів відбувається зрівняння співвідношення поверхневих і об'ємних атомів матеріалу. Для наночастинок частка атомів, що знаходяться в тонкому поверхневому шарі (його товщину приймають, як 1 нм, що відповідає 2 ... 3 атомним шарам для більшості металів), в порівнянні з мезо- і мікрочастинками помітно зростає. До певного розміру часток частка поверхневих атомів мала, їх внеском можна знехтувати. У наночастинок властивості поверхневих атомів стають визначальними.

Якщо прийняти, що частинки мають сферичну форму, то в міру зменшення їх розміру все більша частка атомів виявляється на вільних поверхнях. Таким чином, в нанокристалічних матеріалах, починаючи з діаметра зерна 6 нм, обсяг поверхневого шару стає більше об'ємної частки кристалів. Положення атомів поблизу поверхні відмінні геометрично і фізично від положень, займаних атомами в масі кристала. Поверхневі атоми мають властивості відмінні від об'ємних, оскільки вони пов'язані з сусідніми атомами по-іншому, ніж в об'ємі (змінюється координаційне число, симетрія локального оточення і т.д.).

У поверхневих атомів, на відміну від тих, що знаходяться в об'ємі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. Для атомів, які знаходяться на виступах і уступах поверхні, ненасиченість зв'язків ще вище. В результаті в приповерхневому шарі може статися атомна реконструкція і виникнення іншого порядку розташування атомів, що призводить до викривлення кристалічної решітки навіть до зміни її типу. У загальному випадку поверхневі атоми знаходяться на більш близьких відстанях один від одного, ніж атоми в об'ємі кристалічної решітки, володіють підвищеним запасом енергії.

Поверхня навіть самого ідеального кристала може вважатися великим двовимірним або навіть об'ємним дефектом і служить стоком (майже нескінченної ємності) для більшості дефектів кристалічної решітки, в першу чергу, вакансій та дислокацій. При малих розмірах частинок цей ефект

помітно зростає, що може призводити до виходу більшості структурних дефектів на поверхню і очищення матеріалу наночастинки від дефектів структури і хімічних домішок.

Встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням у порівнянні з внутрішніми обсягами кристалічного матеріалу, що багато в чому визначає механічні властивості (міцність, пластичність).

Ще одним аспектом є прояв тонких фізичних ефектів, пов'язаних зі специфічним характером взаємодії електронів з вільною поверхнею. З'являються аномалії поведінки електронів, квазічастинок (фононів, плазмонів, магнонів) та інших елементарних збуджень, які тягнуть за собою зміну фізичних властивостей наноструктурних систем в порівнянні з масивними матеріалами.

Все це разом узятє істотно змінює механічні, електричні, оптичні і інші властивості і дозволяє розглядати приповерхневий шар як якийсь новий стан речовини.

Оскільки властивості нанорозмірних частинок багато в чому визначаються поверхневими ефектами, то для масивного об'єкта, що складається з конгломерата наночастинок, його властивості будуть визначатися ефектами, які виникають на кордонах наночастинок.

Аномалії властивостей наноматеріалів, перш за все, об'ємних (компактних), обумовлені також тим, що при зменшенні розміру зерна збільшується протяжність поверхонь розділу і їх внесок в механізми міцності і пластичності матеріалу.

У структурі наноматеріалів виділяють відносно слабо спотворені центральні частини зерен (внутрішньозернову фазу) і сильно спотворені зони вздовж кордонів зерен шириною близько декількох нанометрів (зернограничну фазу).

Кількісне співвідношення даних зон стає істотним при нанометровому масштабі зерен (менше 100 нм).

Створені особливі структурні моделі зерен і їх кордонів в наноструктурних матеріалах. Головним в них є уявлення про нерівноважні межі зерен з гранично високою щільністю практично всіх видів дефектів (вакансій, домішкових атомів, дислокацій і т.д.), високою надлишковою енергією і дальнодіючими пружними напруженнями. Нерівноважність кордонів зерен викликає виникнення високих значень напруг і спотворення кристалічної решітки, поява значних зсувів атомів, аж до втрати далекого порядку. Властивості стають істотно залежними від будови кордонів зерен: ширини прикордонної зони, в якій параметр решітки відхиляється від стандартного значення, розорієнтація зерен і кордонів, дефектності кордонів, величини вільного об'єму.

Одна з причин специфіки властивостей наноматеріалів – збіг розмірів кристалітів з характерними розмірами для різних фізичних явищ і властивостей, оскільки характерні розміри лежать в діапазоні 10^{-9} ... 10^{-7} м, що відповідає середнім розмірам атомів і молекул в звичайних матеріалах.

Так, при розгляді будь-якого процесу перенесення (протікання електричних елементів струму, теплопровідності, пластичної деформації і т.д.) носіям приписують деяку ефективну довжину вільного пробігу R_f . Якщо розмір частки речовини $R \gg R_f$, розсіювання (або захоплення і загибель) носіїв відбувається в обсязі і слабо залежить від геометрії об'єкту. При $R < R_f$ ситуація радикально змінюється і всі характеристики перенесення починають сильно залежати від розмірів зразка. У зв'язку з цим правомірно очікувати вплив різних розмірних ефектів на властивості наночастинок або наноструктур, розміри яких співрозмірні або менше, ніж характерний кореляційний масштаб того чи іншого фізичного явища або характерна довжина, що фігурує в теоретичному описі якої-небудь властивості або процесу.

У розмірному інтервалі 1 ... 100 нм наночастинок перебувають на границі квантового та класичного мікросвітів, і це метастабільне перебування багато в чому також визначає виключний комплекс фізико-хімічних властивостей. Багато з фізичних явищ в наномасштабі обумовлені хвильовою природою частинок (наприклад, електронів), поведінка яких підпорядковується законам квантової механіки. Якщо об'єкт має атомарний масштаб в одному, двох або трьох напрямках, його властивості можуть різко відрізнятися від об'ємних для того ж матеріалу через прояви в поведінці квантових закономірностей. Наприклад, коли хоча б один з розмірів об'єкта стає порівняним з довжиною хвилі де Бройля для електронів λ_B , уздовж цього напрямку починається розмірне квантування. Хвилі де Бройля пов'язані з будь-якою мікрочастиною і відображають їх квантову природу. Для металів $\lambda_B = 0,1 \dots 1$ нм, для напівпровідників $\lambda_B \sim 100$ нм.

Фізичні властивості

Особливістю наноматеріалів є збіг розмірів наночастинок з характерними (критичними) розмірами для багатьох фізичних явищ і властивостей. Якщо розмір часток менше певної для кожного властивості характеристичної довжини, можлива поява нових фізичних властивостей. У порівнянні зі звичайними матеріалами в наноматеріалах змінюються такі фундаментальні характеристики, як модуль пружності, питома теплоємність, температура плавлення, коефіцієнт дифузії, магнітні та електричні властивості. Стає іншою фізична сутність багатьох процесів. Далі більш детально розглянемо зміни деяких фізичних властивостей при зменшенні розміру елементів структури до нанодіапазону.

Зміна температури плавлення в залежності від розміру частинок – один з перших ефектів в наноматеріалах, який привернув увагу дослідників.

При переході до нанорозмірних станів відбувається істотне зниження температури плавлення $T_{пл}$. Залежно від матеріалу і розміру елементів наноструктури, зменшення $T_{пл}$ може становити сотні градусів за шкалою Кельвіна. Наприклад, $T_{пл}$ золота становить зазвичай 1340 К, перехід до нанорозмірного стану викликає істотне температурне зниження цього

параметра, при розмірі зерен 2 нм плавлення золота становить 400К, тобто знижується майже на 1000 К. Зменшення температури плавлення спостерігається також у інших металів (Sn, Pb, Cu, Al, Bi), у деяких хімічних сполук.

Зменшення елементів структури до нанокристалічних розмірів істотно змінює дифузійні процеси. Наприклад, коефіцієнт граничної дифузії в наноматеріалах суттєво вище, ніж в крупнозернистих аналогах (на 3 порядки і більше), що дозволяє їх легувати нерозчинними або слабозчинними в звичайних умовах елементами за рахунок більш розвиненої зернової структури.

Підвищується також коефіцієнт самодифузії.

Для багатьох металів в наноструктурному стані спостерігається підвищення теплоємності і збільшення коефіцієнта термічного розширення, зменшення теплопровідності, температуропровідності.

Нанометровий розмір призводить до зміни електропровідності матеріалів. Питомий електроопір металевих наноматеріалів (наприклад, Fe, Cu, Ni, Pd, а також сплавів на їх основі) істотно підвищується внаслідок розсіювання електронів на межах зерен, а діелектрична проникність знижується при зменшенні розміру зерна.

Неметалеві матеріали, наприклад, керамічні, проявляють більш високі значення електропровідності в порівнянні зі звичайним станом. Наноструктури на основі вуглецю демонструють широкий діапазон електричних властивостей – від діелектричних до надпровідності: один і той же матеріал (вуглецеві нанотрубки) при різному впливі, наприклад, легуванні або зміні геометрії може бути діелектриком, провідником, надпровідником.

Розмірна залежність характерна і для магнітних властивостей наноматеріалів – коерцитивної сили, залишкової намагніченості, магнітоопору. Зокрема, зі зменшенням розміру зерна до нанометрового діапазону спостерігається зростання коерцитивної сили, магнітоопору.

Фізичні аспекти специфіки наноматеріалів, включаючи можливі прояви квантових ефектів, визначають особливі електронні властивості частинок з розмірами порядку квантової довжини хвилі носіїв провідності (електронів, дірок) і дозволяють створювати особливі квантово розмірні структури – квантові ями, дроти, точки.

Хімічні властивості

Існують численні експериментальні свідчення наявності у речовин в нанорозмірному стані відмінних від макро- і мікроструктурних аналогів хімічних властивостей.

Можна виділити наступні особливості їх прояву.

Більшість методів синтезу призводить до отримання наночастинок в нерівноважних метастабільних станах, що, з одного боку, ускладнює їх вивчення та практичне використання в нанотехнологічних процесах, а, з

іншого, дозволяє здійснювати незвичайні і неможливі в рівноважних умовах хімічні перетворення.

Наночастки являють собою системи, що володіють надлишковою енергією і високою хімічною активністю. Частки розміром ~ 1 нм практично без енергії активації вступають в процеси агрегації та в реакції з іншими хімічними сполуками, в результаті яких отримують речовини з новими властивостями. «Запасена» енергія таких об'єктів визначається некомпенсованністю зв'язків поверхневих і приповерхневих атомів. Зокрема, аномально високу реакційну здатність виявляють металеві нанокластери. Вуглецеві кластери (фулерени), володіючи високою електровідемністю (здатністю в з'єднаннях притягувати до себе електрони), виступають в хімічних реакціях як сильні окислювачі. Приєднуючи до себе радикали різної хімічної природи, дані наночастинки можуть утворювати широкий клас хімічних сполук з різноманітними фізико-хімічними властивостями (магнітними, електричними, оптичними).

Велика кривизна поверхні наночастинок і зміна характеру зв'язку атомів на поверхні призводить до зміни їх хімічних показників. Внаслідок цього суттєво іншою буде розчинність і каталітична, в тому числі біокаталітична, здатність наночастинок і їх компонентів.

Висока питома поверхня (в розрахунку на одиницю маси) наноматеріалів збільшує їх здатність до адсорбції (тобто поглинання речовин з розчинів або газів), капілярні властивості (здатність втягувати в середину рідини під дією сил поверхневого натягу). Наприклад, вуглецеві нанотрубки мають високі сорбційні характеристики (поглинають водень, азот, кисень, пари води, вуглекислий газ, органічні домішки з водних розчинів і т.д.) і є свого роду високоємними акумуляторами і нанофільтрами; проявляють капілярні ефекти (в тому числі по відношенню до розплавів або розчинів металів – заліза, нікелю, кобальту, свинцю і т.д.).

Для багатьох наноструктурних матеріалів (покриттів, об'ємних матеріалів) характерна підвищена стійкість до окислення, що пояснюється великою кількістю кордонів зерен і високими швидкостями дифузії, і висока корозійна стійкість.

Принципи класифікації наноматеріалів

В даний час існує декілька підходів до класифікації наноматеріалів:

- за геометричними параметрами їх структури;
- за складом, розподілом і формі структурних складових;
- з фізичного принципу;
- за походженням і топологією і т.д.

При цьому слід враховувати, що класифікаційні ознаки і межі між окремими групами наноматеріалів досить умовні. Вирішальну роль у віднесенні конкретного об'єкта до того чи іншого класу грають

міждисциплінарні межі, що історично склалися, умовності, традиції, термінологічні переваги.

Одним з найбільш поширених є геометричний принцип (мірність). Даний підхід важливий не тільки з формальної сторони, але також пов'язаний з тим, що геометричні параметри наноматеріалів істотно впливають на їх властивості.

Згідно геометричному принципу, нанооб'єкти можна класифікувати з різних точок зору. Одні дослідники пропонують характеризувати мірність об'єкта кількістю вимірів, в яких об'єкт має макроскопічні розміри. Інші беруть за основу кількість наноскопічних вимірювань.

Найбільш простим є варіант, коли хімічний склад кристалітів і кордонів зерен однаковий, наприклад, в чистих однорідних металах з нанокристалічною рівноважною структурою. Друга група представляє НСМ з кристалітами різного хімічного складу, зокрема, багат шарові структури. Для матеріалів третьої групи хімічний склад зерен і кордонів різний. Четверту групу НСМ складають матеріали, в яких нанорозмірні компоненти (шари, волокна, рівноосні кристалітів) розподілені (дисперговані) в матриці іншого хімічного складу.

Відповідно до фізичного принципу матеріали класифікують за характерним (граничним) структурним розміром, що визначає конкретну фізичну властивість. Наприклад, критерієм нанорозміру для властивостей міцності є розмір бездефектного кристала, для електропровідності – довжина вільного пробігу електронів, для магнітних властивостей – розмір однодоменних кристалів і т.д. У зв'язку з тим, що значення характерних розмірів відрізняються для різних властивостей і матеріалів, даний принцип не отримав широкого визнання.

Так, відповідно до класифікації за походженням (по нанобазису) розрізняють наступні види наноматеріалів:

- класичні твердотільні НСМ: наночастинки, нанотрубки; металеві, напівпровідникові та діелектричні тонкі плівки; нанокристали і т.д. ;
- синтетичні НСМ: нанополімери, синтетичні нановолокна і тонкі плівки, наноколлоїди і т.д. ;
- нанорозмірні біоструктури: біомолекулярні комплекси, модифіковані віруси, органічні наноструктури і т.д.

За топологією (безперервності) наноструктурні матеріали ділять на наступні групи:

- безперервні НСМ: багат шарові матеріали, наноплівки, нанотрубки і т.д. ;
- дискретні НСМ: наночастинки, квантові ями, квантові точки, нанорозмірні точкові дефекти і т.д. ;
- комбіновані НСМ: періодичні багатокомпонентні структури, гетерогенні структури, багатооб'єктні складні структури.

3.3. Нанопорошки

Особливості структури і властивостей

Серед різних груп наноматеріалів, представлених сьогодні на світовому ринку нанопродукції, нанопорошкам належить першість. Електроніка, оптика і обробна промисловість споживають більше 70% світового виробництва нанопорошків.

Методи традиційної порошкової металургії засновані на виготовленні порошків, у яких розміри часток складають від 0,5 до 500 мкм. До нанопорошків (ультрадисперсних порошків) відносять порошки з розміром частинок менше 100 нм.

В даний час отримані і досліджені властивості нанопорошкових систем самого різного складу на основі заліза, нікелю, кобальту, міді, срібла, золота, вольфраму, молібдену; оксидів заліза, нікелю, кобальту, міді, алюмінію, магнію, титану; карбідів і нітридів різних елементів. Їх застосування – вже реальність, а не віддалена перспектива.

Особливістю нанопорошків є те, що вони представляють собою самостійну групу наноматеріалів (нульвимірні) і в той же час є вихідним матеріалом для отримання об'ємних (компактних) наноматеріалів, в тому числі твердих сплавів, керамічних і композитних матеріалів. Перехід від грубодисперсного стану до стану в нанометровому діапазоні супроводжується зміною ряду фундаментальних властивостей речовини (фізичних, хімічних, механічних), що і послужило виділенню нанопорошків в окремий клас дисперсних матеріалів, застосування яких відкриває широкі можливості в області створення новітніх матеріалів і технологій, принципово нових приладів і пристроїв.

У порівнянні з порошками традиційних розмірів нанопорошки характеризуються рядом особливостей.

Утворення нанопорошків відбувається в умовах, далеких від рівноваги, тому їх частки є нерівноважними, в них запасена надлишкова енергія в порівнянні зі звичайним грубозернистим матеріалом.

Нанопорошки відрізняються істотно більшими значеннями питомої поверхні в порівнянні з традиційними порошковими масами. Під питомою поверхнею, найважливішою характеристикою будь-якої дисперсної системи, розуміють величину поверхні одиниці маси або одиниці об'єму порошкового матеріалу.

Зазвичай для порошків металів, використовуваних в технології порошкової металургії, питома поверхня рідко перевищує 1 м² / г. Для нанопорошків значення питомої поверхні складають від 20 ... 40 м² / г при діаметрі 100 нм, до 110 ... 120 м² / г при діаметрі 10 нм. Значення питомої поверхні грають важливу роль у визначенні технологічних властивостей порошку, виборі технології та режимів отримання компактних виробів.

Для нанопорошків характерна висока реакційна здатність, саме тому нанопорошки часто застосовують в якості каталізаторів.

Застосування нанопорошків

Нанопорошки як самостійний матеріал в диспергованому стані мають вже досить широкі області застосування:

в якості компонентів низькотемпературних високоміцних припоїв для пайки в електронній промисловості;

при дифузійному зварюванні; використання між зварюваними деталями тонкого прошарку нанопорошків відповідного складу дозволяє зварювати різномірні матеріали, в тому числі важкозварювальні сплави металу з керамікою, забезпечує зменшення температури зварювання, тиску пресування, підвищує міцність зварного з'єднання;

в якості присадок до мастильних матеріалів для вузлів тертя насосів і гідроагрегатів; присадок до моторних мастил для легкового і вантажного автотранспорту;

як наноабразиви (для надтонкого полірування);

в якості каталізаторів в ряді хімічних виробництв;

як порошкові легуючі матеріали (наповнювачі полімерів, гум);

в якості фарбувальних і магнітних пігментів;

в якості сорбентів для вилучення з води токсичних металів – урану, миш'яку, свинцю, кадмію і т.д .;

в біотехнологіях (біологічно активні препарати), в медицині (для доставки ліків і точкової терапії уражених ділянок);

у виробництві споживчих товарів – тканин, віконних покриттів, покриттів на керамічних виробах побутового призначення, що володіють ефектом самоочищення.

Потреба в нанопорошках стрімко зростає. У 2000 році ринок нанопорошків оцінювався в 400 млн. доларів, в 2009 р перевищив 1,4 млрд. доларів. Обсяги виробництва нанопорошків можуть бути віднесені до великомасштабних.

3.4. Вуглецеві наноструктури

Особлива роль серед різних груп наноматеріалів належить вуглецевим багатоатомним кластерним утворенням – фулеренам, нанотрубкам. Інтерес до даних структур зумовлений низкою причин.

Вуглець – унікальний хімічний елемент, що становить основу живої природи; відрізняється здатністю з'єднуватися з більшістю елементів і утворювати молекули самого різного складу і будови. За своїм унікальним і різноманітним властивостям, часто протилежними для різних форм, з вуглецем навряд чи зрівняється хоч один елемент періодичної системи Менделєєва. Це еталон прозорості і "абсолютно" чорне тіло; діа- і парамагнетик; діелектрик і метал; напівпровідник і напівметал; надтвердий і дуже м'який матеріал; теплоізолятор і один з кращих провідників тепла.

Настільки унікальні властивості – причина того, що і чистий вуглець, і матеріали, які його містять, служать об'єктами фундаментальних досліджень і застосовуються в незліченних технічних процесах.

Відкриття в останні роки дивного різноманіття форм вуглецю (фулеренів, гіперфуллеренів, нанотрубок, графену і т.д.) змушує по-новому поглянути, а в ряді випадків і переглянути уявлення про фундаментальні процеси, що відбуваються за участю вуглецю в живій і неживій природі.

На основі вуглецю можливе створення біополімерів, синтетичних полімерів, різноманітних пластмас.

Вуглецеві наноструктури особливо яскраво демонструють різні наноефекти, виявляють цілий ряд дуже незвичайних властивостей.

Фулерени і нанотрубки представляють собою елементарні об'єкти нанотехнологій, на основі яких можливе створення цілого ряду макрооб'єктів – матеріалів і пристроїв, які мають практичне значення.

Потенціал використання даних структур (особливо, нанотрубок) перевершує потенціал інших наноструктур.

Алотропні форми вуглецю

Досить довгий час були відомі три основні алотропні модифікації вуглецю – графіт, алмаз і сажа (аморфний вуглець).

Однак з середини минулого століття вуглецеве сімейство стало швидко поповнюватися. Спочатку були відкриті одновимірний варіант вуглецю карбін і гексагональний різновид алмазу лонсдейліт.

Далі (1985 г.) були виявлені молекули фулеренів C₆₀, і їх похідні C_n. Менш ніж через 10 років світ дізнався про існування циліндричної модифікації вуглецю – одновимірних одношарових і багатошарових вуглецевих нанотрубках. І, нарешті, в 2004 р групою вчених з Англії та Росії була отримана двовимірною формою вуглецю – графен.

Для того, щоб зрозуміти принципи будови нанорозмірних структур вуглецю, розглянемо спочатку найбільш відомі алотропні модифікації вуглецю – графіт і алмаз.

Структура кристалічної решітки графіту.

Кристали графіту складаються з паралельних площин (шарувата структура), в яких атоми розташовані у вершинах правильних шестикутників. Відстань між сусідніми атомами в площині (сторона шестикутника) 0,142 нм, між сусідніми площинами – 0,335 нм. Кожен атом у площині пов'язаний з трьома сусідами сильними неполярними ковалентними зв'язками. Між атомами, розташованими в різних площинах, формується слабкий Ван-дер-ваальсовий зв'язок.

У графіті в утворенні зв'язків бере участь три електрони, четверті електрони атомів вільні. Подібна структура обумовлює характерні властивості графіту – низьку твердість і здатність легко розшаровуватися навіть при малих навантаженнях (застосовується в якості твердого змащення); електричну провідність, в площинному напрямку перевищує провідність в поперечном напрямку в 10000 разів (завдяки електричній провідності графіт застосовують в якості матеріалу електродів в електрохімічних та електротехнічних пристроях); висока теплопровідність, також залежить від напрямку (графіт застосовують як футеровочний матеріал).

Елементарна комірка алмазу є тетраedr, в центрі і чотирьох вершинах якого розташовані атоми вуглецю.

Координаційне число вуглецю в решітці алмазу, тобто число атомів, розташованих на рівні найменшої відстані від даного атома, дорівнює чотирьом. Всі атоми віддалені один від одного на відстань 0,154 нм. Всі чотири валентні електрони атомів вуглецю утворюють високоміцні ковалентні зв'язки С-С. Завдяки високій енергії ковалентних зв'язків алмаз характеризується високою міцністю, твердістю (самий твердий з відомих в природі мінералів). Електрони провідності відсутні, він є діелектриком.

Особливістю алмазу, пов'язаною з його структурою, є висока температура плавлення (3550 ° С), хімічна інертність. Алмаз менш стабільний, ніж графіт, і при температурі 1970 – 4100 К і нормальному тиску перетворюється в графіт.

При високому тиску і відносно низьких температурах з високорієнтованого графіту утворюється гексагональна адаптація вуглецю з кристалічною решіткою типу – лонсдейліт (параметри решітки $a = 0,252$ нм, $c = 0,412$ нм) з щільністю, як у алмазу. Лонсдейліт знайдений також в метеоритах.

Кристалічна модифікація вуглецю гексагональної симетрії з ланцюговою будовою молекул називається карбін. Відомо кілька форм карбіну, що відрізняються числом атомів в елементарній комірці, розмірами осередків і щільністю (2,68 ... 3,30 г / см³).

Карбін зустрічається в природі у вигляді мінералу і отриманий штучно – окисною дегідрополіконденсацією ацетилену, дією лазерного випромінювання на графіт, з вуглеводнів або ССl₄ в низькотемпературній плазмі.

Карбін є лінійним полімером вуглецю. Дана модифікація володіє напівпровідниковими властивостями, причому під впливом світла його провідність сильно збільшується; на цій властивості засновано одне з його найважливіших практичних застосувань – у фотоелементах.

Основні методи отримання фулеренів

Для отримання вуглецевих наноструктур з різноманітними розмірами і властивостями розроблено багато методів, суть яких зводиться до хімічних перетворень вуглецевих матеріалів в умовах підвищених температур.

Основними методами отримання фулеренів є:

сублімація (термічне випаровування) графіту з подальшою десублімацією (переходом з газової фази в твердий стан);
піроліз (розкладання при високих температурах) вуглеводнів.

Суть методу сублімації графіту зводиться до виділення фулерену з графітової сажі, що утворюється при термічному розкладанні (випаровуванні) графіту в результаті нагрівання за допомогою електричної дуги, лазерної дії, резистивного нагріву, нагріву плазмовим струменем і т.д. Одним з найбільш поширених, досить простих і ефективних методів отримання фулеренів є використання дугового розряду між стрижнями з хімічно чистого (піролітичного) графіту у вакуумі з подачею інертного газу. При помірному нагріванні розривається зв'язок між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання матеріалу, який випаровується на окремі атоми. Шар, який випаровується, складається з окремих фрагментів, які і є основою для побудови молекули C₆₀ і інших вуглецевих кластерів.

В результаті утворюється два продукти – сажа, яка містить фулерени, (30 ... 40% вуглецю), яка осідає на стінках камери, і щільноспечений осад на торцевій поверхні катода, в якому формуються вуглецеві нанотрубки (спочатку ці структури розглядалися як побічні продукти синтезу фулеренів). Далі фулерен виділяється (екстрагується) з сажі різними методами, наприклад, шляхом її розчинення в органічній рідині (бензоли, толуоли і т.п.) і подальшого випаровування при нагріванні з формуванням кристалічного осаду – фулерена.

Гелій грає роль буферного газу, атоми якого гасять коливальний рух порушених вуглецевих фрагментів, що перешкоджають їх об'єднанню в стабільні структури. Оптимальний тиск гелію при піролізі вуглеводнів з утворенням фулерена реалізується при їх нагріванні з використанням мікрохвильової плазми, лазерного випромінювання або при частковому спалюванні вуглеводнів.

Метод часткового спалювання вуглеводнів в останні роки інтенсивно розвивається і є серйозним конкурентом усім іншим методам промислового

виробництва фулеренів. Як правило, піролізу підлягають ароматичні вуглеводні (наприклад, бензол).

Як перспективний промисловий метод отримання фулеренів розглядається його виробництво з природного вуглецевого матеріалу шунгита, запаси якого в земних надрах значні, а вміст фулерена змінюється у великих межах – від десятих часток до декількох десятків відсотків.

Властивості фулерена

Особливості будови визначають «аномальні» фізико-хімічні властивості фулеренів. Найбільш досліджений фулерен C₆₀ має чорний колір, нерозчинний у воді; є самим чистим з алотропій вуглецю.

Енергія іонізації фуллерена – 7,58 eV; теплоємність при кімнатній температурі близька до теплоємності графіту і становить 0,68 Дж / (кг К), при кімнатній температурі за електричними властивостями фуллерен є ізолятором.

Фулерен стійкий до температур 1700 К, проте в присутності кисню, в інертному середовищі, окислювання цієї форми вуглецю (з утворенням оксида СО і діоксиду вуглецю СО₂) спостерігається вже при істотно більш низьких температурах – близько 500 К. Таким чином, фулерени володіють окисною здатністю, проявляють властивості ароматичних сполук, здатні вступати в хімічні реакції різного типу (відновлення, циклоприєднання, галогенування, гідрування, окислення, полімеризації і т.д.). Фулерен не розчиняється у воді, проте, на відміну від алмазу і графіту, розчиняється в деяких органічних розчинниках, що використовується при виробництві та очищення фулеренів.

Невуглецеві фулерени

Існує безліч передбачених на основі теоретичних розрахунків стабільних замкнутих фулереноподібних структур, що складаються не тільки з атомів вуглецю, а й з атомів інших елементів. На практиці подібні структури отримані на основі атомів кремнію. Потенційними застосуваннями кремнієвих фулеренових кулястих молекул є компоненти квантових комп'ютерів, хімічні каталізатори, надпровідники.

Перший металевий аналог фулерену синтезований в 2006 р з атомів золота. Отримані молекули стійкі при кімнатній температурі і можуть існувати самостійно. Подібні нанокластери золота проявляють досить сильні каталітичні властивості і можуть знайти широке застосування в різних областях: при захисті водневих паливних осередків від забруднення окисом вуглецю; в процесах перетворення парів метану в водень; в автомобілях (сприяють розкладанню оксидів азоту і монооксиду вуглецю в безпечні для людини речовини); в протипожежному захисті (маски для пожежників).

Однією з найбільш перспективних областей застосування золотого фулерена є біотехнологія та медицина. Наприклад, розроблений метод

доставки ДНК в живу клітину за допомогою наночастинок золота; досліджується механізм впливу частинок даного металу на аутоімунні захворювання людського організму.

Невуглецеві нанотрубки

Крім вуглецевих нанотрубок можливо також формування нанотрубок неорганічних матеріалів – боридов, карбідів, нітридів, оксидів і т.д., що володіють унікальними, відмінними від масивних матеріалів властивостями.

З урахуванням ключової ролі шаруватої структури у формуванні нанотрубок можна зробити висновок про те, що майже всі шаруваті сполуки з відносно слабкою міжшаровою взаємодією можуть бути згорнуті в нанотрубки. До них відносять різні графітоподібні структури, які складаються не тільки з гексагонів, але і з інших 4-, 6-, 8-, 10-, 12-членних кілець, наприклад, BN-кілець (нанотрубки на основі нітриду бору), гексагональні шари нітриду вуглецю (C_3N_4); халькогеніди типу PbSe, GaSe, їх змішані сполуки, рідкоземельні і актиноїдні борокарбіди (YB_2C_2) і багато інших.

Таким чином, теоретично число можливих неорганічних нанотрубок величезне. Практично реалізовано отримання нанотрубок на основі нітриду бору BN, ведуться роботи по синтезу нанотрубок карбіду кремнію SiC.

Дослідження невуглецевих нанотрубок лише на початковій стадії свого розвитку, однак деякі результати, в тому числі прикладного характеру, вже сьогодні заслуговують на увагу. Встановлено, наприклад, що властивості невуглецевих нанотрубок різноманітніші, ніж вуглецевих, а деякі, наприклад, п'єзоелектричні, у вуглецевих взагалі відсутні. Передбачається, що невуглецеві нанотрубки мають більшу, ніж вуглецеві, ємність для накопичення і зберігання водню та інших газів.

Невуглецеві нанотрубки мають набагато більші потенційні можливості як хімічні реагенти і каталізатори. Протеїнова трубка являє собою своєрідний кроковий двигун, здатний перетворювати хімічну енергію в механічну. Такі кінезиновані протеїни є свого роду біологічними машинами і здатні забезпечувати транспортні функції і процеси руху.

Графен

Графен являє собою двовимірну алотропну модифікацію вуглецю, утворену шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, який знаходиться в sp^2 -гібридації і з'єднаних за допомогою σ - і π -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну решітку. Його можна уявити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристала.

Даний матеріал синтезований в 2004 р в Манчестерському університеті (Великобританія), за його створення вченим А. Гейм і К. Новосьолов в 2010 р присуджена Нобелівська премія.

Серед чудових властивостей графена – найвища механічна міцність (за цим показником він в 100 разів перевершує сталь аналогічної товщини), висока теплопровідність (коефіцієнт теплопровідності в 10 разів вище, ніж у міді), максимальна рухливість електронів з усіх відомих матеріалів.

Графен має неймовірний потенціал застосування. Передбачається, що з'явиться новий клас графенової наноелектроніки з базовою товщиною транзисторів до 10 нм. Графен все частіше називають фундаментом майбутньої електроніки.

Поєднання прозорості, гарної електричної провідності і еластичності графена привело до думки використовувати його при створенні сенсорних дисплеїв і фотоелементів для сонячних батарей.

Інші можливі області застосування – використання графена в якості високочутливого сенсора для виявлення окремих молекул хімічних речовин; виготовлення електродів в іоністорах (суперконденсаторах) для використання їх в якості джерел струму, які перезаряджаються.

3.5. Об'ємні наноматеріали

До об'ємних (масивних, компактних, нанокристалічних) наноматеріалів відносять матеріали з розмірами виробів з них в макродіапазоні (більше декількох міліметрів), що складаються з великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів), тобто полікристалічні матеріали, зерна яких мають нанометрові розміри (1 ... 100 нм) у всіх трьох напрямках.

У 90-ті роки німецький професор Г. Гляйтер запропонував концепцію наноструктури твердого тіла і практично реалізував спосіб отримання компактних матеріалів з зернами (кристаллітами) нанометрового розміру. Їм же був введений термін наноматеріали (спочатку як нанокристалічні, потім наноструктурні, нанофазні, нанокомпозитні і т.д.).

Великий науковий і практичний інтерес до даних матеріалів викликаний, з одного боку, проявом ряду незвичайних, в порівнянні з традиційними крупнокристалічними аналогами, властивостей, реалізацією особливих механізмів деформації, переносу заряду і т.д., а, з іншого, можливістю створення на основі даних матеріалів реальних макроскопічних конструкцій і пристроїв, придатних для промислового застосування. Виробництво цих матеріалів є одним з найбільш фінансуємих напрямків розвитку нанотехнологій і базується на модифікації багатьох відомих, досить добре налагоджених і широко застосованих технологій, зокрема, порошкової металургії, PVD-методах осадження покриттів, технологіях обробки матеріалів тиском і т. д.

Найбільш перспективними галузями застосування даних матеріалів є: високоміцні конструкційні та інструментальні матеріали для будівництва, машинобудування, приладобудування, обробки матеріалів; нанокомпозити; магнітомякі і магнітотверді матеріали, феромагнітні матеріали для електротехнічної й електронної промисловості; пористі матеріали для хімічної і нафтохімічної промисловості (каталізатори, адсорбенти, фільтри і

сепаратори); матеріали для паливних елементів, акумуляторів та інших перетворювачів енергії; біосумісні матеріали для застосування в медицині, лікарські препарати і т. д.

Загальна характеристика методів отримання

Основні методи отримання наноматеріалів можна розділити на ряд технологічних груп:

- методи на основі порошкової металургії (компактування нанопорошків);
- методи, в основі яких лежить кристалізація аморфних сплавів;
- методи, засновані на використанні інтенсивної пластичної деформації;
- поверхневі технології (створення покриттів і модифікованих шарів з наноструктурою);
- комплексні методи, які використовують послідовно або паралельно кілька різних технологій.

Кожен з цих методів має свої переваги і недоліки, жоден з них не є універсальним, оскільки застосовується для цілком визначеного кола об'єктів.

Наприклад, порошкові технології не забезпечують отримання безпористих наноматеріалів. Властивості нанокристалічних металів і сплавів, отриманих за допомогою технології осадження покриттів, вельми чутливі до домішок. Для об'ємних наноматеріалів, отриманих різними технологіями, вельми актуальна проблема стабілізації наноструктур для збереження властивостей в реальних експлуатаційних умовах. Стабілізовані нанокристалічні матеріали, найімовірніше, будуть створюватися не на базі металів, а на основі багатокомпонентних систем. Сполуки металів з киснем, азотом, вуглецем, кремнієм, бором, що мають високу температуру плавлення і високу термічну стабільність, мабуть, стануть основними компонентами матеріалів майбутнього, оскільки дозволять створити наноматеріали, стабільно працюючі і які не змінюють своїх властивостей протягом всього терміну експлуатації.

Особливості механічних властивостей наноматеріалів, отриманих інтенсивною пластичною деформацією

Як відомо, будь-яка пластична деформація надає суттєвий вплив на структуру і властивості матеріалів. Наприклад, при прокатці або пресуванні, що реалізуються при деформації в області температур нижче температури рекристалізації (холодна деформація), відбувається подрібнення мікроструктури і певне зростання характеристик міцності (наклеп), що обумовлено підвищенням щільності дефектів кристалічної будови, перш за все, дислокацій.

Матеріали, піддані деформації цими традиційними методами, зазвичай володіють зниженою пластичністю, яка є однією з фундаментальних характеристик, необхідних для розробки нових конструкційних матеріалів і виробів з них. Методи ВПС забезпечують одночасно високі значення і міцності, і пластичності наноматеріалів. Дослідження незвичайного поєднання міцності і пластичності в наноматеріалах мають дуже важливе як фундаментальне, так і практичне значення. З фундаментальної точки зору ці дослідження цікаві для з'ясування нових механізмів деформації. З практичного боку, створення наноматеріалів з високою міцністю і пластичністю може різко підвищити їх міцність від утоми, ударну в'язкість, знизити температуру крихко-в'язкого переходу. Як відомо, саме втома більш інших факторів часто знижує термін служби і, отже, область трансформаційних змін багатьох перспективних матеріалів.

Дослідження деформаційних механізмів в об'ємних наноструктурних матеріалах, отриманих методами ПД, дозволили встановити деякі особливості. Наявність ультрадрібних зерен сприяє таким деформаційним механізмам, як зернограничне прослизання, обертання зерен, що істотно підвищує пластичність і є передумовою для реалізації надпластичності в наноструктурних матеріалах.

Надпластичність проявляється як різке збільшення пластичності сплаву при значному зниженні напруги течії.

Багатошарові наноструктурні покриття

Формування багатошарової нанорозмірної структури в покритті призводить до виникнення якісно нових властивостей в порівнянні з одношаровими покриттями. До числа таких властивостей, перш за все, потрібно віднести більш інтенсивне зростання міцності, твердості в порівнянні з адитивною (сумарною) міцністю і твердістю окремих компонентів, що обумовлено великою питомою часткою міжфазних поверхонь розділу з властивими для них явищами, пов'язаними з невідповідністю решіток, двосторонньою дифузією, гальмуванням дислокацій на міжфазних поверхнях і т.д.

Крім зростання міцності і твердості, багатошарові структури з плівок нанометрової товщини виявляють ряд інших незвичайних властивостей (хімічних, фізичних) і, в залежності від поєднання матеріалів шарів, можуть бути цікаві для різних практичних застосувань, в тому числі в якості самостійних виробів.

Отримання багатошарових наноструктурних надтвердих покриттів на основі чередування наносфер тугоплавких сполук (TiN / NbN , TiN / ZrN , $(\text{TiAl})\text{N} / \text{CrN}$ і т.д.), найбільш перспективних для підвищення стійкості ріжучих інструментів, зносостійкості різних виробів машинобудування, засноване на застосуванні методів фізичного осадження речовини в вакуумі.

Число шарів в подібних МНП може варіюватися в великих межах, та вибирається в залежності від розв'язуваних технологічних завдань і в ряді

випадків може досягати двохсот. При цьому від їх кількості (тобто від товщини кожного шару) істотно залежать механічні властивості, зокрема, мікротвердість. Зі зменшенням товщини шарів твердість багат шарових покриттів збільшується і досягає, наприклад, для TiN / NbN і TiN / ZrN ~ 70 ГПа при товщині шарів ~ 10 нм. Твердість одношарових покриттів цих же матеріалів становить 20 ... 30 ГПа.

Питання для самоконтролю

1. Які розміри включає наномасштаб і якими факторами обмежений його діапазон?
2. Назвіть основні відомі Вам терміни в області нанонауки і дайте їх коротку характеристику.
3. Що означають поняття нанотехнологія і наноматеріали?
4. У чому сутність міждисциплінарного характеру нанотехнологій?
5. Які особливості речовини наносистем в порівнянні з традиційними об'єктами з мікроскопічними характеристиками?
6. У чому специфіка фізичних, хімічних, механічних властивостей наноматеріалів в порівнянні з традиційними аналогами?
7. Які основні принципи класифікації наноматеріалів Вам відомі?
8. Що розуміють під нанопорошками?
9. Яку роль відіграють нанопорошки серед різних груп наноматеріалів?
10. Які особливості структури і властивостей нанопорошків в порівнянні з порошками традиційних розмірів?
11. Назвіть основні методи отримання нанопорошків.
12. Чим обумовлена особлива роль вуглецевих багатоатомних кластерних утворень серед різних груп наноматеріалів?
13. Які алотропні модифікації вуглецю Вам відомі?
14. Дайте визначення фулерена.
15. Дайте визначення вуглецевих нанотрубок.
16. Дайте визначення графена.
17. Які наноматеріали називають об'ємними?
18. Чим обумовлений великий науковий і практичний інтерес до об'ємних наноматеріалів?
19. Вкажіть основні методи отримання об'ємних наноматеріалів, переваги і недоліки кожного.

Використані джерела інформації

1. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Л.: Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
2. Наноматеріали медичного призначення : [монографія] / І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець та ін. ; за ред. В. В. Скорохода ; НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича. – Київ : Наук. думка, 2014. – 416 с
3. Наноматеріалознавство і нанотехнології : навч. посіб. / А. І. Кондир ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". — Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2016. — 450 с.
4. Наноматеріали і нанотехнології : підруч. для студентів ВНЗ / В. О. Богуслаєв, О. Я. Качан, Н. Є. Калініна та ін. ; під заг. ред. В. О. Богуслаєва. – Запоріжжя : АТ "Мотор Січ", 2015. – 202 с.

Навчальне видання

Панченко Сергій Павлович

НАНОМАТЕРІАЛИ В БІОТЕХНІЧНИХ СИСТЕМАХ

Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра
спеціальності 132 Матеріалознавство

У редакційній обробці автора

Підготовлено до виходу в світ
у Національному технічному університеті
«Дніпровська політехніка».
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1842
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19