

UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO REFORÇO PARA CIMENTO DE FOSFATO DE CÁLCIO¹

THE USAGE OF CARBON NANOTUBE AS REINFORCEMENT FOR CALCIUM PHOSPHATE CEMENT

Daiana Guerra Sacilotto², Tiago Moreno Volkmer³ e Fernando Machado Machado⁴

RESUMO

Neste trabalho, teve-se como objetivo a produção de um nanocompósito utilizando α -fosfato tricálcico como matriz e nanotubos de carbono de paredes múltiplas como reforço, visando solucionar as limitações da utilização desta biocerâmica, causada pela baixa resistência mecânica suportada. Para tal, fez-se necessário a compatibilização superficial entre matriz e reforço, por meio de dois surfactantes: dodécil sulfato de sódio e fluido de simulação corpórea. Foram produzidos corpos de provas variando-se o percentual de nanotubos de carbono adicionados à matriz. Os nanocompósitos obtidos, bem como os materiais precursores, foram caracterizados por meio da microscopia eletrônica de varredura, espectrometria Raman, infravermelho e difração de raios X. A resistência mecânica dos nanocompósitos foi avaliada por meio de ensaios à compressão. Os melhores resultados foram obtidos com 0,5% em massa de nanotubos de carbono tratados com fluido de simulação corpórea que apresentou melhor resistência mecânica de 29,73 MPa, 63% superior a resistência suportada pelo α -fosfato tricálcico.

Palavras-chave: nanocompósito, resistência mecânica, biocompatibilidade, funcionalização não-covalente, α -fosfato tricálcico.

ABSTRACT

This study aimed to produce a nanocomposite using tricalcium α -phosphate as matrix and multi-walled carbon nanotubes as reinforcement. The objective is to solve the limitations of the use of this bioceramic caused by low mechanical strength. To this end, the superficial compatibility between the matrix and reinforcement was necessary. This compatibility took place by means of two surfactants: sodium dodecyl sulfate and simulated body fluid. Body proofs were produced with a percentage variation of carbon nanotubes added to the matrix. The resulting nanocomposites and the precursor materials were characterized by means of scanning electronic microscopy, Raman spectroscopy, infrared and X-ray diffraction. The mechanical strength of the nanocomposites was evaluated by testing the compression. The best results were obtained with 0.5% in carbon nanotubes mass treated with simulated body fluid which showed an improved mechanical strength of 29.73 MPa. This strength is 63% superior to the strength supported by tricalcium α -phosphate.

Keywords: nanocomposite, mechanical strength, biocompatibility, non-covalent functionalization, tricalcium α -phosphate.

¹ Trabalho Final de Graduação - TFG.

² Acadêmica do Curso de Engenharia de Materiais - Centro Universitário Franciscano. E-mail: daianasacilotto@gmail.com

³ Coautor - Centro Universitário Franciscano. E-mail: tiagovolkmer@gmail.com

⁴ Orientador - Centro Universitário Franciscano. E-mail: fernando.machado@hotmail.com.br

INTRODUÇÃO

Os biomateriais à base de fosfatos de cálcio são as biocerâmicas mais utilizadas para a reconstrução óssea, devido à sua similaridade química e morfológica entre este biomaterial e o tecido ósseo, permitindo a osteocondução e osteointegração (AOKI, 1991). Entre as biocerâmicas existentes, o α -fosfato tricálcico (α -TCP; α -Ca₃(PO₄)₂) tem se destacado por ser um biomaterial bioreabsorvível, ou seja, quando implantado é dissolvido gradativamente no tecido natural (SANTOS, 2002). O α -TCP implantado irá permanecer até quando for necessária sua função, e desaparece à medida que o tecido se regenera e o substitui (RODRIGUES, 2008). O α -TCP é geralmente obtido a partir do tratamento térmico do β -fosfato tricálcico (β -TCP). A transformação da fase β para α ocorre a partir de um tratamento térmico em temperaturas acima de 1200°C (DOROZHKIN, 2009). Embora o α -TCP e o β -TCP apresentem a mesma composição química, diferem-se pela solubilidade e estrutura cristalina (SANTOS, 2002). Porém, o inconveniente da utilização desse material é que a resistência mecânica diminui conforme o biomaterial é reabsorvido (RODRIGUES, 2008). Assim, o α -TCP vem apresentando limitações para tais aplicações, devido à exigência de maiores resistências mecânicas em locais de carga do corpo humano, mostrando-se necessário a busca por novos biomateriais, ou ainda, a melhoria dos já existentes.

Os nanotubos de carbono (NTC) possuem diversas aplicações devido à suas inusitadas propriedades (MACHADO et al., 2011; MACHADO, 2012). Os NTC apresentam excelentes propriedades mecânicas. O módulo de Young do NTC chega a aproximadamente 1 TPa (YU et al., 2000a). Experimentalmente, foi atingido 63 GPa para a tensão de ruptura para os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), enquanto que foi atingido 1,2 GPa para os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (YU et al., 2000b). Tais características mecânicas remetem os NTC a grandes candidatos na produção de compósitos de alto desempenho. Sendo assim, a incorporação de NTC em matrizes cerâmicas tem possibilitado aplicações de biomateriais em que há solicitações de carga (ARYAL, 2006, OSORIO, 2008). Além disso, devido à suas propriedades de textura, os NTC aceleram o crescimento ósseo e promovem a proliferação de células osteoblásticas, assim, promovendo e orientando a regeneração do tecido ósseo (OSORIO, 2008).

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de nanocompósitos à base de cimento de fosfato tricálcico reforçado com NTCPM. Para tanto, variou-se o percentual de NTC disperso na matriz biocerâmica e também, avaliou-se diferentes biocompatibilizações dos NTCPM com a matriz.

METODOLOGIA

O pó de α -TCP, que foi a matriz utilizada na produção do nanocompósito, foi obtido por meio da técnica de síntese de solução em combustão (SCS), a qual persistiu na mistura de 3,54 g do sal de

nitrate de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (SYNTH, 99%), 1,32 g de fosfato de amônio bibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), (SYNTH 98%) e 0,96 g de sacarose ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (SYNTH, 98,5%) como combustível. A fim de manter o pH na faixa de 1,4, adicionou-se ácido nítrico concentrado (0,5 M). A razão estequiométrica foi mantida em 1,5 de cálcio para fósforo (Ca/P), que é o valor estequiométrico da fase alfa do fosfato tricálcico (AOKI, 1991). Os reagentes foram dissolvidos em 40 mL de água deionizada, misturados a temperatura ambiente com agitação magnética, após a mistura se tornar homogênea, o béquer foi colocado numa chapa aquecida na temperatura de $300 \pm 20^\circ\text{C}$ por 20 minutos para a evaporação do excesso de água. Logo, o béquer foi colocado em uma mufla a $500 \pm 5^\circ\text{C}$, na qual permaneceu até ocorrer à reação de combustão. O produto desta reação é o fosfato tricálcico amorfo. Tendo como objetivo a obtenção da fase α -TCP, esse foi submetido a um tratamento térmico a 1200°C por um período de 4 horas, seguido por um choque térmico (VOLKMER et al., 2009; VOLKMER et al., 2013).

Os NTCPM foram obtidos junto a Bayer (Baytubes[®] CP 150) com 98% de pureza. Buscando a biocompatibilização dos NTCPM com a matriz biocerâmica, esses foram funcionalizados de forma não-covalente (BANERJEE et al., 2005) com dodécil sulfato de sódio (SDS) (FLUKA, 99%) e com fluido de simulação corpórea (SBF). Para a primeira funcionalização não-covalente, utilizou-se 500 mg de SDS o qual foi diluído em 100 mL de água deionizada e, em seguida, adicionado 100 mg de NTCPM utilizando o banho em ultrassom por 18 horas como suporte para a dispersão. Para a segunda funcionalização não-covalente, foi utilizado um tubo Falcon de 50 mL, no qual foi adicionado 400 mg de NTCPM e 40 mL de SBF. Esse frasco foi mantido à 37°C por 24 horas. Na terceira funcionalização não-covalente, realizou-se o mesmo procedimento descrito na segunda, porém utilizando NTCPM tratados com SDS (primeira funcionalização).

Para separar os NTC funcionalizados da solução, foi realizada uma centrifugação, a velocidade de 8000 rpm, em uma centrífuga refrigerada, modelo Novatécnica NT 815. Em seguida, os NTC funcionalizados foram filtrados a vácuo, utilizando membranas de acetato de celulose, com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ (Sartorius) e colocados na estufa a fim de eliminar a água ainda presente.

Para a produção dos corpos de prova (CPs), avaliou-se nanocompósitos com dois percentuais de reforço (NTCPM puros e funcionalizados com SDS e SBF). Entre as possíveis combinações, foram produzidos 6 CPs para cada formulação estudada.

Em um béquer, foram pesados 6000 mg de α -TCP e acrescentado os NTCPM nos percentuais de 1% e 0,5%, foram utilizados 2.400 μL de uma solução contendo 2,5% em massa de fosfato de sódio bibásico. Após, foram misturados manualmente até obter uma pasta homogênea. Para a moldagem dos CPs utilizou-se um molde de metal com perfurações em formato cilíndrico com 12 mm de profundidade e 6 mm de diâmetro, no qual posteriormente foram deixados em uma estufa sob temperatura de 40°C até a secagem para serem desmoldados.

As nomenclaturas adotadas nas formulações estudadas foram: α -TCP, α -TCP 0,5 NTC, α -TCP 1 NTC, α -TCP 0,5 NTC/SBF, α -TCP 1 NTC/SBF, α -TCP 0,5 NTC/SDS, α -TCP 1 NTC/SDS, α -TCP

0,5 NTC/SBF/SDS e α -TCP 1 NTC/SBF/SDS, nos quais 0,5 e 1 são os percentuais de reforço de NTC adicionada a matriz.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR), permitiu a análise qualitativa do α -TCP. A análise por FTIR foi realizada em um espectrômetro modelo Spectro one fabricado pela Perkin-Elmer, com varredura de 400 até 4.000 cm^{-1} . A fim de verificar a morfologia dos precursores e também dos nanocompósitos α -TCP/NTC obtidos, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) fabricado pela JEOL, modelo JSM 6060. A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases cristalinas obtidas no produto final. Para tanto, foi utilizado um difratômetro de raios X Bruker, modelo D2 PHASER, equipado com ânodo de cobre operado a 30 kV e 10 mA e a varredura foi realizada no intervalo angular $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ por um período de 1s para cada passo. Um espectrômetro Raman modelo inVia, fabricado pela Renishaw, foi utilizado para verificar a influência das diferentes funcionalizações nas propriedades estruturais dos NTC/CPM. Os ensaios foram realizados usando linha de excitação laser com comprimento de onda de 514 nm. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1} e varredura de 100 até 3.000 cm^{-1} . Os resultados de porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) foram obtidos por meio das eqs (1) e (2), respectivamente (CARTER; NORTON, 2007):

$$PA = \frac{P_{\text{úmido}} - P_{\text{seco}}}{P_{\text{úmido}} - P_{\text{imerso}}} \times 100 \quad (1)$$

$$AA = \frac{P_{\text{úmido}} - P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}}} \times 100 \quad (2)$$

em que P_{seco} representa o peso seco, P_{imerso} o peso imerso e $P_{\text{úmido}}$ o peso úmido. Os resultados foram calculados de acordo com a média ponderada dos 6 CPs de cada nanocompósito.

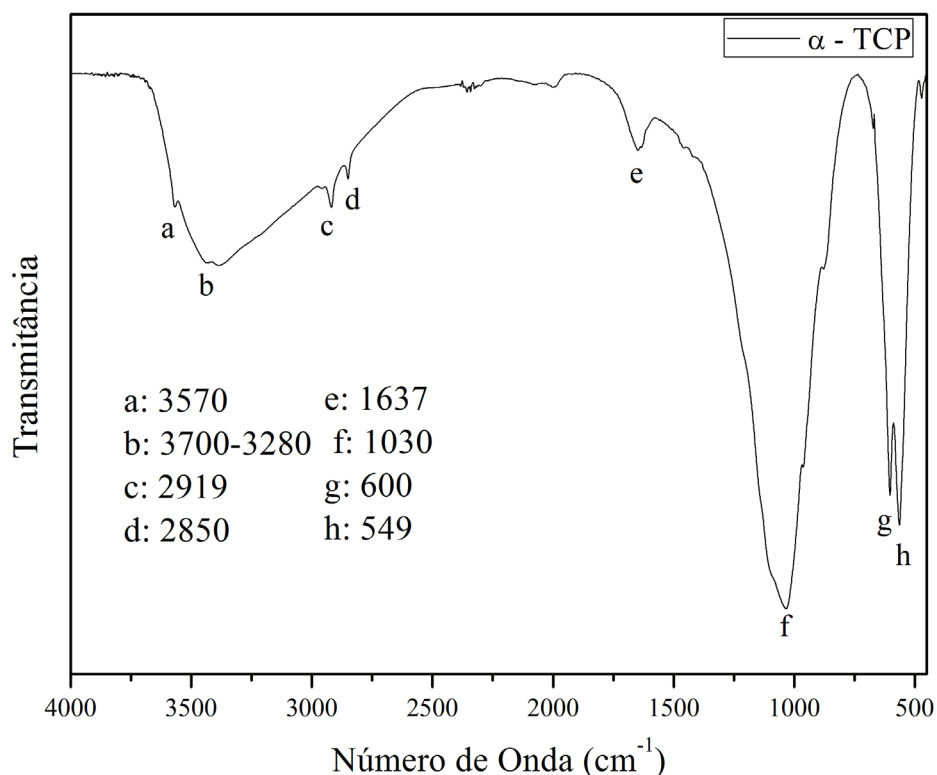
A resistência à compressão dos nanocompósitos foi obtida em uma máquina universal de ensaios (Shimadzu-Autograph AGX-100 KN), utilizando velocidade da travessa de 1mm/min. Os ensaios foram realizados baseados na norma ASTM F 451-95, isto é, os CPs foram confeccionados e acondicionados em condições de 100% de umidade por 24 horas, e em SBF por 72 horas a 37°C e foram, então, ensaiados à compressão. Para os cálculos da resistência mecânica também fez-se o uso da média ponderada obtida pelos 6 CPs de cada amostra.

RESULTADOS

Na figura 1, tem-se o espectro FTIR do pó de α -TCP, utilizado como matriz na produção dos nanocompósitos. Os picos contidos entre o intervalo de $3700 - 3280 \text{ cm}^{-1}$ são referentes à H_2O adsorvida. No comprimento de onda de 3570 cm^{-1} refere-se à ligação O - H do grupo OH,

os picos em 2850 e 2919 cm^{-1} pertencem ao grupo HPO_4 . O pico 1637 cm^{-1} corresponde à água adsorvida e o comprimento de onda em 549, 600 e 1030 cm^{-1} são relacionados às ligações P – O, ou grupos PO_4 . O duplete formado pelos picos em 549 e 600 cm^{-1} indicam a obtenção do fosfato tricálcico (AOKI, 1991).

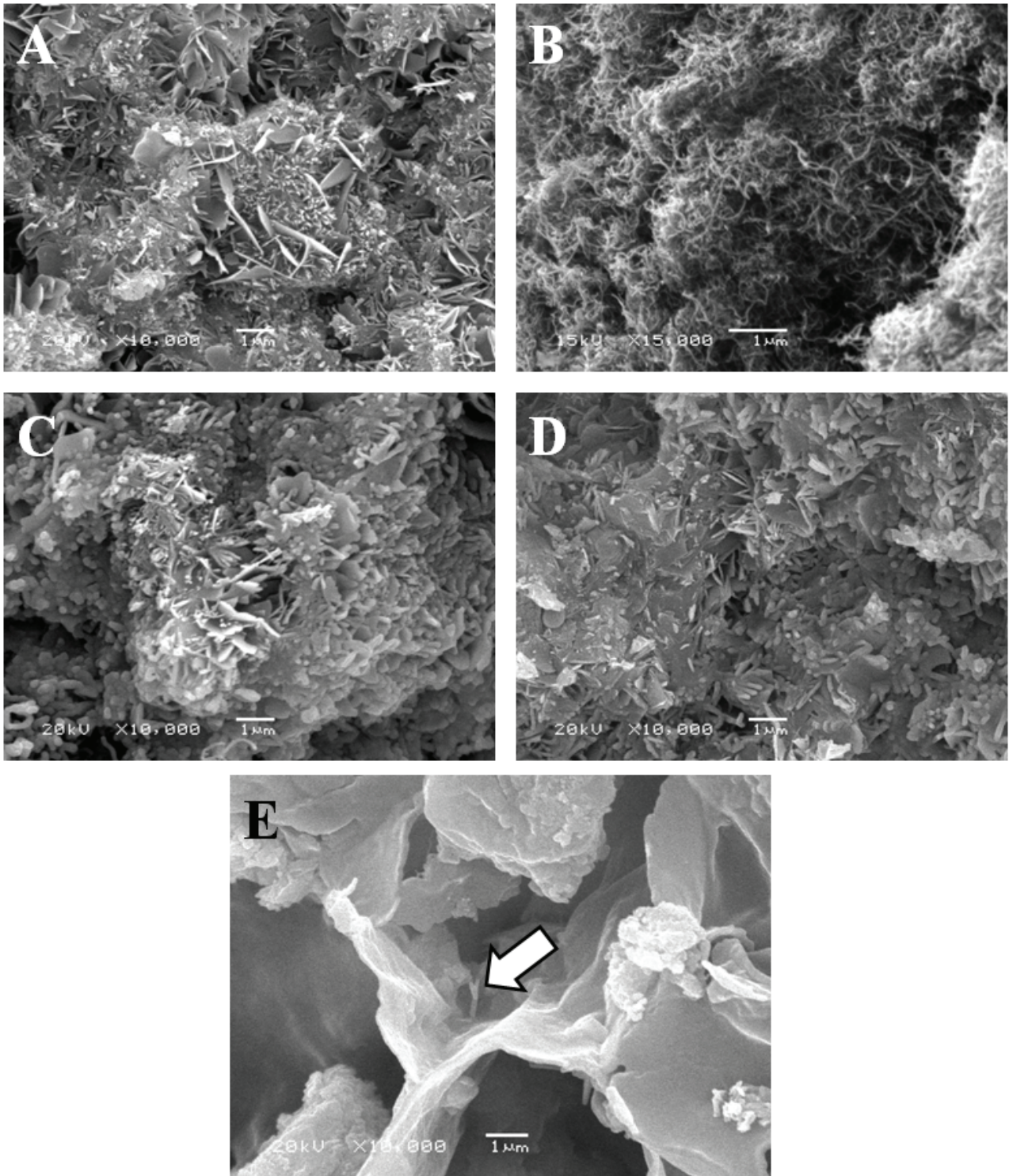
Figura 1 - Espectro FTIR do pó de α -TCP.



Na figura 2, apresenta-se a morfologia do α -TCP e dos NTCPM utilizados na produção do nanocompósito, bem como a morfologia das diferentes formulações estudadas. A figura 2(a) exibe o cimento de fosfato de cálcio obtido a partir da reação de hidratação do α -TCP, sintetizado via SCS, no qual pode-se observar a precipitação de agulhas em forma de rosáceas.

Na figura 2(b), observa-se um emaranhado de NTCPM, com diversos diâmetros. De acordo com a figura 2(c) é possível verificar a deficiente dispersão do reforço na matriz, formando aglomerados de NTCPM, o que diminui, provavelmente, a resistência mecânica do nanocompósito. Comparando a figura 2(d) (α -TCP com 1% de NTC tratado com SDS) e a figura 2(c) (α -TCP com 0,5% de NTC) é possível visualizar uma melhora na dispersão do reforço na matriz biocerâmica, porém ainda notam-se aglomerados de NTCPM. Na figura 2(e), é apresentada a morfologia do nanocompósito obtido com 0,5% de NTCPM tratado com SBF. É possível verificar uma dispersão homogênea dos NTCPM na matriz e essa melhor dispersão se deve a deposição de uma camada de hidroxiapatita (HA) amorfa sob a superfície dos NTCPM. A figura 2(e) evidencia (através de uma seta) a formação de pontes de NTCPM biocompatibilizados com SBF.

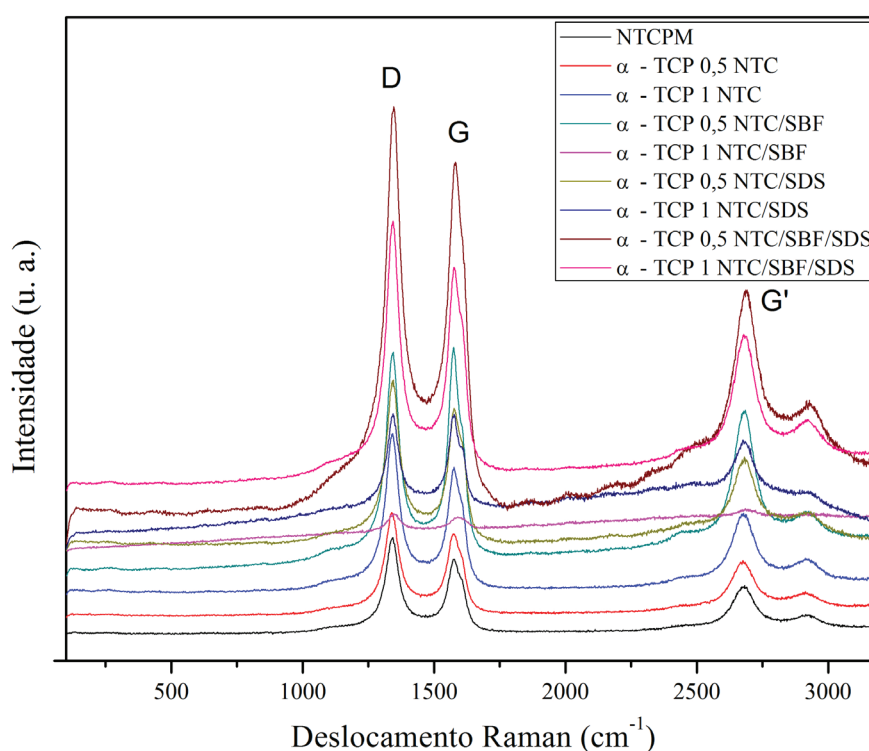
Figura 2 - Micrografias obtidas por MEV do (A) α -TCP, (B) NTCPM, e dos nanocompósitos: (C) α -TCP 0,5 NTC, (D) α -TCP 1 NTC/SDS e (E) α -TCP 0,5 NTC/SBF.



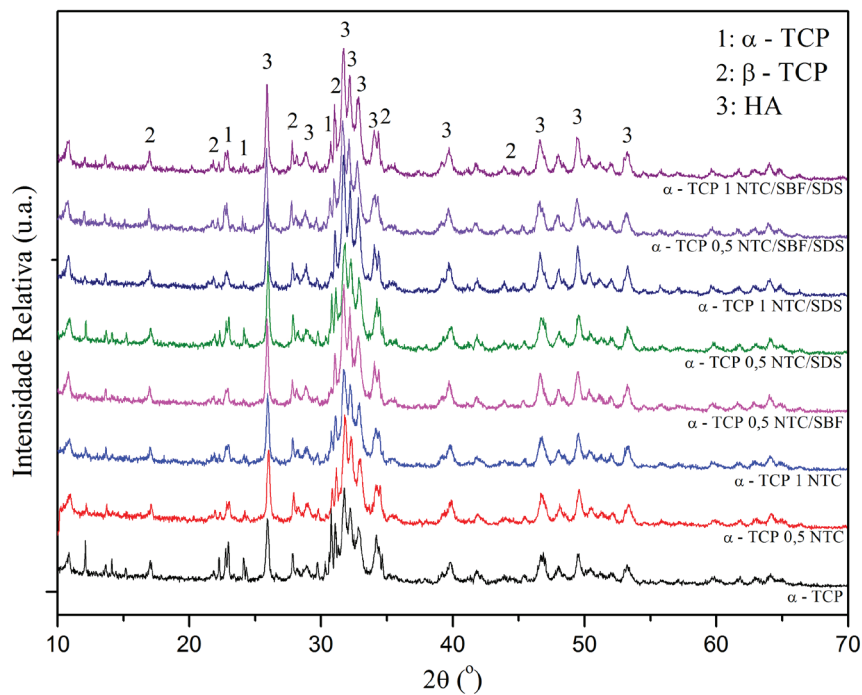
Na figura 3, apresentam-se os espectros Raman dos NTCPM puros utilizados no presente trabalho e também, os espectros das diferentes formulações - funcionalizações empregadas. É possível verificar nos espectros da figura 3 as bandas características de NTCPM, ou seja, bandas D, G e G' em aproximadamente 1330 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} e 2646 cm^{-1} , respectivamente, comprovando a presença desse

reforço em todas as formulações estudadas. Além disso, é possível obter o parâmetro de qualidade I_D/I_G (razão entre a intensidade das bandas D e G), que indica a presença de impurezas e/ou defeitos nos NTCPM. Os valores obtidos por meio da razão I_D/I_G , foi de aproximadamente 1,20 para todas as formulações - funcionalizações estudadas, indicando que as funcionalizações não-covalentes aqui empregadas não comprometeram a estrutura dos NTCPM, preservando, assim, suas propriedades mecânicas tão desejadas (MACHADO, 2012).

Figura 3 - Espectroscopia Raman dos NTCPM puros e dos nanocompósitos.



A figura 4 apresenta padrões de difração típicos dos nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho. Por meio da análise da figura 4, pode-se visualizar que, mesmo após o tratamento térmico a 1200°C, para a obtenção da fase α -TCP, o qual se faz presente nos ângulos de 22°, 24° e 30° (JCPDS 29-359), e resfriado bruscamente por meio do choque térmico, o biocimento ainda contém a fase β -TCP. A fase β é evidenciada pelos picos nos ângulos de 17°, 21°, 27°, 31°, 34° e 43° (JCPDS 9-169). A HA possui a fase mais estável entre os fosfatos de cálcio quando em contato com fluidos corpóreos. Essa biocerâmica se faz presente nos nanocompósitos produzidos não somente pelo tratamento do reforço com SBF, mas em todas as amostras. Isso ocorre devido à reação entre o α -TCP e a água, resultando na precipitação de hidroxiapatita deficiente em cálcio (VOLKMER et al., 2009). Essa fase é detectada pelos picos localizados nos ângulos 26°, 28°, 31°, 32°, 34°, 39°, 46°, 49° e 53° (JCPDS 9-432).

Figura 4 - Difratogramas de raios X dos α -TCP e dos nanocompósitos.

A tabela 1 mostra os resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão, porosidade aparente e absorção de água realizados com os CPs produzidos com α -TCP puro e α -TCP com as diferentes proporções - funcionalizações do NTCPM.

Tabela 1 - Valores de resistência mecânica à compressão, porosidade aparente e absorção de água.

Corpo de Prova	Resistência Mecânica (MPa)	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)
α -TCP	18,25(\pm 0,36)	20,58 (\pm 1,19)	31,95 (\pm 1,61)
α -TCP 0,5 NTC	18,55 (\pm 1,68)	16,88 (\pm 2,66)	23,00 (\pm 2,37)
α -TCP 1 NTC	12,96 (\pm 2,38)	18,61 (\pm 2,80)	27,63 (\pm 2,42)
α -TCP 0,5 NTC/SDS	16,01 (\pm 2,10)	17,70 (\pm 4,38)	22,95 (\pm 4,17)
α -TCP 1 NTC/SDS	14,58 (\pm 3,00)	17,09 (\pm 4,02)	22,43 (\pm 3,95)
α -TCP 0,5 NTC/SBF	29,73 (\pm 5,16)	11,51(\pm 3,36)	23,99 (\pm 3,04)
α -TCP 1 NTC/SBF	25,11 (\pm 0,15)	12,51 (\pm 2,83)	25,99 (\pm 6,41)
α -TCP 5NTC/SDS/SBF	18,71 (\pm 3,45)	12,82 (\pm 1,72)	20,23 (\pm 2,10)
α -TCP 1 NTC/SDS/SBF	17,32 (\pm 6,42)	16,26 (\pm 4,41)	23,89 (\pm 3,71)

De acordo com os resultados apresentados na tabela 1 é possível verificar que todos os CPs produzidos com o percentual de 0,5% de NTC apresentaram maiores resistências mecânicas quando comparados ao seus similares, com 1% de NTC. Isso se deve possivelmente a menor formação de aglomerados de NTC na matriz, em formulações com menor percentual de NTC. Essas observações estão de acordo com os resultados apresentados na figura 2. Aglomerados de reforço atuam como concentradores de tensão, ou seja, a eficiência de um nanocompósito está diretamente ligada à quantidade de reforço que é adicionado a matriz, dispersos de forma homogênea (OSORIO, 2008).

Dentre as diferentes formulações estudadas, destacam-se os resultados obtidos com CPs produzidos com α -TCP reforçados com 0,5% de NTC tratado em SBF. Esses apresentaram melhores resultados de resistência mecânica à compressão (ver tabela 1), pois essa formulação obteve um valor de 29,73 MPa de resistência mecânica à compressão, 63% superior à obtida pelos CPs produzidos com α -TCP puro. Esse elevado valor pode ser associado à baixa absorção de água (11,51%). Quanto menor for a absorção de água, menor é a porosidade do material produzido. Quando um material sofre alguma solicitação de carga, majoritariamente a fratura do material irá começar em algum defeito apresentado superficialmente ou na estrutura interna. Neste caso, a porosidade torna-se um concentrador de tensão, no qual começará a ocorrer microtrincas ao redor da estrutura do poro até a extensão total do material, ocorrendo à fratura do nanocompósito (CARTER; NORTON, 2007).

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos baseados em uma matriz biocerâmica formado pelo α -TCP e NTCPMs como reforço. As melhores dispersões do reforço na matriz biocerâmica foram obtidas com NTCPM tratados com SBF. Por meio da espectroscopia Raman foi possível analisar que as diferentes funcionalizações recebidas mantiveram a integridade estrutural dos NTCPM. Os difratogramas de raios X comprovam que há a presença de três fases, α -TCP, β -TCP e HA. Por meio da relação existente entre a porosidade, absorção de água e a resistência mecânica, pode-se associar que a absorção de água está diretamente ligada aos valores da porosidade aparente, pois quanto mais espaços em vazios, maior será a retenção de água no CP. Quanto maior for a porosidade, menor será a resistência do material, pois a porosidade funciona como um concentrador de tensão com a possível formação de microtrincas em caso de solicitação de carga. Os melhores resultados obtidos de resistência mecânica à compressão foram para os percentuais de 0,5% de reforço, destacando-se o nanocompósito α -TCP 0,5 NTC/SBF que apresentou a resistência mecânica de 29,73 MPa, cerca de 63% superior à obtida pelos CPs produzidos com α -TCP puro.

AGRADECIMENTOS

A FAPERGS e CNPq, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. 1 ed. Tokyo: JAAS, 1991.

ARYAL, S. et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite using carbon nanotubes as a nanomatrix. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 131-135, 2006.

BANERJEE, S. et al. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, p. 17-29, 2005.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. New York: Springer, 2007.

DOROZHUKIN, S. V. Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. **Materials**, n. 2, p. 399-498, 2009.

MACHADO, F. M. **Nanotubos de Carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico**. 2012. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1122-1131, 2011.

OSORIO, A. G. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono e sua utilização como reforço em matriz de Hidroxiapatita**. 2008. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

RODRIGUES, L. R. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos**. 2008. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica**. 2002. 247 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

VOLKMER, T. M. et al. Obtainment of α -tricalcium phosphate by solution combustion synthesis method using urea as combustible. **Key Engineering Materials**, v. 390, p. 591-594, 2009.

VOLKMER, T. M. et al. Novel method for the obtainment of nanostructured calcium phosphate cements: Synthesis, mechanical strength and cytotoxicity. **Powder Technology (Print)**, v. 235, p. 599-605, 2013.

YU, M.-F. et al. Tensile loading of ropes of single-wall nanotubes and their mechanical properties. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 5552-5555, 2000a.

YU, M.-F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, p. 637-640, 2000b.