

11. Houck T. Choosing the correct dropping resistor value for the IR2151/IR2152/IR2155 control IC's / DT94-10, International Rectifier, 1994 / <http://www.irf.com/technical-info/design/tp/dt94-10.pdf>.

Арсений Анатольевич Данилов,
канд. физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник,
кафедра биомедицинских систем,
Национальный исследовательский
университет «МИЭТ»,
г. Зеленоград,
Георгий Пинкусович Иткин,
д-р биол. наук,

зав. лабораторией биотехнических систем,
ФНЦ трансплантологии и искусственных
органов им. акад. В.И. Шумакова,
г. Москва,
Артём Олегович Устинов,
аспирант,
кафедра биомедицинских систем,
Национальный исследовательский
университет «МИЭТ»,
г. Зеленоград,
e-mail: realswat@rambler.ru

Л.П. Ичкидидзе, В.М. Подгаецкий

ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЙ БИОСОВМЕСТИМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Аннотация

Исследована электропроводность биосовместимого композиционного наноматериала на основе карбоксиметилцеллюлозы и многостенных углеродных нанотрубок. В оптимальном режиме изготовления при добавлении в матрицу ~0,5 масс. % нанотрубок удельная электропроводность наноматериала увеличивалась более чем на 5 порядков и достигала ~1,6 кСм/м.

Показано, что под влиянием лазерного излучения электропроводность наноматериала в основном растет за счет теплового нагрева.

Наряду с уникальными свойствами (механическими, тепловыми, оптическими, электрическими), в углеродных нанотрубках (УНТ) повышенное внимание исследователей привлекает их высокая удельная электропроводность σ . Предварительные результаты исследований показали, что слои, выращенные на подложках, состоящих из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) диаметром 20...40 нм, длиной до 2 мм и средним расстоянием между ними ~100 нм, имеют $\sigma \sim 10...100$ кСм/м [1]. В полимерных композиционных материалах после добавки УНТ были достигнуты рекордные значения σ : в полиметилметакрилате – 10 кСм/м при концентрации одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) $C \approx 10$ масс. % [2], в полиуретане – 2 кСм/м при $C \approx 15$ масс. % МУНТ [3]. Несмотря на то что использовались высокие концентрации нанотрубок, достигнутые значения электропроводности были во много раз меньше расчетных ($\sigma \geq 1$ МСм/м) индивидуальных ОУНТ [1], [4].

Особого внимания заслуживают исследования, относящиеся к разработке и созданию электропроводящих биосовместимых композиционных наноматериалов (БСКНМ) с УНТ. Например, нанопроволоки на основе таких материалов будут востребованы в микро- и наноэлектромеханических системах, используемых для управления мышечной тканью биологических объектов [5], а также в системах для приема и передачи информации в них.

Другой областью применения БСКНМ, обладающих высокой электропроводностью и не подверженных деградации в биологической среде, может стать создание имплантатов для восстановления сердечной ткани или передачи электроэнергии биологическому объекту, в том числе в беспроводном режиме [6].

Следует отметить, что при получении БСКНМ на основе углеродных нанотрубок встречаются специфические трудности. Во-первых, необходимо достижение определенной прочности связи (адгезии) матрицы и наполнителя, так как слишком низкая или слишком высокая прочность связи не обеспечивает требуемых механических свойств материала. В случае слабой связи УНТ могут «вышелушиваться» в условиях динамических нагрузок и высоких значений электропроводности. Во-вторых, в связи со склонностью углеродных нанотрубок к образованию сростков и агрегированию затруднено однородное распределение трубок в объеме БСКНМ. В этом случае не достигается коррелированное улучшение механических и электрических свойств БСКНМ относительно концентрации углеродных нанотрубок в отличие от случая однородно распределенных УНТ. В-третьих, возможности нанотехнологий и нанопроductов следует оценивать критически и использовать минимальные концентрации УНТ¹, поскольку осваивать их начали совсем недавно.

¹ Установлено, что токсичность ОУНТ больше, чем у МУНТ; так, токсичность определенной дозы ОУНТ меньше, чем токсичность такой же дозы частиц асбеста, введенных под кожу опытных животных (мышей); функционализированные УНТ значительно менее токсичны, чем нефункционализированные [7].

В настоящей работе предметом экспериментальных исследований служили гели карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с МУНТ, а также созданные на их основе электропроводящие БСКНМ в твердом состоянии. Изучалось изменение их электропроводности в зависимости от воздействия лазерного излучения.

Методика эксперимента

Электропроводящий гель (ЭПГ) на основе карбоксиметилцеллюлозы широко применяется в медицинской практике в качестве биосовместимого материала наружного применения, не вызывающего аллергических реакций при контакте с человеческим телом [8].

В экспериментах использовали электропроводящий гель на основе водного раствора КМЦ (4 масс. %) и многостенных углеродных нанотрубок. Электропроводность геля составила $\sigma \sim 0,4$ См/м при $t = 20$ °С. В качестве добавок применяли МУНТ «ТАУНИТ-МД», которые изготавливались методом каталитического пиролиза с использованием никелевого катализатора и пропан-бутановой смеси, нагретой до $t = 600...680$ °С [9]. Контрольными считались образцы, полученные на основе ЭПГ без углеродных нанотрубок, и образцы, полученные на основе ЭПГ и сажи К-354. Режимы приготовления составов (КМЦ + МУНТ) и (КМЦ + сажа) были идентичными.

Процедура получения объемных образцов БСКНМ включала в себя следующие этапы:

- смешивали КМЦ и воду в пропорции 4 масс. % КМЦ и 96 масс. % воды, затем добавляли МУНТ;
- гели 4 масс. % КМЦ и 4 масс. % КМЦ + МУНТ подвергали длительным (более 1 ч) механическим и ультразвуковым перемещениям и другим обработкам (декантированию, фильтрации);
- приготовленный гель методом шелкографии в форме слоя наносили на бумагу для принтера и хлопчатобумажную ткань;
- производили высыхание слоев в интервале температуры 25...40 °С.

Толщины d полученных слоев КНМ оценивали методом взвешивания с относительной погрешностью менее 10 %. Затем на этих слоях проводили первичные измерения электропроводности четырехзондовым методом (потенциальные и токовые зонды располагались на одной линии с одинаковыми расстояниями $s = 3$ мм друг от друга). Слои имели поверхности в форме прямоугольников с размерами $\approx 1,5 \times 2,0$ см², и для них выполнялись граничные условия (расстояние между противоположными краями $\gg s$), характерные для четырехзондового метода.

Из слоев вырезали мостики с прямоугольными краями (ширина $w = 1...2$ мм, длина $l = 3$ мм, берега 4×4 мм²), и проводили вторичные электрические измерения при воздействии лазерного излучения. В качестве источника непрерывного излучения применяли диодный ИК-лазер «ИРЭ-Полус» (длина

волны генерации $\lambda_{ген} = 0,97$ мкм; мощность излучения $W = 0...20$ Вт).

Экспериментальные результаты и обсуждение

В таблице перечислены образцы ЭПГ с различной концентрацией углеродных добавок, используемых в эксперименте. При этом образцы № 1 и 6 являются контрольными.

Таблица

Концентрация (масс. %) добавок углеродных частиц в образцах ЭПГ

Добавки	Образцы ЭПГ					
	1	2	3	4	5	6
МУНТ-МД	–	0,02	0,1	0,25	0,5	–
Сажа К-354	–	–	–	–	–	0,25

Для геля № 1 (4 % КМЦ) удельная электропроводность незначительна – $\sigma \sim 0,5$ См/м при $t = 25$ °С, а температурный коэффициент $\alpha = (1 / \sigma) d\sigma / dt$ изменения электропроводности – положительный, со значением $\alpha \sim 0,05$ К⁻¹. Однако для высушенного геля № 1 в виде пластинки (толщиной ~ 100 мкм) эти данные существенно меняются, т. е. $\sigma \sim 0,013$ См/м и $\alpha \sim 0,023$ К⁻¹ (см. рис. 1).

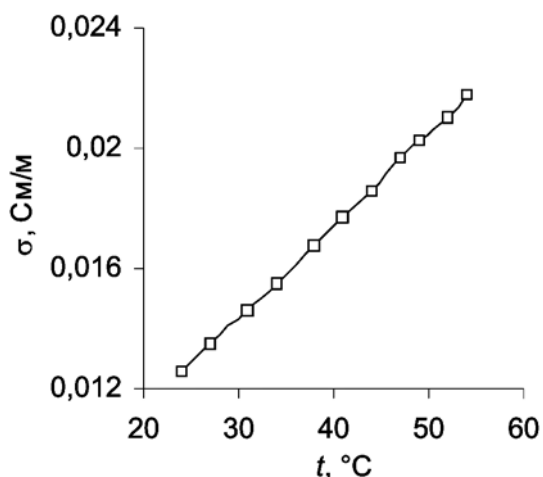


Рис. 1. Зависимость σ от t для высушенного ЭПГ № 1 в виде пластинки с $d \sim 800$ мкм

Согласно рис. 2, удельная электропроводность высушенных слоев БСКНМ с углеродными нанотрубками (№ 5, см. таблицу) более чем на 5 порядков выше в сравнении с пластинкой ЭПГ № 1 (см. таблицу, рис. 1).

Такой колоссальный рост величины σ вызван не большой добавкой $\sim 0,5$ масс. % МУНТ в гель № 1. Одновременно в несколько раз уменьшались параметры α : $\sim 0,0017$ К⁻¹ в образце геля № 5 (подложка – бумага для принтера, $d \sim 40$ мкм); $\sim 0,0041$ К⁻¹ в образце геля № 5 (подложка – хлопчатобумажная ткань, $d \sim 30$ мкм).

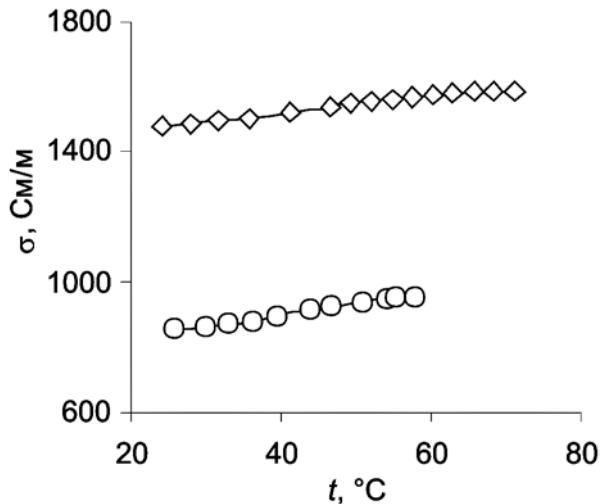


Рис. 2. Зависимость σ от t для слоев ЭПГ № 5:
 $\diamond$ – $d \sim 40$ мкм, подложка – бумага для принтера;
 $\circ$ – $d \sim 30$ мкм, подложка – хлопчатобумажная ткань

На рис. 3 представлены типичные зависимости $\sigma_0(W_0)$ для некоторых слоев КНМ, где $\sigma_0 = \sigma_r / \sigma$; σ – удельная электропроводность до облучения; σ_r – удельная электропроводность после облучения лазером; $W_0 = W / A$ – мощность излучения, приходящая на единицу площади образца (мостика); W – мощность излучения на выходе лазера; A – площадь пятна лазерного луча на мостике.

Зависимости $\sigma_0(W_0)$ строились следующим образом. На мостике устанавливали фиксированную плотность измерительного тока $J = 0,2$ А/см² и измеряли падение напряжения u . Затем проводили облучение единичным импульсом лазера длительностью 1 с и измеряли падение напряжения u_r , величины W и A . Из полученных данных J , u , u_r , W , A определяли σ , σ_r , σ_0 и W_0 . Эту процедуру измерения повторяли для каждой точки зависимости $\sigma_0(W_0)$.

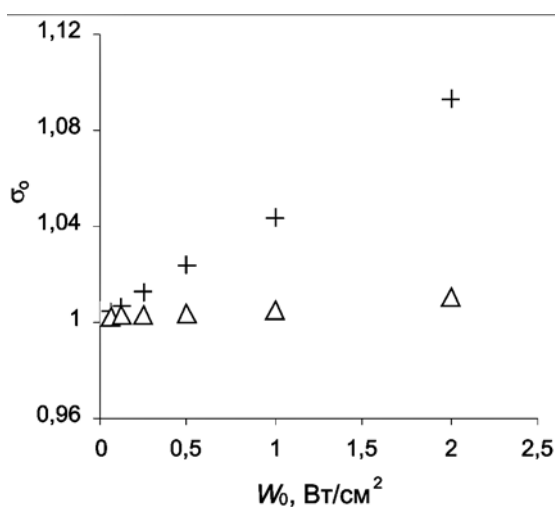


Рис. 3. Зависимости $\sigma_0(W_0)$ для различных слоев БСКНМ: (+) – ЭПГ № 2, $d \sim 40$ мкм, мостик, подложка – хлопчатобумажная ткань; (Δ) – ЭПГ № 3, $d \sim 20$ мкм, мостик, подложка – хлопчатобумажная ткань

Между данными, представленными на рис. 3 и в таблице, наблюдается корреляция значений C , σ и σ_0 . Действительно, ЭПГ № 2 – 0,02 масс. % МУНТ, $\sigma \sim 0,012$ См/м, $\sigma_0 \sim 1,09$; № 3 – 0,1 масс. % МУНТ, $\sigma \sim 0,143$ См/м, $\sigma_0 \sim 1,01$. Одновременно их поведение значительно отличается от поведения контрольных слоев на основе сажи (см. таблицу и ЭПГ № 6).

Из зависимостей $\sigma_0(W_0)$, приведенных на рис. 4, следует: ЭПГ № 4 – $\sigma = 510$ См/м, $\sigma_0 \sim 1,015$; ЭПГ № 6 – $\sigma = 0,058$ См/м, $\sigma_0 \sim 1,55$. При этом концентрация МУНТ и сажи, а также геометрические размеры слоев в обоих случаях совпадают.

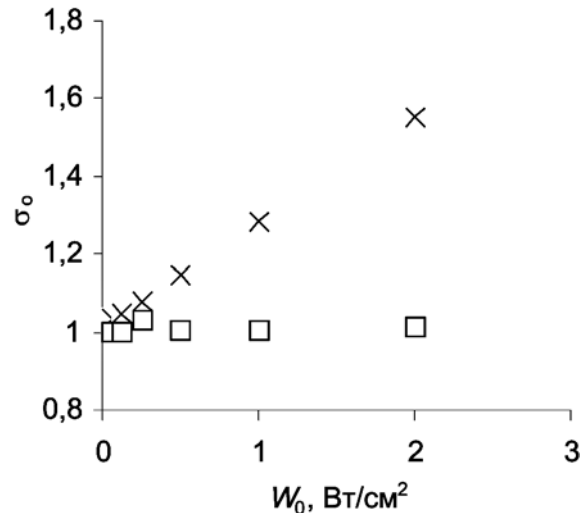


Рис. 4. Зависимости $\sigma_0(W_0)$ для различных слоев БСКНМ: ($\square$) – ЭПГ № 4, $d \sim 50$ мкм, мостик, подложка – ХБТ, $\sigma = 510$ См/м; ($\times$) – ЭПГ № 6, $d \sim 60$ мкм, мостик, подложка – ХБТ, $\sigma = 0,058$ См/м

Таким образом, незначительные концентрации ($\sim 0,5$ масс. %) МУНТ приводят к резкому увеличению (более чем на 5 порядков) электропроводности слоев КНМ. Следовательно, можно заключить, что порог протекания (резкое изменение электропроводности) в исследованном композитном материале находится в интервале $C \sim 0,1 \dots 0,25$ масс. % МУНТ.

Такой вывод хорошо согласуется со значением 0,13 масс. % МУНТ для порога протекания в полимерном композите с МУНТ [10]. Следует подчеркнуть, что в интервале концентрации 0...0,25 масс. % сажи К-354 порог протекания в нашем эксперименте не наблюдался.

Температурный ход электропроводности для исследованных композиционных наноматериалов подобен аналогичному для полупроводниковых материалов. При этом с увеличением C параметр α , характеризующий относительное изменение величины σ при изменении температуры, уменьшается в несколько раз, а для σ наблюдается рост на несколько порядков.

Лазерное облучение изменяло параметр σ_0 для слоев КНМ, что, по-видимому, в какой-то степени было вызвано тепловым эффектом. Для слоев с примесями сажи лазерное излучение гораздо сильнее увеличивало значение параметра σ_0 , чем для слоев БСКНМ (см. рис. 4). Такое соотношение корре-

лирует со значениями α и, видимо, также связано с тепловым влиянием лазерного облучения как следствием фоточувствительности материала.

Заключение

В исследованных слоях биосовместимых композиционных наноматериалов на основе карбоксиметилцеллюлозы и ~ 0,5 масс. % МУНТ «ТАУНИТ (МД)» достигнута удельная электропроводность ~ 1,6 кСм/м, что имеет такой же порядок (~3...5 кСм/м), какой реализован в наноматериалах [11], [12], но с более высокими концентрациями ОУНТ (~ 30 масс. %).

Подбор оптимальных режимов приготовления и оптимальных составов позволяет повысить удельную электропроводность наноматериалов более чем на 5 порядков. При этом используемый метод нанесения слоев электропроводящего БСКНМ на поверхность бумаги и ткани очень прост. Для этой же цели можно использовать известные печатающие устройства или пишущие ручки, аналогичные тем, что применялись в [13], [14] для нанесения электропроводящих слоев наноматериалов.

При идентичных условиях приготовления материала на основе сажи (К-354) его электропроводность увеличивается в несколько раз, но не превосходит 0,1 См/м.

Подчеркнем, что достигнутый результат – высокая электропроводность БСКНМ является следствием уникальных свойств углеродных нанотрубок и комплекса нано- и лазерных технологий.

Анализ результатов, полученных в настоящей и других работах [15], [16], свидетельствует, что еще существуют возможности для увеличения удельной электропроводности БСКНМ на несколько порядков за счет оптимального подбора технологических режимов приготовления наноматериалов.

Таким образом, исследованный наноматериал является перспективным для биомедицинских и других применений (суперконденсаторы, гибкая электроника, электропроводящая одежда и т. д.).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории прочности и динамических испытаний Центра коллективного пользования «Нанотехнологии в электронике» Национального исследовательского университета «МИЭТ» за поддержку в работе и полезные советы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 02.522.12.2010 от 02.03.2010).

Список литературы:

1. Pan Z. W., Xie S. S., Chang B. H., et al. Very long carbon nanotubes // *Nature*. 1998. Vol. 394. PP. 631-632.
2. Skakolova V., Dettlavy-Weglikowska U., Roth S. Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA // *Synth. Met.* 2005. Vol. 152. № 1-3. PP. 349-352.
3. Koerner H., Liu W. D., Alexander M., et al. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube thermoplastic polyurethane nanocomposites // *Polymer*. 2005. Vol. 46. № 12. PP. 4405-4420.
4. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. PP. 1486-1498.
5. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E. Review Article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview // *Journal of Composite Materials*. 2006. Vol. 40. № 17. PP. 1511-1575.
6. Данилов А. А., Иткин Г. Л., Селищев С. В. Развитие методов черескожного беспроводного энергообеспечения имплантируемых систем вспомогательного кровообращения // *Медицинская техника*. 2010. № 4 (262). С. 8-15.
7. Ичкитидзе Л. П., Комлев И. В. Углеродные нанотрубки и композитные наноматериалы: токсичность // *Сб. научных трудов «Лазеры в науке, технике, медицине»*. Под ред. В. А. Петрова. – М.: МНТО-РЭС им. А. С. Попова, 2010. Т. 21. С. 103-113.
8. Gel for ECG, EEG, REG, EMC / <http://medprom.ru/medprom/mpp>.
9. Tkachev A., Mishchenko S. V., Artemov V. N. Carbon materials «Taunit»: Research, production, use // *Nanotekhnika*. 2006. № 2. PP. 17-20.
10. Zhang R., Dowden A., Baxendale M., Peijs T. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube thermoplastic polyurethane composite // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. Issue 10. PP. 1499-1504.
11. Granero A. J., Razal J. M., Wallace G. G., Panhuis M. Conducting gel-fibres based on carrageenan, chitosan and carbon nanotubes // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. PP. 7953-7956.
12. Лобач А. С., Буровов Л. И., Спицына Н. Г., Елецкий А. В., Деметьев А. П., Маслаков К. И. Исследование электрического сопротивления пленок одностенных углеродных нанотрубок в интервале температур 4,2–290 К // *Химия высоких энергий*. 2001. Т. 45. № 4. С. 360-366.
13. Russo A., Ahn B. Y., Adams J. J., et al. Pen-on-paper flexible electronics / Article first published online: 20 Jun. 2011. DOI: 10.1002/ADMA.201101328.
14. Chan Z., Ren W., Gao L., et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. PP. 424-428.
15. Voge C. M., Kariolis M., MacDonald R. A., Stegmann J. P. Directional conductivity in SWNT-collagen-fibrin composite biomaterials through strain-induced matrix alignment // *J. Biomed. Mater. Res.* 2008. Vol. 86. PP. 269-277.
16. Wallace A. J. G. G., Monlton S. E., Whitten P. G., Lynam C. M. Biocompatible composites / Patent US 2010/0023101 A1. Jan. 28, 2010.

Леван Павлович Ичкитидзе,

канд. физ.-мат. наук,

ст. научный сотрудник,

Виталий Маркович Подгаецкий,

д-р физ.-мат. наук, профессор,

кафедра биомедицинских систем,

Национальный исследовательский

университет «МИЭТ», г. Зеленоград,

e-mail: leo852@inbox.ru