

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. Т. А. Филатова, Д. А. Строде, Б. А. Пурин

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

Обзор

В последнее время расширился поиск новых типов мембран с заданными свойствами для использования в различных отраслях техники, технологии, медицины, фармакологии. В данном обзоре рассмотрены новые мембранны на основе жидких кристаллов в полимерной матрице, через которые осуществляется терморегулируемый селективный транспорт разделяемых компонентов (газов, жидкостей, ионов). В композиционных мембранных, содержащих низкомолекулярные жидкие кристаллы в полимерной матрице, диффузия извлекаемых компонентов осуществляется по непрерывной ЖК-фазе, а селективность проницаемости определяется или структурной ориентацией ЖК-фазы под действием внешних полей, или модификацией мембранны подвижными переносчиками. Описаны твердые разделительные мембранны, полученные из ЖК-полимеров и сохраняющие структуру ЖК-фазы. Оценена перспективность ЖК-мембран различных типов.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая эффективность и экологическая чистота мембранных процессов разделения, концентрирования и очистки веществ служит стимулом для внедрения мембранных технологий (обратный осмос, ультрафильтрация, диализ, элекротриализ) на базе промышленно производимых пористых полимерных мембранны. Возрос интерес к мембранным с более специфическими свойствами, которые не отличаются высокой производительностью, но обладают регулируемой избирательностью, поддаются управлению в процессе использования (разделительные устройства, мембранные вентили, микрокапсулы для лекарственных препаратов и т. д.). Наблюдается и возврат к идею реконструкции в прикладных целях уникальных механизмов мембранных транспорта «живых» клеток на базе новой информации о природных мембранных процессах и развития биомиметических мембранны. К этому направлению относится и создание полимерных мембранны на основе жидких кристаллов.

Мезофазы отличает пространственное упорядочение в одном или двух измерениях [1]. Мезофаза может быть определена как среда, способная к самоорганизации и образованию упорядоченной структуры. Второе характерное свойство — подвижность молекул жидкого кристалла, обеспечивающая высокую чувствительность этой среды к воздействию электрических и магнитных полей. Эти свойства сближают их со структурами «живых» клеток [2,3]. Особый интерес представляет информация о роли ЖК-состояния в биологических мембранных со всей их спецификой — от клеточной (цитоплазматической) мембранны до мембранны рецепторов и эффекторов [4—7]. Термические перестройки, связанные с фазовым переходом кристалл — жидкость кристалл в физиологическом интервале температур — универсальное свойство мембранны самого различного клеточного, органного и таксономического происхождения [8].

ТИПЫ МЕМБРАН С ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

В последние годы в литературе описаны синтетические полимерные мембранны с жидкими кристаллами, создаваемые для решения прикладных задач, при этом они являются и биомиметическими мембранными, так

как моделируют процессы транспорта малых молекул (газов, жидкостей) через ЖК-фазу под влиянием электрического поля. Мембранны с низкомолекулярными жидкими кристаллами, введенными в полимерную матрицу, относятся к гетерогенным композиционным мембранам, функционирующими в ЖК-состоянии. В ряде работ изучены свойства твердых мембран, полученных из ЖК-полимеров и сохраняющих упорядоченную структуру, свойственную данному ЖК-веществу. К этим мембранам примыкают и мембранны из природных и синтетических амфи菲尔ных веществ, упорядоченная структура которых закрепляется полимеризацией в бислое или мультислое и которые также могут быть применены как разделительные мембранны.

Композиционные мембранны с жидкими кристаллами. Способ приготовления и структура двухкомпонентных полимерных мембран с ЖК-соединениями. Введение компонентов в состав полимерного материала может существенно повлиять как на основные параметры переноса, так и на механизм переноса в целом [9]. Введение ЖК-соединения в полимерную матрицу может быть осуществлено или из раствора полимера и низкомолекулярного жидкого кристалла в общем растворителе, либо механическим диспергированием ЖК-компонента в растворе полимера с последующим удалением растворителя. Получаемые гетерофазные полимерные мембранны представляют собой жесткий стеклообразный блок матрицы носителя, пористая губкообразная структура которого заполнена ЖК-фазой. В работе [10] предлагается для приготовления полимерных матриц с ЖК-соединением использовать способ вытяжки полимерного образца в адсорбционно-активной среде (например, *n*-пропаноле), содержащей вводимый компонент. Такая вытяжка приводит к формированию в матрице высокоразвитой пористой структуры с размером пор порядка десятков нанометров [11]. Для получения ультратонких пленок предлагается использовать метод отлива раствора полимер – ЖК-компонент на поверхности водной фазы (по аналогии с пленками Лэнгмюра – Блоджетт [12]). Для изучения процессов массопереноса применяют пленки толщиной 10–50 мкм, ультратонкие пленки имеют толщину порядка десятков нанометров.

В качестве матрицы в композиционных мембранных в основном используют такие полимеры, как ПВХ, ПК, иногда пеллен [13–18]. Влияние полимерной матричной сетки на структуру ЖК-доменов и транспортные свойства мембран не изучено, однако указано [13, 19], что более практически пленки на основе ПВХ, так как им свойственна высокая прочность. Это позволяет, варьируя объем капли, концентрации полимера и ЖК-вещества, состав растворителей, менять толщину тонких пленок, получаемых методом отлива на поверхности воды. Структуру ультратонких пленок изучали трансмиссионной электронной микроскопией [13, 19]. Предварительно мембрану обрабатывали метанолом для растворения жидкого кристалла. Установлено, что фазовая структура зависит от типа растворителя, концентрации раствора, температуры воды. Наиболее часто применяемый жидкий кристалл (4-этоксибензилидин)-4'-бутиланилин (ЭББА, температура фазового перехода $T_{\text{ф.п.}}=305$ К) при оптимальном соотношении компонентов ПВХ:ЭББА≈40:60 (вес. %) образует непрерывную сетчатую фазу в матрице ПВХ и может являться диффузионной фазой в мембране. Методами рентгеновской спектроскопии и ДСК показано, что в зависимости от концентрации ЖК-компонента в матрице он также может существовать в виде отдельных доменов [16]. В работах [13, 20] установлено, что при концентрации <20% ЭББА молекулярно диспергирован в полимерной матрице. Уменьшение концентрации ЖК-компонента до <10% приводит к выдавливанию жидкого кристалла на поверхность мембранны.

В работе [10] вытяжкой полимерной пленки в адсорбционно-активной среде получены ориентированные образцы, содержащие *n*-бутоксибензилиденаминобензонитрил (ББАБ) в таких матрицах, как ПТФЭ, ПЭВП, ПЭТФ. Методом поляризационной ИК-спектроскопии и ДСК показано, что степень ориентации ЖК-соединения при фазовых переходах

резко и обратимо меняется. При этом фазовые переходы растянуты и в полимерной матрице происходят при более низких температурах, чем для ЖК-компонента в свободном состоянии. Отмечается интересный факт увеличения степени упорядоченности ЖК-компонента в матрице во времени за счет слияния ЖК-частиц, при этом в более крупных частицах снижается объемная доля слабоупорядоченного поверхностного слоя. Вследствие кинетических затруднений процесс коалесценции происходит очень медленно. По данным ИК-спектроскопии рассчитана величина параметра порядка f молекул ББАБ, характеризующая ориентацию больших молекулярных осей относительно оси вытяжки полимера. Значения f для кристаллического и ЖК-состояния ББАБ в матрице ПТФЭ составили 0,7 и 0,45 соответственно, для ПЭВП – 0,5 и 0,35, в матрице ПЭТФ $f \approx 0,2$.

Перенос газов. Такие функциональные свойства мембран, как производительность, различие в проницаемости для компонентов разделяемой смеси, химическая и термическая стабильность в ходе эксплуатации определяют технологическую перспективность мембран [21]. Поиск полимерных материалов для изготовления непористых газоразделительных мембран сводится к подбору таких полимеров, в которых высокие скорости проницаемости для одних газов сочетались бы с низкими для других. Для большинства полимеров, однако, характерно падение селективности с ростом коэффициента проницаемости [22].

В общем виде механизм прохождения потока через полимерные мембранны состоит из сорбции (абсорбции или адсорбции) проникающего компонента на поверхности полимера, диффузии через полимерную мембрану и десорбции с другой стороны мембранны. Упрощенная форма уравнения для проницаемости газа P в отсутствие пограничных сопротивлений имеет вид [23]

$$P = DS_m, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, S_m – растворимость в мембране. Фактор разделения двух газов $\alpha_{A/B}$ может быть выражен как

$$\alpha_{A/B} = \frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} \cdot \frac{\bar{S}_A}{\bar{S}_B}, \quad (2)$$

где \bar{D}_A/\bar{D}_B можно определить как диффузионную селективность, которая определяется способностью мембранны функционировать как среда, разделяющая проникающие частицы по размеру и форме. Селективность растворимости \bar{S}_A/\bar{S}_B определяется различием в сорбции газов в полимерной матрице [24].

В ряде работ изучен перенос газов через композиционные мембранны ЭББА – ПВХ [16, 17]. Наблюдали резкий излом температурных зависимостей коэффициента проницаемости вблизи $T_{\Phi, n}$. Показано, что коэффициент проницаемости P для α -алканов C_1 – C_4 возрастает в 100–200 раз вследствие увеличения как коэффициента растворимости, так и коэффициента диффузии. При $T < T_{\Phi, n}$ наибольшие значения P получены для метана, при $T > T_{\Phi, n}$ – для бутана.

В работе [13] определено, что фактор разделения α_{O_2/N_2} для композиционной мембранны ЭББА – ПВХ при 293 К составляет 1,91; при 307 К – 2,95 и при 353 К – 2,51. Примеры соответствуют кристаллическому, ЖК- и изотропному состоянию ЖК-компонента в мембранны. В этом проявляется достаточно уникальное сочетание одновременного возрастания как проницаемости, так и селективности.

Композиционные мембранны на основе жидких кристаллов для придания повышенной селективности к одному из разделяемых газов могут быть модифицированы введением третьего компонента. В работе [25] была изучена газопроницаемость композиционной мембранны на основе фторуглеводородного амфи菲尔ного вещества в матрице из ПВС и была показана высокая селективность при разделении пары O_2/N_2 , проявляющаяся уже при малом содержании амфи菲尔ного компонента в мемб-

ране. В одной из последних работ этих авторов [26] представлен анализ структуры поверхности пленки Лэнгмюра – Блоджетт на основе амфи菲尔ного компонента в ПВС по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что амфи菲尔ные молекулы в такой композиционной пленке образуют высокоорганизованные бислойные ламели. ПВС является гидрофильным полимером, в котором гидрофобные фторуглеродные группы амфи菲尔ного компонента ориентированы в сторону воздуха и образуют мономолекулярную структуру, переходящую в бимолекулярную с ростом концентрации вещества (от 19 до 83%). Данное амфи菲尔ное вещество использовалось и для придания селективности по отношению к кислороду более механически прочной композиционной мембране ЭББА – ПВХ [19]. Авторами предлагается модель, в которой принимается, что амфи菲尔ный компонент после испарения растворителя образует тонкий слой на поверхности композиционной мембраны. Поскольку растворимость O_2 в этом мономере в 1,5 раза выше, чем N_2 , на поверхности композиционной мембраны создается повышенная концентрация кислорода, что влияет на селективность газоразделения.

Еще один способ регулирования селективности композиционных мембран с жидкими кристаллами в процессах газоразделения – использование ориентирующего действия электрических полей на мезофазу. В работах [45, 19] проведено разделение смеси n - и изобутана с использованием композиционной мембраны, в которую как ЖК-компонент введен 4-диано-4'-пентилдифенил (ДПД).

Разделение изомеров проводили в ячейке с расстоянием 0,5 см между поляризующими электродами, в это пространство помещали газоразделительную мембрану. С повышением напряжения от 0 до 730 В возрастает коэффициент проницаемости как бутана, так и изобутана, при этом α увеличивается от 2 до 5. Напряженность электрического поля примерно совпадает по величине с напряженностью, применяемой при ориентации ЖК-доменов в свободном виде [27]. По мнению авторов работы [19], молекулы ЖК-компонента, имеющего положительную анизотропию, в приложенном электрическом поле ориентируются преимущественно по направлению поля. Методом дифракции рентгеновских лучей показано, что, когда направление электрического поля перпендикулярно поверхности мембраны и молекулы нематического жидкого кристалла ориентируются нормально поверхности мембраны. Авторы считают, что достигаемый эффект увеличения проницаемости обусловлен тем, что в ориентированном состоянии ЖК-фазы уменьшается расстояние, проходимое молекулами газа при диффузии через мембрану; коэффициент разделения молекул бутана и изобутана возрастает за счет изменения геометрии транспортных каналов.

Рассмотренные в разделе газоразделительные мембранны на основе ЖК-компонента в полимерной матрице можно сравнить с более полно изученными импрегнированными жидкими мембранами или с мембранами из частично кристаллических полимеров. Непрерывная диффузионная фаза является жидкой в импрегнированных мембранах [21], мезоморфной – в рассматриваемых в данном обзоре мембранных и высокоеэластичной (гибкой) – в блок-сополимерах [22]. При описании механизма транспорта газов следует рассматривать процесс диффузии молекул по мезофазе, которая более ориентирована, чем жидкость, однако при этом молекулы низкомолекулярного жидкого кристалла обладают большей степенью свободы, чем молекулы полимера в высокоеэластичном состоянии. Таким образом, описан интересный факт селективного терморегулируемого газоразделения с использованием композиционных мембран с ЖК-компонентом, требующий дальнейшего изучения.

Перенос ионов и электронов. Композиционные мембранны с ЖК-фазой по аналогии с жидкими мембранными [28] могут быть модифицированы введением третьего компонента, способного выполнять функции подвижного переносчика, транспортирующего ионы или электроны через объем мембранны.

Интерес представляют разработки в области разделения ионов.

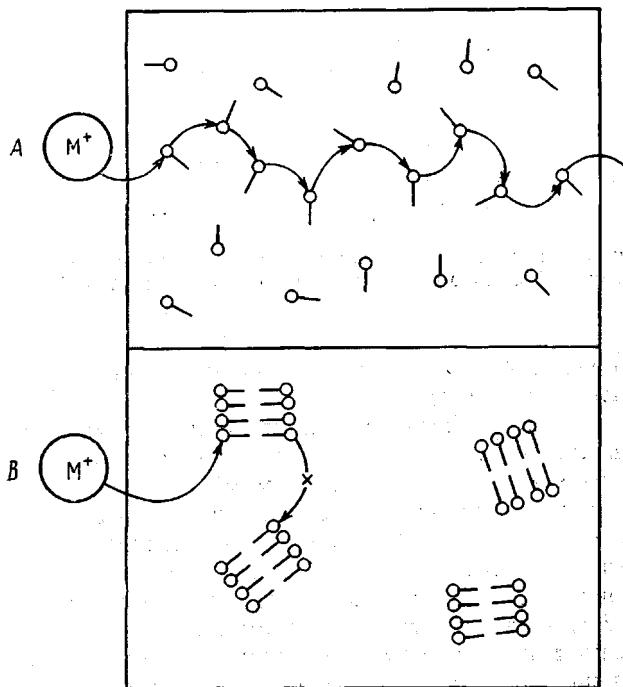


Рис. 1. Схема транспорта ионов через композиционную мембрану ПК – ЭББА – краун-эфир при $T < T_{\text{ф.п.}}$: А – эстафетный механизм «от центра к центру»; В – эстафетный механизм «от агрегата к агрегату»

С 1985 г. публикуются работы по транспорту ионов щелочных металлов через композиционные мембранны с ЖК-фазой [29–33]. В состав композиционной мембранны входят жидкий кристалл ЭББА, краун-эфир (на основе 18-краун-6), который выполняет роль переносчика, введенного в полимерную матрицу (ПК или пеллен). Экспериментально определено оптимальное соотношение ПК : ЭББА по массе – 40 : 60.

Анализируя результаты изучения транспортных свойств мембранны и данные фазового анализа композитов, полученные методами ДСК, электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей, авторы акцентируют внимание на различиях в механизмах транспорта ионов при температурах выше или ниже $T_{\text{ф.п.}}$. Выше $T_{\text{ф.п.}}$ кристалл – ЖК-перенос осуществляется по ЖК-фазе по механизму подвижных переносчиков, реализуемому благодаря большой текучести жидкого кристалла. Сделан вывод о том, что лимитирующей стадией транспорта является диффузия комплексов металла – краун-эфир.

При $T < T_{\text{ф.п.}}$ мембрана аналогична твердой, в которой возможно различное распределение молекул краун-эфира в кристаллической фазе нематика (рис. 1). При гомогенном диспергировании перенос может осуществляться по эстафетному механизму «от центра к центру» (site-to-site). Как видно из рис. 1, полное выключение мембранны возможно только в микрогетерогенной системе, в которой молекулы краун-эфира образуют агрегаты в замороженной ЖК-фазе.

В работах [31, 33] показано, что степень дисперсности зависит от структуры молекул краун-эфиров: краун-эфиры, содержащие одну алкильную цепь, хорошо растворяются в жидком кристалле и образуют гомогенную фазу; краун-эфиры с двумя алкильными цепями и краун-эфиры с частично фторированной боковой цепью плохо растворимы в ЭББА и образуют микрогетерогенные системы. Фторсодержащие краун-эфиры при $T > T_{\text{ф.п.}}$ обеспечивают более высокую скорость переноса ионов K^+ , чем краун-эфиры с нефторированной алкильной цепью (при 318 К $P_{K^+} = 2,12 \cdot 10^{-9}$ см²/с для краун-эфира с алкильной цепью и $49,7 \cdot 10^{-9}$ см²/с для фторсодержащего краун-эфира). Предполагают, что мо-

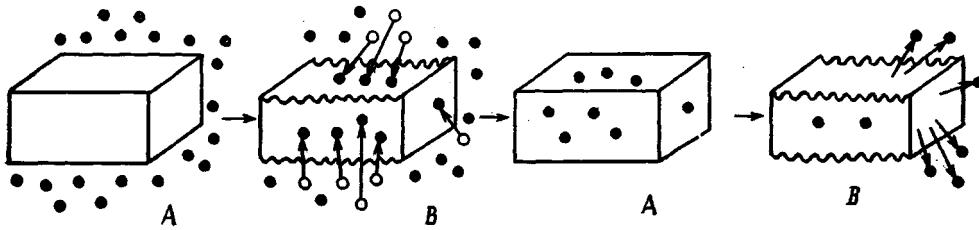


Рис. 2. Схематическая иллюстрация принципа действия «температурной ловушки» в полимерной мемbrane с жидкими кристаллами (*A* – 15°; *B* – 45°)

лекулы краун-эфира с фторированной боковой цепью не сольватированы молекулами ЭББА, что и ускоряет диффузию калия в мембране. Мембранны, содержащие краун-эфиры с алкильными цепями, характеризуются близкими транспортными свойствами по отношению к ионам Na^+ и K^+ , тогда как перенос Rb^+ и Cs^+ через эти мембранны не обнаружен. При использовании фторсодержащих краун-эфиров наибольшая скорость переноса достигается в случае K^+ , значительно меньше для Na^+ , Rb^+ , Cs^+ . При изучении переноса Cs^+ обнаружено, что краун-эфиры с ионами в ЖК-фазе могут образовывать не только комплексы типа сандвич с соотношением 1 : 2 (металл : краун), но и комплексы типа полисандвич.

Такая композиционная мембрана, как считают авторы работы [33], может быть использована в качестве «температурной ловушки» (catch-and-release) ионов или органических молекул (рис. 2). Принцип «температурной ловушки» перспективен, например, для дозирования поступления лекарственных препаратов в организм. Как видно из рисунка, при $T < T_{\text{ф.п.}}$ мембрана закрыта для проникновения ионов, на следующем этапе температуру повышают до $T > T_{\text{ф.п.}}$ и переносимые ионы диффундируют в мембрану. При следующем понижении температуры ионы замораживаются в мембране и их выход в окружающую среду будет возможен только при $T > T_{\text{ф.п.}}$.

В работе [34] изучен перенос пикрат-ионов через полимерную мембрану, в которую введены жидкий кристалл ЭББА и дициклогексано-18-краун-6. С увеличением концентрации крауна скорость переноса пикрат-ионов увеличивается, затем начинает падать.

В работе [35] рассмотрена возможность применения ЖК-композиций в мембранных с переносом электронов. Ранее этот процесс, имеющий важное значение для понимания сути биоэнергетических процессов в «живой» материи, моделировался с использованием жидких, полимерных или липидных мембран, в которые как переносчики электронов включались хиноны (витамин К), виологены, хлорофилы и т. д. [36–38]. В работе [35] был предложен оригинальный способ создания модельной мембраны: были изготовлены композиционные пленки с жидкими кристаллами и введенными в состав мембраны переносчиками электронов. При этом присутствие жидких кристаллов в фазе мембраны делает процесс переноса электронов терморегулируемым. В работе изучены две разные по составу мембранны, содержащие жидкий кристалл ЦПД. В качестве полимерной матрицы использованы ПК и пеллрен, как переносчики электронов – витамин К₁ и гидрофобный виологен ($2\text{C}_{16}\text{C}_1\text{V}^{2+}$). Для сравнения синтезировали мембранны без жидкого кристалла. Для мембранны ПК – ЦПД – К₁ получены следующие значения коэффициента проницаемости электрона: при 283 К – $0,96 \cdot 10^{-9}$ см²/с, при 303 К – $4,90 \cdot 10^{-9}$ см²/с ($T_{\text{ф.п.}}$ в данном случае равна 291 К). Для мембранны без жидкого кристалла при 303 К коэффициент проницаемости P_e составляет $0,86 \cdot 10^{-9}$ см²/с, а в мембранных с жидким кристаллом, но без переносчика транспорт электронов не зафиксирован. Для мембранны пеллрен – ЦПД – $2\text{C}_{16}\text{C}_1\text{V}^{2+}$ значение $P_e \cdot 10^9$ в тех же условиях следующее: 2,3; 18,2 и 30,2. Схема переноса электронов в мембране традиционна (рис. 3). На межфазной границе 1/2 идет процесс восстановления витамина VK₁ (филлохинона), восстановителем служит L-цистein (RSH), легко окисляющийся в цистин

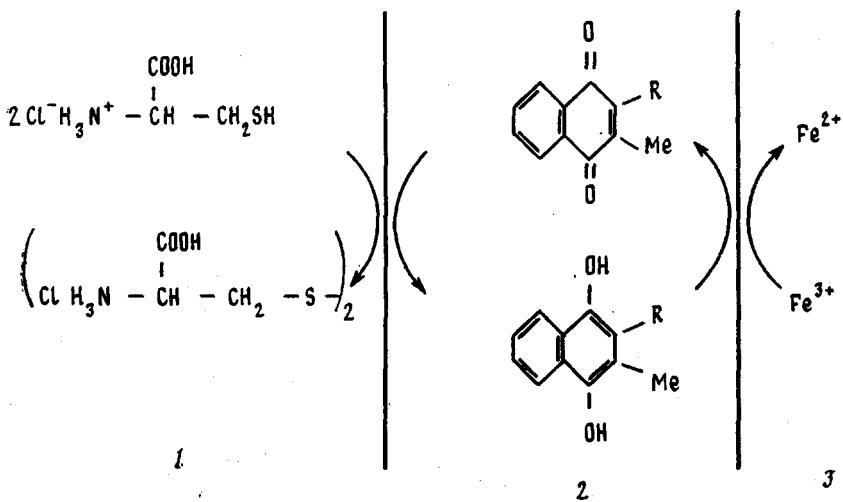
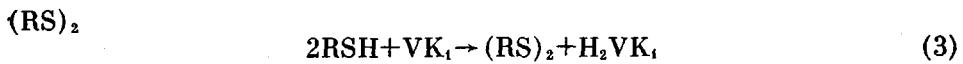
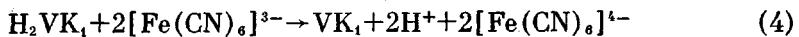


Рис. 3. Схема транспорта электронов через композиционную мембрану полимер – жидккий кристалл – витамин K₁: 1 – исходная водная фаза, 2 – композиционная мембрана, 3 – принимающая водная фаза



Гидрохинон H_2VK_1 диффундирует через мембрану по ЖК-фазе, на границе фаз 2/3 отдает электроны и переходит в окисленную форму; анион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ при этом восстанавливается



Таким образом, в ЖК-мембране моделируется обратимая биологическая редокс-система



В области фазового перехода кристалл – жидккий кристалл значительно меняется подвижность переносчика электронов, что и отражается на проницаемости мембранны.

В работе [39] рассмотрена возможность применения жидких кристаллов для модификации восстановительно-окислительных электродов. Как известно, восстановительно-окислительные электроды обычно изготавливают из инертного металла, они являются передатчиками электронов между веществами, которые участвуют в восстановительно-окислительных реакциях. Такие электроды применяют в хемотронике, электрохимическом синтезе, аналитической химии [40]. Изучение модифицированных жидкими кристаллами восстановительно-окислительных электродов представляет интерес с точки зрения выяснения механизма переноса электронов в подобных системах; кроме того, таким путем могут быть получены материалы, защищающие рабочий электрод от реакционной среды или катализирующие восстановительно-окислительные процессы на электродах [41, 42]. В работе [39] показано, что включение жидкого кристалла в состав полимерного покрытия дает возможность контролировать структуру растворителя (ориентацию молекул у поверхности электрода), а также оценивать другие свойства растворителя, например вязкость как функцию температуры и потенциала. Авторы вводили жидкий кристалл ЦПД в раствор, и затем методом свободнорадикальной полимеризации синтезировали поливинилферроцен. Спектральные исследования позволили предположить, что имеет место агрегация полимера и жидкого кристалла. В зависимости от концентрации жидкого кристалла образуются агрегаты с соотношением жидкый кристалл:полимер, равным 1:2 (при концентрациях жидкого кристалла $\leq 1,3$ ммоль/л) или 1:1 (при концентрациях $> 1,3$ ммоль/л).

В работе [43] исследована проницаемость композиционных мембран

из поли-*n*-фенилизофталамида, покрытых фоточувствительным слоем, в который входит жидкий кристалл. Энергия активации прохождения *n*-бутанола через облученную УФ-светом мембрану увеличивается на 20–40 %. В работе [44] изучены мембранны, в состав которых входят ароматические краун-эфиры и жидкие кристаллы. Такие мембранны чувствительны к воздействию света и температуры. Под влиянием света происходит *цис*- и *транс*-фотоизомеризация азобензольных краун-эфиров, а изменение температуры вызывает фазовые переходы кристалл–жидкий кристалл. В работах [19, 45] изучены свойства композиционной мембранны ПВХ–ЭББА–азокраун-эфир. Для определения структуры мембранны применяли методы спектроскопии в УФ- и видимой области, электронной микроскопии, ДСК. Установлено, что ЭББА образует непрерывную фазу, пронизывающую сетку ПВХ, и фоточувствительный краун-эфир диспергирован почти молекулярно в ЖК-доменах, через которые осуществляется транспорт ионов. Процесс переноса K^+ поддается управлению под воздействием облучения, при изменении pH и температуры. Скорость извлечения K^+ мембранный, в которой краун-эфир находится в *транс*-форме, в 40 раз выше, чем для *цис*-формы. Изученные системы, по мнению авторов, могут служить моделями биологических мембранны.

Рассмотренные в данном разделе композиционные мембранны с ЖК-фазой содержали добавку, обеспечивающую специфические свойства мембранны – селективный терморегулируемый перенос ионов щелочных металлов или транспорт электронов. Несмотря на утверждение авторов этих работ, что выполненные исследования имеют значение в основном как вклад в моделирование транспортных процессов биологических мембранны, мы разделяем мнение Фендлера [46], считающего, что биомиметические мембранны являются «мостом» между биологическими и техническими полимерными мембранными, а в научном плане позволяют разобраться в механизмах мембранныго транспорта на молекулярном уровне.

Термоиндикаторные и электрооптические композиционные пленки с ЖК-компонентом. Введение низкомолекулярного ЖК-компонента в полимерную пленку позволяет создать матрицу, в которой домены жидкого кристалла защищены от внешних воздействий и где полимер выполняет функцию барьера мембранны. Композиционные полимерные пленки благодаря многообразию свойств жидких кристаллов могут использоваться не только в качестве разделятельных мембранны, но и в термо- и электроиндикаторных сенсорах. Представляется, что эти системы сближают не только состав композита полимер – жидкий кристалл, но и поведение жидкого кристалла в полимерной матрице, изучение которого должно способствовать созданию материалов и мембранны с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Более 25 лет назад стимулом для интенсивного изучения жидких кристаллов послужила открытая Фергассоном возможность использовать тонкую пленку жидкого кристалла в качестве чувствительного цветного датчика температур. Несколько позднее был обнаружен электрооптический эффект на жидких кристаллах, который позволил применять их в качестве управляемой среды в системах отображения информации [47].

Свойство ориентированных структур холестерических жидкых кристаллов изменять цвет в широкой области шкалы цветов от красного до фиолетового лежит в основе их использования в качестве термоиндикаторов для измерения поверхностных температур. Важная область применения ЖК-термоиндикации – медицинская диагностика различных нозологических форм заболеваний (облитерирующего эндартериита, атеросклероза конечностей, остеохондрозов, новообразований различных локализаций и т. д.) [48]. Представляется архаичным способ прямого нанесения термоиндикаторной смеси на зачерненную поверхность кожи пациента, поэтому хотелось бы привлечь внимание специалистов в области полимерной химии к проблеме подбора полимерной матрицы для термоиндикаторных пленок. В настоящее время термоиндикаторные пленки получают нанесением смеси холестерических жидкых кристаллов в ПВС на черную

подложку. Пленка может быть использована многократно, срок службы достаточно велик, однако недостатком является некоторая жесткость и плохое моделирование на поверхности сложных конфигураций [48, 49]. Предлагается другой способ создания термоиндикаторной пленки – заключение тонкого слоя ЖК-компонентов между ПЭТФ-пленками, поверхность одной из которых зачернена [50]. Доступ кислорода воздуха и других посторонних веществ значительно сокращает срок службы этих пленок.

Для получения электрооптического материала применяется технология диспергирования капель нематического жидкого кристалла в полимерной матрице. Например, нематический жидкий кристалл диспергируется в смеси вода – полимер; полимер может быть водорастворимым (ПВС) или представлять собой гомоидную суспензию нерастворимого в воде полимера (эмulsion латекса). Полученная в том или ином варианте эмульсия наносится на проводящую основу транспаранта (полиэфирную пленку, покрытую оксидами индия и олова), высушивается и накрывается другой такой же проводящей пленкой [51]. Существуют и другие методы получения электрооптических полимерных пленок с ЖК-фазой [52]. Общие требования к таким пленкам могут быть сформулированы следующим образом: размер капель ЖК-компонента <10 мкм, толщина высущенной пленки от нескольких единиц до десятков микрон, растворимость ЖК-компонента в матрице должна быть минимальной, молекулы ЖК-компонента не должны дифундировать по материалу матрицы, не должно быть доступа посторонних веществ к доменам ЖК-вещества в виде примесей из материала полимера или из внешней среды. Полимер должен обладать хорошими пленкообразующими свойствами. Преимуществом электрооптических материалов с диспергированной мезофазой является возможность изготовления дисплеев большой площади порядка 1000 см² [51, 53].

Таким образом, пользуясь сравнительно новым термином – барьерные мембранны [54, 55], можно, подчеркивая важность сохранения структуры доменов ЖК-компонента в полимерной матрице, отнести эти пленки к барьерным мембранным с жидкими кристаллами. Отличие этого типа пленок от ранее нами рассмотренных мембран с жидкими кристаллами – в форме распределения мезофазы по объему матрицы. Если для обеспечения эффективности транспорта переносимых через мембрану компонентов ставилось условие непрерывности ЖК-фазы, то в термоиндикаторных и электрооптических пленках ЖК-фаза должна быть диспергирована по объему матрицы в виде отдельных капель.

Мембранны из ЖК-полимеров. В рассмотренных выше работах представлены мембранны, свойства которых определяются мезоморфным состоянием низкомолекулярного жидкого кристалла, в ряде случаев – с введенными в мембрану модифицирующими добавками. Еще более новое направление – использование мезоморфного состояния ВМС для получения мембрани с избирательной проницаемостью. ЖК-полимеры, синтезированные к настоящему времени в большом разнообразии и характеризуемые проявлением лиотропного или термотропного мезоморфизма, – несомненное достижение современной полимерной химии [56–59].

ЖК-полимеры применяются при создании высокопрочных химических волокон (например, волокон на основе поли-*n*-фенилентерефталамида, называемого кевлар в США и терлон в СССР, прочность таких волокон $>3,5$ ГПа). Повышение прочностных свойств таких материалов связано с исключительно высокой взаимной ориентацией макромолекул при переходе к закристаллизованному состоянию из мезоморфной фазы [60]. Способность синтетических полимеров сохранять свойства холестерических жидких кристаллов в стеклообразном и высокоэластичном состоянии дает основание считать их перспективными материалами для создания различных пленочных оптических элементов (селективных фильтров, поляридов, отражателей, термоиндикаторов и т. д.) [61, с. 292]. ЖК-полимеры при структурных превращениях под воздействием внешних полей не могут по быстродействию конкурировать с низкомолекулярными ЖК-

веществами, что обусловлено цепным строением макромолекул. Однако именно низкая скорость разориентации нематических полимеров в отличие от низкомолекулярных ЖК-веществ может обеспечивать условие долгосрочного хранения информации при температуре ниже T_c ; запись осуществляется лучом лазера на пленках — матрицах из ЖК-полимера в гомеотропно ориентированном состоянии [61, с. 327].

ЖК-полимеры при использовании для изготовления из них разделительных мембран могут обладать рядом преимуществ по сравнению с механическими смесями полимеров и низкомолекулярных жидкокристаллов. Можно указать на некоторые общие закономерности [22], отмеченные в ряде работ, однако следует учитывать, что исследования в этой области начаты сравнительно недавно. Показано, что если мезогенные группы находятся в основной цепи, то при переходе через $T_{\text{ф.п}}$ наблюдаются более значительные изменения проницаемости по сравнению с ЖК-полимерами, где эти группы содержатся в боковых цепях и способствуют образованию смектических жидкокристаллов. При перекристаллизации боковых цепей гребенчатых ЖК-полимеров меняется характер температурных зависимостей проницаемости.

В работе [62] изучена проницаемость ЖК-эластомеров на основе полисилоксана с боковыми мезогенными группами, образующими нематические жидккие кристаллы. Данные эластомеры имеют $T_{\text{ф.п}}$ в зависимости от строения в интервале 318–338 К. Проницаемость полисилоксановых эластомеров можно варьировать путем изменения состава пленки. Так, коэффициент диффузии салициловой кислоты изменяется на 3 порядка при варьировании содержания мезогена от 0 до 0,7. При переходе из изотропного в нематическое состояние энергия активации диффузии возрастает скачкообразно от 60 до 120 кДж/моль. Растворимость переносимого вещества в полимере меняется в зависимости от емкости матрицы. Таким образом, ЖК-эластомер обладает более широким диапазоном свойств, чем другие полимеры. В частности, используя пленку из полисилоксана с мезогенными группами, можно осуществить контроль над диффузионным потоком лекарственного препарата.

На скорость диффузии в мемbrane влияет множество факторов, например химическая природа, размер молекул, а также физико-химические свойства полимера. Так, в работе [63] изучена проницаемость бензола через пленку из поли(γ -бензил-L-глутамата). Поли(γ -бензил-L-глутамат), полученный методом отлива из бензольного раствора, образует смектическую структуру, а из хлористого метилена — холестерическую. Коэффициент диффузии бензола через пленку, отлитую из бензольного раствора, составляет $6,9 \cdot 10^{-10}$ см²/с, из CH₂Cl₂ — $1,1 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Коэффициент растворимости бензола для пленки, приготовленной из бензольного раствора, больше на 18%, чем для пленки, отлитой из хлористого метилена. Следовательно, морфологические изменения значительно сильнее сказываются на величине коэффициента диффузии, чем на растворимости, при этом следует отметить, что экспериментально определенное значение плотности этих пленок одинаково (1,265 г/см³). Более высокая степень упорядоченности пленок, полученных из хлористого метилена, как следует из данных рентгенографических исследований, приводит к снижению проницаемости.

Считаем возможным остановиться еще на двух типах мембран, в которых полимеризация приводит к закреплению упорядоченной структуры в мультислоях амфи菲尔ных веществ. Достаточно подробно с техникой приготовления и уникальными свойствами пленок Лэнгмюра — Блоджетт можно ознакомиться в обзорах [12, 64]. Рингсдорф [65] очень детально обсудил проблему создания модельных биомембран путем полимеризации непредельных аналогов липидов и рассмотрел топологию процессов полимеризации и поликонденсации в монослоях, бислоях и липосомах. Хотелось бы привлечь внимание к некоторым работам последних лет, в которых показана возможность применить эти полимеризованные пленки для изготовления разделительных и барьерных мембран.

В работе [66] исследована структура полимеризованных пленок

Лэнгмюра – Блоджетт методом ИК-спектроскопии. Эксперименты по изучению проницаемости КВг проводили на пленках Лэнгмюра – Блоджетт, послойно осажденных на пористую ПК-пленку (Nuclepore NP-300, размер пор 0,03 мкм). Полимеризацию пленок можно проводить тремя путями: полимеризацией бислойной дисперсии амфи菲尔ного вещества в воде; использованием полимеризуемых анионов как противоионов в монослое, которые далее трансформируются в полионные комплексы [67]; третий способ является комбинацией двух первых и дает дважды полимеризованный моносвой с плотной сеткой из солевых мостиков [68]. Было показано, что начиная с 10 монослоев происходит полное перекрывание пор подложки, пленки устойчивы в воде и могут выполнять функции барьера мембран.

В ряде работ по созданию модельных биомембран отрицательно заряженные липидные молекулы превращают в полимеризуемые липиды путем введения моно- или бифункциональных противоионов. Полимеризацию проводили под действием УФ-облучения. Подобные структуры – «липосомы в сетке» или «везикулы, окруженные полимером» [69], могут служить объектами для моделирования цитоскелета биомембран. В работе [70] предлагаются полимеризуемые липиды отливать далее в пленку, которая сохраняет ЖК-состояние при малой толщине и механической прочности. Показана возможность использования данных мембран для газоразделения. Проницаемость таких пленок увеличивается линейно с ростом $1/\sqrt{M}$, где M – ММ газа. По мнению авторов, поток газа лимитируется диффузией через малые поры в структуре мембраны. Предполагают использовать эту технику для приготовления также обратноосмотических мембран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре нашли отражение работы, в которых описаны способы получения и свойства полимерных мембран с ЖК-фазой. Способы получения таких мембран различны – наиболее распространен метод введения жидких кристаллов в полимерную матрицу на стадии полимеризации; меньшее число работ относится к мембранам, сформированным из ЖК-полимеров. На начальной стадии работ в этой области прежде всего оценивать, какой тип мембран более перспективен, следует, вероятно, развивать оба направления. Представленные работы выполнены в основном в Японии, США и ФРГ.

В результате анализа литературы можно отметить некоторые невыясненные вопросы, касающиеся наиболее распространенного типа мембран – композиционных мембран с введенными в полимерную матрицу низкомолекулярными жидкими кристаллами:

1) зависимость морфологической структуры и стабильности гетерогенных систем от концентрации и распределения ЖК-компонентов в полимерной матрице при фазовых превращениях в процессе нагревания – охлаждения;

2) влияние межфазных взаимодействий ЖК-компонента с полимером матрицы на структуру мезофазы и транспортные свойства мембран;

3) механизм транспорта молекул газов и нейтральных комплексов макроциклических соединений с солями металлов по ЖК-фазе;

4) влияние электрических и магнитных полей на селективность массопереноса.

Представляется возможным очертить мембранные с жидкими кристаллами как перспективные для использования в газоразделении и фармакологии. Имеющиеся разработки содержат интересные идеи, но требуют дальнейшего исследования в приложении к конкретным процессам, чтобы провести сравнение с применяемыми технологиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Gennes P. G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford, 1974.
2. Пикин С. А., Блинов Л. М. Жидкие кристаллы. М., 1982. 207 с.

3. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. М., 1966. 127 с.
4. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры. М., 1982. 198 с.
5. Кагава Я. Биомембранны. М., 1985. 303 с.
6. Извков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. М., 1981. 293 с.
7. Извков В. Г., Берестовский Г. Н. Липидный бислой биологических мембран. М., 1982. 224 с.
8. Конев С. В. Структурная лабильность биологических мембран и регуляторные процессы. Минск, 1987. 239 с.
9. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.
10. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 160.
11. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсные ориентированные состояния полимеров. М., 1984. 190 с.
12. Левов Ю. М., Фейгин Л. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 800.
13. Kajiyama T., Washizu S., Takayanagi M. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 3955.
14. Shinkai S. // Chemistry. 1986. V. 41. № 2. P. 78.
15. Kajiyama T. // Engng Mater. 1986. V. 34. № 2. P. 31.
16. Washizu S., Kajiyama T., Takayanagi M. // Polymer J. 1984. V. 16. № 4. P. 307.
17. Kajiyama T., Nagata Y., Washizu S., Takayanagi M. // J. Membr. Sci. 1982. V. 11. № 1. P. 39.
18. Kronberg B., Gilson D. F. R., Patterson D. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 15. P. 1719.
19. Kajiyama T., Kikuchi H. // J. Membr. Sci. 1988. V. 36. P. 243.
20. Mucha M., Kryszewski M. // J. Thermal. Anal. 1988. V. 33. № 4. P. 1177.
21. Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов. М., 1988. 237 с.
22. Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю. П., Платэ Н. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 974.
23. Хванг С. Т., Коммермайер К. Мембранные процессы разделения. М., 1981. 464 с.
24. Kim T. H., Koros V. J., Husk G. R., O'Brien K. C. // J. Membr. Sci. 1988. V. 37. № 1. P. 45.
25. Kunitake T., Higashi N., Kajiyama T. // Chem. Letters. 1984. № 6. P. 717.
26. Takahara A., Morotomi N., Hiraona S., Higashi N., Kunitake T., Kajiyama T. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 617.
27. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М., 1978. 368 с.
28. Ивахно С. Ю., Афанасьев А. В., Ягодин Г. А. Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 13. М., 1985. 127 с.
29. Shinkai S., Nakamura S., Tachiki S. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 11. P. 3363.
30. Shinkai S., Torigoe K., Manabe O., Kajiyama T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 12. P. 933.
31. Shinkai S., Torigoe K., Manabe O., Kajiyama T. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 15. P. 4458.
32. Shinkai S., Nakamura S., Manabe O., Kajiyama T. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 21.
33. Shinkai S., Kajiyama T. // Pure and Appl. Chem. 1988. V. 60. № 4. P. 575.
34. Kikawa M., Suquira M. // J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. V. 83. № 4-C. P. 181.
35. Shinkai S., Shimamoto K., Nakamura S., Manabe O., Kajiyama T. // J. Polymer. Sci. Polymer Letters. 1987. V. 25. № 12. P. 495.
36. Sugimoto T., Miyazaki J., Kokubo T., Takimoto S., Okano M., Matsumoto M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. № 2. P. 186.
37. Nambu Y., Endo T., Tashiro K. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1985. V. 23. № 8. P. 409.
38. Hidaka S., Toda F. // Chem. Letters. 1983. № 12. P. 1333.
39. Mariani R. D., Abruna H. D. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 2. P. 319.
40. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., 1978. 239 с.
41. Guadalupe A. R., Abruna H. D. // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 3. P. 142.
42. Oyama N., Ohsaka T., Okajima T., Hirokiwa T., Mamyama T., Ohnuki Y. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 187. № 1. P. 79.
43. Elsner H., Ritter K. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1987. V. 8. № 12. P. 595.
44. Shinkai S. // Membrane. 1987. V. 12. № 2. P. 81.
45. Kikuchi H., Katayose M., Shinkai S. // J. Chem. Soc. Jap. Chem. Industr. Chem. 1987. № 3. P. 423.
46. Fendler J. M. // J. Membr. Sci. 1987. V. 35. № 3. P. 323.
47. Винокур К. Д., Сихарулидзе Д. Г., Чилая Г. С., Элашвили З. М. Жидкие кристаллы со спиральной структурой и их использование для систем отображения информации. Тбилиси, 1988. 96 с.
48. Жидкие кристаллы в медицине/Под ред. Пятак О. А., Курик М. В. Киев, 1981. 89 с.
49. Жидкие кристаллы. Межвуз. сб. науч. тр. Ивановского ГУ, Иваново, 1985. 140 с.
50. Жаркова Г. М. Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск, 1980. 16 с.

51. Drzaic P. S. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 6. P. 2142.
52. Doane J. W., Vaz N. A. P., Chidichimo G. // Appl. Phys. Letters. 1986. V. 49. № 5. P. 233.
53. Fergason J. L. // Intern. Symp. Digest Technical Papers. 1985. V. 16. P. 68.
54. Cussler E. L., Hughes S. E., Ward W. J., Aris R. // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. № 2. P. 161.
55. Perry H., Ward W. J., Cussler E. L. // J. Membr. Sci. 1989. V. 44. № 2/3. P. 305.
56. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 303 с.
57. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М., 1981. 288 с.
58. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. 352 с.
59. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 379 с.
60. Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 675.
61. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. 415 с.
62. Loth H., Euschen A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. B. 9. № 1. P. 35.
63. Mohadger Y., Kwei T. K., Tobolsky A. V. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 6. P. 755.
64. Геод В. С., Ксенжек О. С., Решетняк И. Л. // Биол. мембранны. 1988. Т. 5. № 12. С. 1237.
65. Бабер Х., Дорн К., Хунфер Б., Рингсдорф Х. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2028.
66. Schneider J., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 205.
67. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // J. Angew. Chemie. 1988. V. 27. P. 114.
68. Kunitake Higashi N., Kunitake M., Fukushige Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 485.
69. Ringsdorf H., Schlarb B. // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. № 2. S. 299.
70. Higashi N., Kajiyama T., Kunitake T., Prass W., Ringsdorf H., Takahara A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 299.

Институт неорганической химии
АН ЛатвССР

T. A. Filatova, D. A. Strode, B. A. Purin
LIQUID CRYSTALS IN POLYMER MEMBRANES

S u m m a r y

The search of new types of polymer membranes having definite properties for application in various branches of technology, engineering, medicine, pharmacology is an important problem now. New membranes on the basis of liquid crystals in a polymer matrix for the thermoregulated selective transport of separated components (gases, liquids, ions) are reviewed here. In compositional membranes containing low-molecular liquid crystals in a polymer matrix the diffusion of extracted components proceeds in the continuous LC phase, while the selectivity depends either on the structural orientation of the LC phase under the action of external fields or on the modification of a membrane with mobile transfer agents. The solid selective membranes obtained from LC polymers and having the structure of the LC phase are described. Promise of LC membranes of various types is evaluated.