

УДК 539.2: 537.636: 544.526 : 542.952.6 : 678.686

Булавін Л.А.¹, акад., д.ф.-м.н., проф.,
Забашта Ю.Ф.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Бровко О.О.², д.х.н., пров.н.с.,
Вергун Л.Ю.¹, к.ф.-м.н., н.с.,
Ярова Н.В.², к.х.н., с.н.с.,
Самойленко Т.Ф.², м.н.с.

Регулювання проникливості полімерних мембран магнітним полем

¹Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: aktanl@mail.univ.kiev.ua

²Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, e-mail: ynv25@ukr.net

L.A.Bulavin.¹, Acad. Dr. Sci., Prof.,
Yu.F.Zabashta¹, Dr. Sci., Prof.,
O.O.Brovko², Dr. Sci.,
L.Yu.Vergun¹, PhD, Sci. Res.,
N.V.Iarova², PhD, Sen. Sci. Res.,
T.F.Samoilenko², Sci. Res.

The regulation of polymeric membrane permeability with magnetic field

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: aktanl@mail.univ.kiev.ua

²Institute of Macromolecular Chemistry of the
National Academy of Science of Ukraine,
e-mail: ynv25@ukr.net

Розглядається питання щодо фізичних механізмів проникливості синтетичних мембран. Отримані експериментальні значення ефективного коефіцієнта дифузії та коефіцієнта пропускання намагнічених та ненамагнічених плівок, отриманих методом фотополімеризації циклоаліфатичної смоли УП-650Т. Запропоновано використати залежність коефіцієнта дифузії від магнітного поля при створенні синтетичної мембрани.

Ключові слова: полімерна мембрана, магнітне поле, дифузія

The question about the physical mechanisms of permeability of synthetic membranes is considered. The specified fundamental difference between synthetic and biological membranes, which is the ability to regulate passage channel, is denoted. The model of two component synthetic membrane with disordered matrix and blocks inclusion is proposed. In these models the spaces between the blocks are natural channels for outside molecules. The mechanism of regulation of extraneous movement of molecules through the channel by creating a mechanical moment between the blocks associated with the magnetic field is proposed. We studied the penetration of membranes with respect to the molecules that are the components of air. This insight was characterized with averaged parameter which is called effective diffusion coefficient. The experimental values of the effective diffusion coefficient and transmittance of magnetized and unmagnetized films formed by photopolymerization of cycloaliphatic epoxy resin UP-650T were obtained. A dependence of the diffusion coefficient of the magnetic field was proposed to use while creating a synthetic membrane.

Key Words: polymeric membrane, magnetic field, diffusion.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Як відомо, мембрана являє собою плівку, що містить канали, завдяки яким різноманітні речовини мають змогу проходити через плівку. Головною функціональною ознакою мембрани є її вибірковість – мембрана мусить пропускати лише необхідні (прохідні) речовини і слугувати заслоном для інших непрохідних речовин. Ступінь вибіркової визначається нерівністю

$$D_1 < d < D_2, \quad (1)$$

де d – діаметр каналу, D_1 – розмір частинки прохідної речовини, D_2 – розмір частинки непрохідної речовини.

Коли йдеться про молекулярний структурний рівень, то D_1 та D_2 – це розміри відповідно прохідних і непрохідних молекул.

Розрізняють два типи мембран – синтетичні та біологічні. Принципова різниця між цими типами мембран полягає в тому, що вибірковість біомембран може регулюватись – за неохідності мембранний канал може відкриватись та

закриватись. Для синтетичної мембрани така можливість виключена.

Однією із проблем сучасної фізики є створення штучної клітини [1-2]. Як відомо, до складу клітин входить певна кількість біомембран – зовнішня та внутрішньоклітинні. Відповідно згадана проблема ставить на порядок денний задачу про створення синтетичної мембрани з регульованими каналами.

В данній статті йдеться про один із можливих шляхів вирішення цієї задачі.

Фізичний механізм регулювання проникливості

Для вирішення цієї задачі першочерговим пунктом є вибір матеріалу мембрани. На нашу думку, найбільш доцільним є використання в цьому випадку полімерних матеріалів. Такий вибір ґрунтується на існуванні в полімері двох типів областей – з більшою та меншою ступенями неупорядкованості. Далі будемо вживати скорочені назви: для перших – упорядкована область або блок, для другого – неупорядкована область. В аморфно-кристалічних полімерах згадані два типи областей це – кристалічна та аморфні області, в аморфних полімерах це – області з густою та рідкою ланцюговою сіткою.

Структурному рівневі, де в ролі структурних елементів виступають згадані області, відповідає двокомпонентна модель, що є неупорядкованою матрицею 1, в якій розташовані вклучення – блоки 2 (рис. 1).

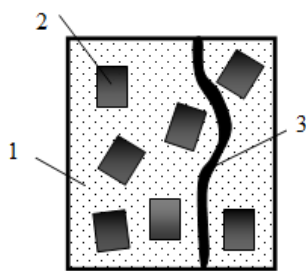


Рис. 1. Двокомпонентна модель структури полімеру.

Називатимемо сторонніми молекули речовини, які контактують з полімерною мембраною. Проміжки між блоками є природними каналами для сторонніх молекул. В цьому головна перевага полімерів як мембранних

матеріалів: не слід застосовувати певні технології для утворення каналів – вони є необхідним елементом полімерної структури. Один із можливих каналів зображено на рис.1 звивистою жирною лінією і позначено цифрою 3.

Як уже згадувалось, в рамках структурної моделі, зображеної на рис.1, канал можна представити як проміжок між блоками. В цьому проміжку (рис. 2) розташовуються ланцюги неупорядкованої області, які з'єднують між собою сусідні блоки 1 і 2 (на рис. 2 зображено лише один із ланцюгів неупорядкованої області, його позначено цифрою 3). Поперечний переріз каналу зображено на рис. 2 колом, розташованим між блоками.

Можна запропонувати наступний механізм регуляції руху сторонніх молекул через цей канал. Нехай кут між поверхнями сусідніх блоків 1 і 2 дорівнює такому значенню θ_1 , при якому ланцюг 3 має витягнуту конфігурацію (рис. 2а).

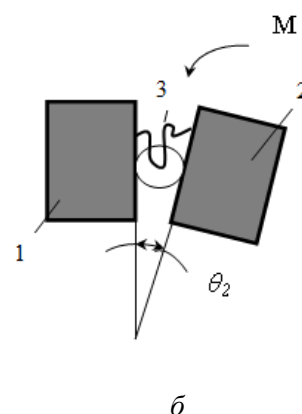
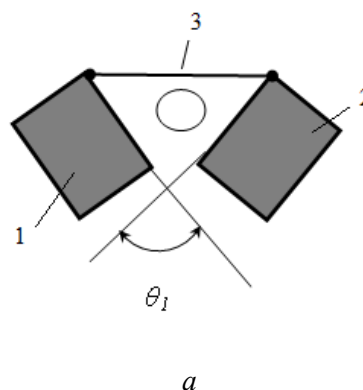


Рис. 2. Модель каналу в полімерній мембрані: а - канал відкрито, б - канал закрито.

Як видно з рис. 2а, знаходячись у цій конфігурації ланцюг відкриває канал. Якщо зменшити кут між згаданими поверхнями до значення θ_2 , ланцюг 3 набуває згорнутої

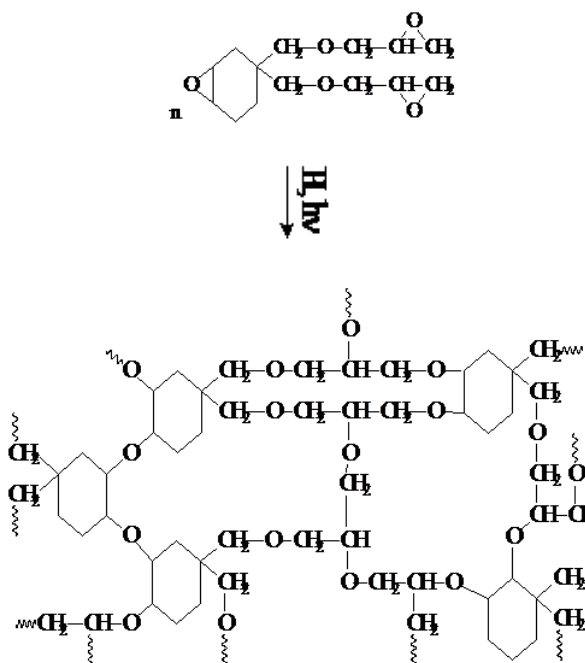
конфігурації, закриваючи канал. Для повороту блока 2 на кут $\theta_1 - \theta_2$ відносно блока 1, до цього блоку необхідно прикласти деякий механічний момент M . Для створення цього моменту ми пропонуємо розташовувати мембрану в магнітному полі. Тоді відповідно механічний момент \vec{M} визначатиметься за формулою

$$\vec{M} = \vec{H} \bullet (\vec{m}_1 - \vec{m}_2), \quad (2)$$

де \vec{H} - напруженість магнітного поля, \vec{m}_1 і \vec{m}_2 - магнітні моменти блоків 1 і 2.

Експеримент

Ми передбачаємо застосовувати для регулювання проникливості мембран магнітні поля, для яких магнітна індукція складає порядка 1 мТл. Відповідно виникло питання про пошук матеріалу, який би реагував на такі поля. Опираючись на попередній досвід [3], нами було використано циклоаліфатичну трифункціональну смолу УП-650Т, яка у своїй структурі містить епоксидні групи різної природи. Плівки для дослідів ми отримували методом фотополімеризації УП-650 Т за наступною схемою:



Перевірку згаданої здатності полімеру реагувати на дію магнітного поля було здійснено за допомогою приладу КФК-2МП. Було отримано залежності коефіцієнта пропускання світла від його довжини хвилі для двох типів плівок, які відповідно піддавались і не

піддавались дії магнітного поля. Плівки першого типу витримувались в полі з індукцією 0,43 мТл протягом 15 хвилин. Результати даного експерименту представлені на рис. 3.

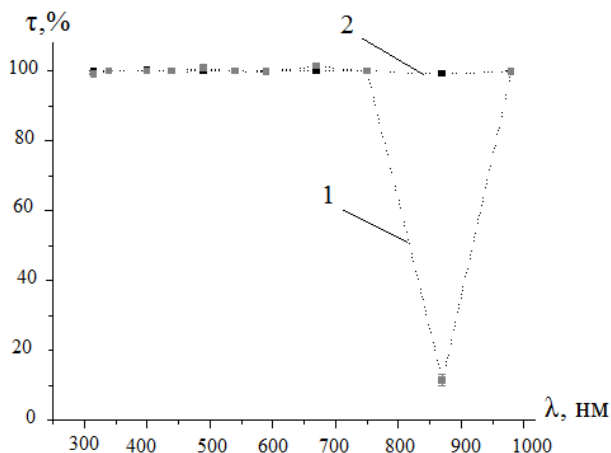


Рис. 3. Залежність коефіцієнта пропускання τ від довжини хвилі λ .

Як видно з рис. 3 для зразків під дією магнітного поля (1) і без дії (2) згадані залежності суттєво відрізняються. Отже під дією магнітного поля структура мембрани, матеріалом якої є вибраний полімер, змінюється. Чи приведуть ці зміни до змін проникливості мембрани? Відповідь на це питання ми шукали, досліджуючи проникливість мембран обох згаданих типів за методикою, викладеною в нашій роботі [3]. Вивчалась проникливість мембран по відношенню до молекул, що входять в склад повітряного середовища. Дифузійний рух молекул через мембрану в застосованій методиці ініціювався градієнтом тисків 70×10^3 Па/м. Цю проникливість було охарактеризовано усередненим параметром, який названо ефективним коефіцієнтом дифузії D . Результати експерименту представлені в табл. 1.

Як видно із табл. 1, прикладення магнітного поля призводить до зменшення коефіцієнта дифузії на два порядки. Це означає, що дія магнітного поля спричиняє перекриття каналів між блоками: під дією магнітного поля відбувається зміна структури неупорядкованих областей. Звичайно, для того, щоб уповільнити дифузію зовсім необов'язково повністю перекрити кожний канал. Для цього достатньо перекриття в окремих перерізах. За винятком таких перерізів блоки можуть залишитися на своїх місцях, в яких вони знаходились до прикладення магнітного поля або навіть

розійтись, витягуючи ланцюги, в залежності від того, як блоки орієнтовані відносно магнітного поля.

Таблиця 1.

Проникливість полімерних мембран

Тип мембран	Коефіцієнт дифузії $D, \text{м}^2 / \text{с}$
Ненамагнічена	$(0,221 \pm 0,004) \times 10^{-9}$
Намагнічена	$(0,009 \pm 0,003) \times 10^{-9}$

Таким чином, оскільки, регулювання дифузії здійснюють окремі блоки, для того, щоб досягти ефекту перекриття каналів, необхідно, щоб ці блоки мали достатні магнітні моменти, для створення під дією магнітного поля механічного моменту, який здатен був би розвернути блок, долаючи опір оточуючого полімерного матеріалу. Цю задачу можна вирішити хімічними

методами, підвищуючи до основного ланцюга бокові субланцюги, осі яких, розташовуючись паралельно одна одній, могли б створити структуру, аналогічну рідкокристалічній, яка могла б і забезпечити виникнення необхідного магнітного моменту блока.

Висновки

В роботі доведена можливість змінювати проникливість полімерної мембрани за допомогою дії магнітного поля. Запропоновано можливий фізичний механізм, який міг би забезпечити регулювання потоком сторонніх молекул через мембрану шляхом перекриття або відкриття мембранних каналів в певні моменти часу. Це дозволяє сподіватись, що спостережений в даній роботі ефект впливу магнітного поля на проникливість мембран в майбутньому може бути використаний при створенні штучної клітини.

Список використаних джерел

1. Jiang Chaoyang, Tsukruk Vladimir V. Organized arrays of nanostructures in freely suspended nanomembranes // *Soft Matter*.-2005.-1.-P.334–337.
2. Korolovich V.F., Grishina O.A., Bulavin L.A. Impact of high-frequency ultrasound on nanocomposite microcapsules: in silico and in situ visualization // *Physical Chemistry Chemical Physics*.-2016.-18(4). - P..2389-2397.
3. Bulavin L.A., Zabashta Yu.F., Brovko O.O. Influence of magnetic field to the allocation of impurity molecules in the structure of optically transparent polymer films // *Polymer Journal (Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine)*.- 2016.-38 (3), P.205-209.

References

1. JIANG, C., TSUKRUK, V. V. (2005) Organized arrays of nanostructures in freely suspended nanomembranes. *Soft Matter*.1. p.334–337.
2. KOROLOVICH V., GRISHINA O., BULAVIN, L. (2016) Impact of high-frequency ultrasound on nanocomposite microcapsules: in silico and in situ visualization. *Physical Chemistry Chemical Physics*.18(4). p.2389-2397.
3. BULAVIN, L., ZABASHTA, Yu., BROVKO, O. (2016) Influence of magnetic field to the allocation of impurity molecules in the structure of optically transparent polymer films. *Polymer Journal (Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine)*. 38 (3). p.205-209.

Надійшла до редколегії 08.12.2016.