

# 功能液晶膜的新进展

李新贵 杨溥臣

(天津纺织工学院膜分离工程研究所, 天津, 300160)

**摘要** 论述了功能液晶膜的新近研究结果和发展动向, 指出功能液晶膜具有优异的气体分离、液体分离和电光性能, 可望作为高效气体分离膜、高效液体分离膜和大面积光控膜, 具有较重大的理论与实际意义。

**关键词** 液晶膜、气体分离、液体分离、控制药物释放、电光性能

已获应用的分离膜有液膜和高分子膜。液膜通量大且选择性高, 但稳定性差且使用不便; 高分子膜稳定性好, 使用也方便, 但通量和选择性均不够高, 所以人们一直在探寻通量大、选择性高、稳定性好且使用方便的新型膜。新近研究的液晶膜不仅兼具上述4种膜分离特征, 同时具有特异电光性能, 已经引起了众多功能膜研究者的关注。

梶山等最早在1979年开创了液晶膜的研究<sup>[1,2]</sup>, 将对乙氧基苄叉对丁苯胺(EBBA)液晶与聚碳酸酯(PC)或聚氯乙烯(PVC)共混制得液晶复合膜, 对其富氧<sup>[3,4]</sup>、烷烃异构体分离<sup>[5]</sup>、外消旋体拆分<sup>[6]</sup>、离子选择迁移<sup>[7]</sup>和电光转换<sup>[8]</sup>等性能进行了系统研究, 已发表液晶膜论文至少40篇。Bhasker等在1985年研究了液晶高分子膜的控制药物释放<sup>[9]</sup>、张世民等和王良御等从1986年开始了液晶复合膜的氧氮透过性能及离子渗透性能研究<sup>[10~12]</sup>, Paul等在1987年研究了液晶聚酯膜的抗气体透过性<sup>[13]</sup>。

液晶态的低粘性、高流动性、易膨胀性和有序性, 特别在电场、磁场、力场、光、热和pH值改变等作用下, 液晶分子将发生取向或其它显著变化, 使液晶膜比高分子膜具有大得多的气体、水、有机物和离子透过

通量和选择性; 高分子支撑体的存在使液晶膜比液膜和普通液晶显示器的使用要方便得多; 液晶膜还具有原料成本较低、易大面积超薄化和力学强度大等特点<sup>[14,15]</sup>。液晶膜可望作为富氧膜、烷烃分子筛膜、包装膜、外消旋体拆分膜、人工肾、控制药物释放膜和光控膜获得十分广泛的应用。

本文扼要论述功能液晶膜的制备、结构、气体分离、液体分离和电光转换等性能研究新进展。

## 一、功能液晶膜的制备

功能液晶膜的制备方法有以下5种:

1. 溶液浇铸法<sup>[5,10~12,16~24]</sup>
2. 水面展开法<sup>[4~6,14,15,22,25~27]</sup>
3. 浸渍法<sup>[28]</sup>



李新贵 助理研究员。

1982年、1985年和1988年先后获中国纺织大学学士、硕士和博士学位。从事液晶高分子材料及液晶膜研究, 发表论文20余篇。

4. 等离子聚合法<sup>[23]</sup>5. 熔体压膜法<sup>[24]</sup>

溶液浇铸法的优点是制膜过程简便, 易获得力学强度较大的且液晶分子高度取向的液晶膜, 因此在实验室已被广泛使用。该法的缺点是膜较厚, 厚度均匀性难控制。

与溶液浇铸法相反, 水面展开法的突出优点是可制备厚度一定的极薄液晶膜, 但该方法条件苛刻, 难以连续制膜。欲使超薄液晶膜尽快获应用, 研究连续水面展开法制液晶膜成为当务之急。

浸渍法主要用于制备中空纤维液晶膜, 有关浸渍法的报道很少。由于中空纤维膜比平膜具有大得多的分离面积且易于小型化, 浸渍法将广泛用于制备中空纤维液晶膜。

等离子聚合法使膜表面覆盖一层等离子聚合物, 防止液晶组分损失, 稳定了液晶膜的性能。等离子聚合法已引起人们的关注。

熔体压膜法可制得力学强度和液晶有序性均较大的液晶聚酯膜, 膜较厚且结构十分致密, 导致气体扩散和溶解系数均很小, 因而可用于制备高抗气体透过的包装膜。

## 二、功能液晶膜的

结构<sup>[5, 10, 12, 14, 15, 18, 20, 22, 26, 30]</sup>

液晶膜的结构随制备方法的不同而具有很大差异。溶液浇铸EBBA/PVC液晶膜中的EBBA以圆柱状连续相贯通膜两面, 圆柱最大直径约 $7 \times 10^{-6}$ m, 圆柱与圆柱之间稀疏得几乎相互分离, PVC基质呈现三维海绵孔状网络结构, 结构模型见图1a。正是这种海绵结构使液晶膜受拉伸时能伸长4倍, 可承受强冲击。

水面展开EBBA/PVC液晶膜中的PVC呈现原纤网状结构, 网孔致密以致彼此相邻, 最大孔径约 $1.6 \times 10^{-6}$ m, 孔内填充着EBBA液晶, 液晶也是从膜的一面到另一面完全贯通的连续相, 结构模型见图1b。其它液晶膜

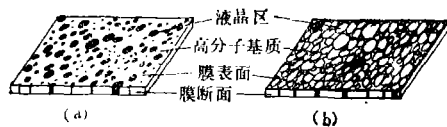


图1 EBBA/PVC液晶膜的结构模型

a—溶液浇铸膜; b—水面展开膜

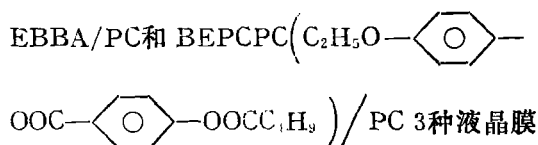
(EBBA/PC、EBBA/PECH、MBBA/PVC、CHOB/PVC和BBH<sub>2</sub>P/PVC)也具有十分类似的连续液晶相结构, 正是这种连续液晶相赋予液晶膜优异的气体分离及离子选择迁移性能。

## 三、功能液晶膜的富氧性能

1. 液晶复合膜的富氧性能<sup>[4, 10, 11, 20, 22,</sup>

29~31]

EBBA含量小于50%的EBBA/PVC液晶膜与PVC膜具有相近的氧气透过系数 $P_{O_2}$ , 但自EBBA含量大于50%始, EBBA/PVC、



的 $P_{O_2}$ 在液晶相变温度 $T_{KN}$ 附近突然加大了7~20倍, 液晶含量越高, 加大幅度越大。因为 $T_{KN}$ 以上, 液晶膜中出现了液晶态, 液晶态体膨系数是PVC的100多倍, 使液晶有序区急剧向四周膨胀扩散, 以致整个膜表面形成了一层液晶液膜, 加之低粘性液晶态的极好流动性, 使膜内外形成了液晶态传质通道, 氧气分子更能顺利透过。

3种液晶膜的氧氮分离系数 $\alpha_{O_2/N_2}$ 均在 $T_{KN}$ 附近达最大值, 其中以60EBBA/PVC液晶膜的 $\alpha_{O_2/N_2}=2.95$ 为最大, 这是由气体溶解特征所决定的, 因为液晶态具有较强 $O_2$ 吸引力和较弱 $N_2$ 吸引力。李世璠等指出, 10EBBA

/PECH (聚环氧氯丙烷) 液晶膜在 308K 时的富氧性能优于 60EBBA/PVC 液晶膜, 其一级富氧浓度为 50%。值得一提的是, BEPC PC/PC 液晶膜在 333K 时同时具有较大  $P_{O_2}$  和  $\alpha_{O_2/N_2}$ , 为耐热富氧膜的分子设计提供了一种途径。至今未发现其它高富氧二元液晶膜, 却找到了改进液晶膜富氧性能的方法。

## 2. 改进液晶复合膜富氧性能的方法

法<sup>[4, 11, 20, 22, 29, 32, 33]</sup>

目前认为, 改进液晶复合膜富氧性能的好方法是在膜中引入亲氧物质。大森等研究了 4 种碳氟化合物对 60EBBA/PVC 液晶膜  $P_{O_2}$  和  $\alpha_{O_2/N_2}$  的影响, 指出具有最强  $O_2$  吸附及溶解能力的全氟丁胺 (PFTA) 使  $P_{O_2}$  和  $\alpha_{O_2/N_2}$  上升幅度最大, 在  $T_{KW}$  时,  $P_{O_2} = 10^{-9} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$  和  $\alpha_{O_2/N_2} = 5.10$ 。普通膜的  $P_{O_2}$  增大时  $\alpha_{O_2/N_2}$  减小, EBBA/PVC/PFTA 液晶膜的  $P_{O_2}$  和  $\alpha_{O_2/N_2}$  从 PVC 的  $T_g$  开始却随温度同时增大, 这种特异现象是 EBBA 与 PVC 协同运动所致, 即已吸附气体的液晶表面, 可被 PVC 的  $T_g$  转变激活的分子热运动所活化, PVC 优异的  $O_2$  选择性在  $T_g$  以上可进一步改善。说明, 含碳氟化合物的液晶膜比普通富氧膜更有希望作为高效富氧膜在医疗、发酵和农业等方面获得应用。

## 3. 液晶高分子膜的富氧性能<sup>[13, 23, 24, 34]</sup>

侧链液晶高分子膜的  $P_{O_2}$  约  $10^{-8} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ , 温度上升  $P_{O_2}$  逐渐加大, 但在  $T_{KN}$  和  $T_{NI}$  处,  $P_{O_2}$  加大速率发生变化, 与液晶复合膜的  $P_{O_2}$  变化规律相同, 不同的是其  $\alpha_{O_2/N_2}$  小于 2。

主链液晶聚酯膜的  $\alpha_{O_2/N_2}$  高达 10, 但其  $P_{O_2}$  为  $10^{-10} \sim 10^{-15} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ , 可见它在富氧方面几乎无实用价值。

## 四、功能液晶膜的烷烃及氦气体分离性能

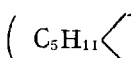
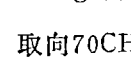
### 1. 液晶复合膜的烷烃及氦气体透过性

能<sup>[18]</sup>

在 EBBA 的  $T_{KN}$  附近, 温度升高几度可使溶液浇铸 60EBBA/PC 液晶膜的甲烷、丙烷、正丁烷、异丁烷和氦的透过系数发生明显跳跃, 几乎加大了 100~200 倍,  $P_{\text{正丁烷}}$  约  $10^{-7} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $P_{\text{He}}$  约  $10^{-8} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。在  $T_{KN}$  以下, 增加烷烃碳原子数使透过系数下降; 但在  $T_{KN}$  以上, 增加碳原子数使透过系数上升。表明  $T_{KN}$  以下的烷烃渗透过程主要受扩散控制,  $T_{KN}$  以上受溶解控制。

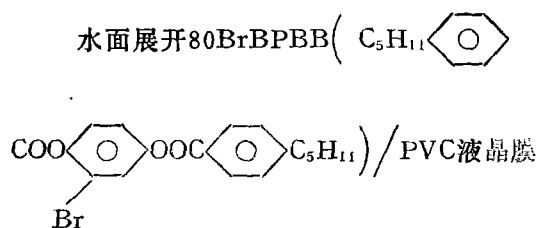
$P_{\text{He}}$  随温度迅速加大归因于 He 扩散系数明显加大, 因为升温激活了液晶膜分子的热运动并使膜中形成了微孔。

### 2. 取向液晶复合膜的丁烷和戊烷异构体分离性能<sup>[5, 22, 35]</sup>

正丁烷和正戊烷分子直径均为  $4.9 \times 10^{-10} \text{m}$ , 异丁烷与异戊烷分子直径均为  $5.6 \times 10^{-10} \text{m}$ , 直径差为  $7 \times 10^{-11} \text{m}$ 。对 60CPB (  $\text{C}_5\text{H}_{11}$   ) / PVC 液晶膜施加电场从零加大到 730V, 液晶分子将取向, 从而明显加大  $P_{\text{正丁烷}} (> 10^{-8} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ , 同时使  $P_{\text{正丁烷}} / P_{\text{异丁烷}}$  从 2 加大到 5。取向 70CHOB (  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$   ) / PVC 液晶膜的  $P_{\text{正戊烷}}$  大于  $10^{-8}$

$\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ , 比未取向 CHOB/PVC 膜的  $P_{\text{正戊烷}}$  要大; 取向 CHOB/PVC 液晶膜的  $P_{\text{正戊烷}} / P_{\text{异戊烷}}$  也比未取向膜的要大。因为液晶分子垂直于膜表面的完全取向, 使液晶分子排列紧密规则, 分子间距较小, 在膜中形成了直线分子间通道, 使  $P_{\text{正丁烷}}$  和  $P_{\text{正戊烷}}$  增大; 取向液晶膜中的液晶分子间距热涨落较小, 分子间距分布较窄, 使  $P_{\text{正}} / P_{\text{异}}$  值增大。显然, 液晶分子取向可提高液晶膜的烷烃透过系数及选择性, 取向液晶膜可用于分离丁烷或戊烷异构体。

### 3. 液晶复合膜的己烷异构体分离性能<sup>[5]</sup>



的 $P_{\text{己烷}}$ 随己烷异构体分子横截直径的减小而上升；随温度上升， $P_{\text{季己烷}}$ 上升最快， $P_{\text{正己烷}}$ 上升最慢，但 $P_{\text{正己烷}}$ 最大达 $10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ ，表明己烷在液晶膜中的透过遵循扩散控制机理。正己烷与季己烷的透过系数比 $P_{\text{正}}/P_{\text{季}}$ 最大为6.3， $P_{\text{正}}/P_{\text{异}}$ 最小，与该二对异构体的横截直径比相一致。PVC分别与无取代基BPBB、甲基取代MBPBB、氯取代ClBPBB和丁基取代BuBPBB组成的液晶膜具有类似的烷烃异构体分离性能。发现取代液晶分子间距加大，将使分子间的透过通道加大，导致 $P_{\text{正己烷}}$ 加大，但透过系数比与液晶分子间距之间不存在明显关系。显然，对 $10^{-10}\text{m}$ 数量级的液晶分子间距与液晶膜的烷烃分离性能的相互关系，有待进一步研究。

### 五、液晶聚酯膜的抗气体

#### 透过性<sup>[13,24]</sup>

Vectra 和 X7G 二种主链芳香液晶聚酯膜具有很小的 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、He 和 Ar 透过系数，数值为 $10^{-11}\sim 10^{-15}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ ，发现液晶聚酯的芳香特性的加大使气体透过能力进一步减弱，表明液晶聚酯膜具有比聚丙烯腈还要好的抗气体透过性，可望在包装工业发挥特殊作用。液晶聚酯膜之所以具有优异的抗气体透过性，并不是因为其气体输送能力弱，而是因为气体溶解能力弱。有关其气体透过机理需进一步探讨。

### 六、液晶复合膜的透水性<sup>[36]</sup>

与透气性类似，溶液浇铸EBBA/PC液晶膜的透水系数 $P_{\text{水}}$ 随EBBA含量加大而明显加大，在 $T_{\text{KN}}$ 附近，45~60EBBA/PC液晶膜的 $P_{\text{水}}$ 突然加大了2.5倍，最大 $P_{\text{水}}$ 大于 $10^{-5}\text{cm}^3\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 。这同样由于液晶转变诱发了膜的热运动，加大了液晶有序区域内的空隙体积。显然可通过控制温度来控制液晶膜的透水性。预计其它液晶膜也具有类似的透水性。

### 七、液晶复合膜的外消

#### 旋体拆分性能<sup>[6]</sup>

菊池等最近以水面展开法制备了含旋光冠醚CR\*的EBBA/PVC/CR\*液晶膜，在高于 $T_{\text{KN}}$ 时，该膜具有很大氨基酸盐 $\left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_3\text{ClO}_4 \right)$ 渗透通量，由于CR\*分子能诱导向列液晶发生螺旋排列，导致膜对D-和L-氨基酸盐具有高度拆分能力。但未发现以其它液晶膜拆分外消旋体的报道。

60EBBA/PVC液晶膜的D-和L-氨基酸盐旋光异构体的渗透通量比 $J_{\text{D}}/J_{\text{L}}=1$ ；

添加0.5%(R)-CR\*冠醚，那EBBA/PVC/(R)-CR\*(60.1/39.4/0.5)液晶膜的 $J_{\text{D}}/J_{\text{L}}=10$ ， $J_{\text{D}}=0.032\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ；

若添加1.9%(S)-CR\*冠醚，则EBBA/PVC/(S)-CR\*(58.9/39.2/1.9)液晶膜的 $J_{\text{L}}/J_{\text{D}}=22$ ， $J_{\text{L}}=0.042\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

含(S)-CR\*膜具有更大外消旋体拆分能力，本综述者认为可能与(S)-CR\*的旋光纯度(98.2%)及其在膜中的含量(1.9%)均比(R)-CR\*的纯度(81.8%)及含量(0.5%)要有关。与现在广泛采用的化学拆分法相比，液晶膜拆分法具有操作简便、外消旋体损失少和拆分效率高等优点，可望获得

应用。

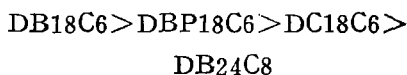
## 八、液晶复合膜的热控

### 阴离子渗透性能<sup>[26,35]</sup>

把冠醚引入液晶膜中,将使液晶膜与液膜一样具有优良离子渗透性能。吉川等研究了MBBA

( $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_9$ )、三醋酸纤维素(CTA)或聚丙烯和冠醚

二种液晶膜的苦味酸阴离子渗透性能,指出阴离子渗透通量 $J_{\text{阴}}$ 随温度升高而线性加大。在298K时,冠醚DC18C6浓度为 $3.2\sim 9.6\times 10^{-3}\text{mol/g}$ ·CTA的MBBA/CTA/DC18C6液晶膜的 $J_{\text{阴}}$ 几乎维持在最大值 $4.9\times 10^{-4}\text{mol/m}^2\cdot\text{h}$ ,但DC18C6浓度小于 $3.2\times 10^{-3}$ 或大于 $9.6\times 10^{-3}\text{mol/g}$ ·CTA时,液晶膜的 $J_{\text{阴}}$ 均有所下降。4种冠醚的阴离子渗透能力次序如下:



$J_{\text{阴}}$ 下降都是因为发生了液晶相到各向同性相的转变,但只要适当控制温度和冠醚浓度,使膜处于液晶态,那液晶膜均具有较高 $J_{\text{阴}}$ ,说明液晶膜是热控阴离子渗透膜,不仅如此,液晶膜还是可控阳离子渗透膜。

## 九、液晶复合膜的可控

### 阳离子渗透性能

#### 1. 磁控阳离子渗透性能<sup>[12]</sup>

王良御等研究了溶液浇铸MBBA/PVC/B18C6/ $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 液晶膜在0.2特斯拉磁场下的 $\text{K}^+$ 输送效果,发现磁场下液晶膜的 $\text{K}^+$ 富集比无磁场高2倍以上。这是由于抗磁各向异性大于零的MBBA液晶分子将沿磁场方向即垂直于膜面方向取向排列,使载体扩散阻力大大降低。可见,施加磁场能明显提高液晶膜的阳离子渗透能力。

#### 2. 光控阳离子渗透性能<sup>[25~27,38,39]</sup>

梶山等系统研究了EBBA/PVC与感光冠醚AZO-CR水面展开液晶膜的光控阳离子渗透性能,由于EBBA是以连续相存在于膜中,它可成为 $\text{K}^+$ 的AZO-CR载体的有效输送相。紫外光照射液晶膜,将使 $\text{K}^+$ 渗透通量显著加大。实际上,可借助光照来可逆控制EBBA/PVC/AZO-CR液晶膜的 $\text{K}^+$ 渗透。

#### 3. 热控阳离子渗透性能<sup>[12,19,21,40,41]</sup>

新海等和王良御等指出,液晶膜的阳离子渗透性能不仅受冠醚分子形状的影响,而且受冠醚含量及在膜中分散状态的影响。新海研究了溶液浇铸EBBA/PC/AM-CR(双亲冠醚)液晶膜的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Rb}^+$ 渗透性能,发现液晶膜在 $T_{\text{KN}}$ 以上具有比普通膜大得多的 $P_{\text{K}^+}$ 值(19~34倍),318K时有 $P_{\text{K}^+}=7.95\times 10^{-3}\text{cm}^3\cdot\text{cm/cm}^2\cdot\text{s}$ ,但在 $T_{\text{KN}}$ 以下 $P_{\text{K}^+}$ 为零,显然在 $T_{\text{KN}}$ 附近, $P_{\text{K}^+}$ 出现了一个突跃。在高于 $T_{\text{KN}}$ 的温度范围内,由于AM-CR在液晶相中发生了“脱溶剂化”, $P_{\text{K}^+}$ 随温度上升而以线性规律迅速加大。

EBBA/PC/AM-CR液晶膜的阳离子渗透发生“有或无”的可逆变化,意味着液晶膜可作为热控阳离子渗透膜。液晶膜的磁控、光控和热控离子可逆渗透功能,证明液晶膜有望应用于控制药物释放、人工肾、离子交换和环境保护等方面。

## 十、液晶高分子膜的控制

### 药物释放性能<sup>[9,42,43]</sup>

利用PBLG溶液在电场作用下发生胆甾液晶相到向列液晶相的转变,Bhaskar等制得了电场控制药物释放液晶膜。对PBLG膜施加大于30V直流电压后,有机物透过通量可稳定加大到55%,撤去电场后不久,透过通量可下降到原来的低水平。

Koch等把感光性侧链液晶高聚物覆盖在聚间苯二甲酰间苯二胺膜上获得了光控药

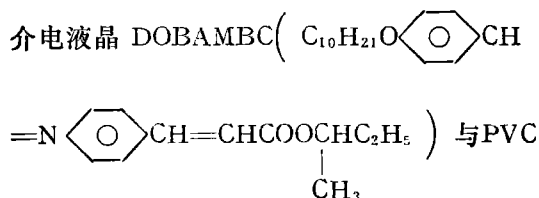
物释放液晶膜。紫外光照射对该膜的正丁醇渗透活化能产生明显影响。

Loth等研究了弹性液晶高分子膜的热控药物释放性能。温度变化使该膜发生相态变化,从而使水杨酸在膜中的溶解能力、饱和浓度和释放速度发生显著变化。上述三项研究对研制优异控制药物释放膜具有指导意义。

## 十一、液晶复合膜的电光

性能<sup>[8,22,27,44,45]</sup>

液晶膜不仅可用于分离方面,而且将应用于液晶显示方面。低粘性低分子液晶只能被夹在导电玻璃之间发挥显示作用,因而显示装置的形状受到限制。液晶膜是一种稳定的自支撑膜,作显示器时无需玻璃夹板,易加工成任意形状,更易超薄化和大面积化连续生产,所以具有重量轻和空间利用率高等优点;更重要的是,液晶膜的电光转换具有电力损耗低及电压驱动低等优点。梶山以强



复合,用水面展开法制备70DOBAMBC/PVC液晶膜。指出当对膜施加电场,由于液晶分子取向变化,在偏光显微镜视场中将产生明暗交替图象。

如果液晶膜中的液晶与高分子发生相分离,液晶态的强烈光散射使膜呈混浊状态,光照射混浊液晶膜将在膜的另一面出现弱散射光;当对膜施加垂直于膜平面的电场,液晶分子长轴将沿电场方向排列,混浊的液晶膜立刻变成透明膜,光可顺利通过透明膜,上述电光转换效应完全可逆。正象混合液晶E-44与有机玻璃组成的液晶膜,未加电场时的混浊状态透光率为3%,对膜施加250V

和10kHz电场时,在 $3 \times 10^{-4}$ 秒的响应时间后,膜的透光率达81%。考虑到膜的透光率及力学可塑性,E-44含量以60%较适宜。总之,作为一种大面积超薄化记忆光控膜和信息显示膜是液晶膜的另一重要发展方向。

## 十二、结束语

功能液晶膜具有优异分离性能、药物释放性能和电光性能,可望获得广泛应用,但有关理论研究尚不够全面和深入,还有一些应用问题急待解决。必须指出,国内外至今很少见到中空纤维液晶膜的报道,然而中空纤维膜具有较大分离面积,易于组装和使用,因此迫切期待中空纤维液晶膜引起功能膜研究者的重视,以使功能液晶膜尽快进入实用阶段。

## 参考文献

- [1] Kajiyama, T., Nagata, Y., Maemura, E. and Takayanagi, M., *Chem. Lett.*, 1979, 679.
- [2] 梶山千里, 膜, 1979, 4, 229.
- [3] 梶山千里, 膜, 1981, 6, 265.
- [4] Kajiyama, T., Washizu, S., and Ohmori, Y., *J. Membr. Sci.*, 1985, 24, 73.
- [5] Kajiyama, T., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1988, A25(5-7), 583.
- [6] 菊池裕嗣、服部准、森雄一郎、梶山千里, 化学工学论文集, 1989, 15(3), 617.
- [7] 菊池裕嗣、片寄雅弘、高原淳、新海征治、梶山千里, 高分子论文集, 1986, 43(10), 669.
- [8] Kajiyama, T., Kikuchi, H., Miyamoto, A., Moritomi, S. and Hwang, J. C., *Chem. Lett.*, 1989, 817.
- [9] Bhaskar, R. K., Sparer, R. V. and Himmelstein, K. T., *J. Membr. Sci.*, 1985, 24, 83.
- [10] 张世民、朱秀昌、后晓淮、陈观文, 水处理技术, 1986, 12(6), 322.
- [11] 乔利军、王良御, 膜科学与技术, 1987, 7(1), 1.
- [12] 王良御、燕银发, 膜科学与技术, 1988, 8(4), 1.
- [13] Chiou, J. S. and Paul, D. R., *J. Polym. Sci. Part B, Polym. phys.*, 1987, 25, 1699.
- [14] Kajiyama, T., *Technocrat*, 1984, 11, 81.
- [15] 陈观文, 现代化工, 1988, 8(3), 19.
- [16] Kajiyama, T., Nagata, Y., Washizu, S. and Takayanagi, M., *J. Membr. Sci.*, 1982, 11, 39.

- [17] Washizu, S., 梶山千里、高柳素夫, 日本化学会志, 6, 1983, 838.
- [18] Washizu, S., Terada, I., Kajiyama, T. and Takayanagi, M., *Polym. J.*, 1984, 16 (4), 307.
- [19] Shinkai, S., Nakamura, S., Ohara, K., Tschiki, S., Manabe, O. and Kajiyama, T., *Macromolecules*, 1987, 20, 21.
- [20] 大森洋、梶山千里, 日本化学会志, 1985, 10, 1897.
- [21] Shinkai, S., Torigoe, K., Manabe, O. and Kajiyama, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 4458.
- [22] Kajiyama, T., 膜科学与技术, 1989, 9(3), 41.
- [23] 友池和浩、寺田一郎、山田宪二、小出直之、饭村一贺、梶山千里, 高分子论文集, 1986, 43(5), 285.
- [24] Weikauf, D. H. and Paul, D. R., *Polym. Prepr.*, 1989, 30(1), 3.
- [25] 菊池裕嗣、片寄雅弘、新海征治、真锅修、梶山千里, 日本化学会志, 1987, 3, 423.
- [26] Kajiyama, T., Kikuchi, H., Katayose, M. and Shinkai, S., *New Polym. Mater.*, 1988, 1(2), 99.
- [27] 菊池裕嗣、梶山千里, 表面, 1988, 26, 359.
- [28] 杉浦正昭、吉川正义, 化学技术研究所报告, 1987, 82, 351.
- [29] 傅秀城、金熹高、梶山千里, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, 880.
- [30] 杨玉亭、吴和融、李世瑛, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, 441.
- [31] Kajiyama, T., Washizu, S. and Takayanagi, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 3955.
- [32] 别册化学工业, 1987, 31(7), 23.
- [33] 徐纪平, 应用化学, 1984, 1(5), 1.
- [34] Kajiyama, T., Washizu, S., Kumano, A., Terada, I., Takayanagi, M. and Shinkai, S., *Appl. Polym. Symp.*, 1985, 41, 327.
- [35] Kajiyama, T., Kikuchi, H. and Shinkai, S., *J. Membr. Sci.*, 1988, 36, 243.
- [36] Kajiyama, T., Washizu, S., Nagata, Y. and Takayanagi, M., *J. Membr. Sci.*, 1982, 11, 39.
- [37] 吉川正义、杉浦正昭, 化学技术研究所报告, 1988, 83, 181.
- [38] 菊池裕嗣、片寄雅弘、高原淳、新海征治、梶山千里, 高分子论文集, 1986, 43, 669.
- [39] 梶山千里, 工业材料, 1985, 33(1), 142.
- [40] 王良御、廖松生, 液晶化学, 科学出版社, 北京, 1988, 339.
- [41] 颜伟译, 化工新型材料, 1985, 13(4), 30.
- [42] Koch, T., Ritter, H., Buchholz, N. and Knochel, F., *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 1369.
- [43] Loth, H. and Euschen, A., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1988, 9, 35.
- [44] Kajiyama, T., Miyamoto, A., Kikuchi, H. and Morimura, Y., *Chem. Lett.*, 1989, 813.
- [45] 梶山千里、菊池裕嗣, 高分子, 1989, 38, 899.

## Recent Advances in Functional Liquid Crystalline Membranes

Li Xingui and Yang Puchen

(Institute of Membrane Separation Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology,

Tianjin 300160)

**Summary** New results and development trends of functional liquid crystalline membranes are reviewed. It is demonstrated that liquid crystalline membranes are more effective as gas permselective, liquid permselective membranes and a very large area light controllable film because of their excellent gas separation, liquid separation and controllable light intensity properties.

**Key words** liquid crystalline membrane, gas separation, liquid separation, controllable drug liberation, electro-optical property