

УДК 531/534:57+612.7

Э. Швайчак*, Р. Панушка**

* Rzeszow University of Technology, Department of Physics, 35-959 Rzeszow, Powstancow Warszawy 6, Poland, e-mail: etsz@prz.rzeszow.pl

** Staszic University of Mining and Metallurgy, Structural Acoustic and Biomedical Engineering Laboratory, 30-059 Cracow, Al. Mickiewicza 30, Poland, e-mail: ghpanusz@cyf-kr.edu.pl

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БИОНЕСУЩИЕ СИСТЕМЫ КАК УМНЫЕ СИСТЕМЫ

Аннотация. Проводится анализ основных понятий, используемых при исследовании «умных» материалов и конструкций. Дается обзор состояния научных исследований в этой области. Описываются жидкие кристаллы, применяемые в структурах живых систем, а также их функции в связи со свойствами многих биологических систем и материалов. Кроме того, обсуждаются некоторые аспекты систем из жидких кристаллов в связи с концепцией синовиальных суставов как «умных» систем.

Ключевые слова: умные (интеллектуальные) материалы и структуры, жидкие кристаллы, синовиальные суставы, синовиальные жидкости.

Введение

Наука, технология и биотехнология XXI в. в значительной степени будут, по-видимому, опираться на развитие новых материалов, часто называемых как «умные», или интеллектуальные, или (иногда) адаптивные, или активные материалы. Эти материалы в настоящее время входят в очень перспективную область исследования и развития по ряду причин, среди которых: потенциальное технологическое использование устройств, основанных на умных системах, потенциальные приложения биоматериалов для биогенерации или имплантации, а также ввиду лучшего понимания природы различных биологических систем.

Адаптация биоструктурных принципов к инженерному проектированию кажется весьма обещающим инструментом. В частности, жидкие кристаллы¹ имеют в этом аспекте очень важные, в значительной степени уникальные свойства. Такие интеллигентные системы имеются во многих структурах, в частности, при функционировании многих тканей и органов живых организмов. Концепция жидких кристаллов как умных структур для биологических несущих систем, по-видимому, впервые представлена в данной статье.

¹ Для лучшего понимания терминологии можно использовать следующие издания: *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987; *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983; *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. (Прим. ред.)

Умные материалы и структуры – терминология и понятия

Исследования в области умных материалов и структур начались в 80-х годах XX века, но пока нет консенсуса в терминологии, применяемой в этой области. Вследствие междисциплинарности изучаемых проблем определения весьма разнообразны. Ниже приводятся некоторые из них.

Можно предположить, что термины «материал» и «структура» применяются к системам различного масштаба длины, т.е. они отличаются различными уровнями функционального устройства. Материал есть вещество, а структура есть совокупность частей, составляющих в итоге единое целое [1]. Во многих литературных источниках (словари или технические журналы) используются термины «интеллектуальные, умные, адаптивные, активные» или некоторые иные структуры, материалы и системы. Подобные термины обычно используются в исследовательских работах.

Следуя Шпильману с соавторами [1], активные, адаптивные, умные, интеллектуальные материалы и структуры представляют различные системы, так как они имеют различные характерные свойства. Что означают эти термины? В общем, термин «активный» означает быстрый в физическом движении. Термин «адаптивный» применим к системе или ее части, которые способны модифицироваться, чтобы приспособиться к изменениям окружающих условий. Другими словами, адаптивные структуры изменяют свою конфигурацию, а также физические (и механические) свойства в зависимости от выполняемых ими функций и реакций на это окружающей среды. Термин «умный» означает способность системы сообщать знания и использовать их различными, полезными способами. Термин «интеллектуальный» означает способность изучать, или понимать, или использовать знания для реакции на окружение или умение абстрактно думать. Обычно термины «адаптивный» и «активный» применяются по отношению к физической активности, а термины «интеллектуальный» и «умный» относятся к умственной активности.

«Умный» материал определяется как материал, который составлен из атомов и молекул так, что микроструктура содержит сенсоры, активаторы и управляющие механизмы [2]. В общем, сенсоры собирают информацию, анализируют ее через электронные или ионные микропроцессоры и затем соответственно этому передают информацию на активаторы [3]. Вследствие этого «умный» материал обладает способностью «чувствовать» и отвечать на внешние стимулы заранее заданным и управляемым образом.

«Умный» материал (или структура) также определяется как физический материал (или структура), имеющий определенную цель, способы и средства для достижения этой цели, а также модель функционирования. Такая универсальная машина может содержать некоторый внутренний алгоритм, который определяет ее функционирование. Она анализирует данные, используя алгоритм и параметры внутреннего состояния. Эта деятельность может повторяться или иметь конец. Другими словами, машина «чувствует» условия окружающей среды и внутренние условия, обрабатывает эти данные в соответствии с внутренним алгоритмом, реагирует или не реагирует на эти сигналы.

Иногда «умная» структура рассматривается как подмножество интеллектуальных структур. «Умные» материалы и структуры имеют способы «чувствовать» окружающую их среду, обрабатывать полученную информацию, давать сигналы активаторам и потому полезным и управляемым способом отвечать на изменения в окружающей среде.

Другое определение таково: система «чувствует» свое внутреннее состояние и внешнее окружение и принимает решение и/или дает ответы, основываясь на данных, полученных, чтобы удовлетворять функциональным требованиям. Эти решения и способы адаптации осуществляются путем использования обратной связи и памяти. Более «умные» материалы оснащены механизмами выживаемости, обеспечивающими продолжительное время эксплуатации.

Сочетание микропроцессоров, микроактиваторов и интеллектуального управления вместе может создать миниатюрную систему. Самые современные тенденции направлены на миниатюризацию, вследствие чего появились молекулярные инженерные материалы, молекулярная электроника, наноизделия, тонкие пленки и др. Такие «приборы» имеют различные названия, такие как «умные» структуры, микроэлектронные системы или микроэлектромеханические системы [3]. «Умные» материалы и приборы могут быть автономными, предупреждающими и самокорректирующимися.

«Умные» системы, как ожидается, должны быть инновационными в отношении структуры и функций. Большинство исследовательских проектов в этой области включают технологические новшества в различных научных дисциплинах, таких как материаловедение, физическая химия, биофизика, биотехнология, молекулярная электроника, нанотехнология и др. [2]. «Умные» материалы, структуры и приборы хорошо знакомы научной общественности, медицинским работникам, исследователям, работникам промышленности и др. [4]. Другими словами, эти системы применяются в медицине, аэрокосмической, автомобильной и оборонной промышленности. Некоторые системы уже созданы, большинство находится на стадии разработки.

Умные биологические системы

Функционирование технологических и биологических «умных» систем имеет много общего [3]. Некоторые черты «умных» структур можно найти в биологических системах, одна из них представляет для нас особый интерес. Речь идет о динамическом процессе типа замкнутой петли [5]. Можно сказать, что это итерационный механизм с обратной связью. Ответ системы возникает очень быстро и затухает, когда стимул удаляется.

Новые определения и интерпретация умных и интеллектуальных структур, связанные с материалами, структурами и материальными системами, были предложены в работе [6]. Вводится показатель «умности» материала и показатель интеллектуальности материала, определенные таким образом, чтобы сравнить данный материал с другими «умными» материалами. В связи с этим последовательности аминокислот и структуры типа протеинов включаются в семейство «умных» материалов и имеют показатель «умности», равный 1000. Соответственно этому последовательности рибонуклеиновых кислот (типа РНК и ДНК) в виде макроскопических ансамблей и структур предлагается считать наиболее интеллектуальными материальными структурами с показателем интеллектуальности, равным 1000.

Важно помнить, что протеины (аминокислоты) и рибонуклеиновые кислоты образуют так называемые жидкокристаллические структуры и имеют свойства жидких кристаллов. В биологических и ботанических системах можно найти многие свойства

умных структур. Биологические системы обнаруживают типичные свойства «чувствовать» и отвечать на изменения в окружающей среде [7].

Некоторые биологические структуры были изучены в смысле инженерных структур и структурных компонент [5]. Исследования биологически созданных материалов позволяет рассмотреть новые типы материалов с новыми свойствами, при этом получая новые ансамбли и методы их получения. Ожидается, что рассмотрение природы этих материалов и процессов их производства может наметить новые направления производства «умных» функций [7]. С другой стороны, «умные» материалы часто имитируют биологические функции. В настоящее время исследования часто сфокусированы на мезомасштабных «умных» материалах, причем особое внимание уделяется биомимикрии. Исследования концентрируются на сенсорах, молекулярном опознании, получении сигналов, функциях управления [8].

Материалы и системы из жидких кристаллов

Жидкие кристаллы являются состояниями материи с симметрией, которая является промежуточной между симметриями анизотропных кристаллических твердых тел и симметрией изотропных жидкостей. Твердый кристалл есть результат крупномасштабной ориентации также, как результат соответствующего упорядочения составляющих молекул, для которых невозможно ни поступательное, ни вращательное движение. В обычной жидкой фазе нет крупномасштабной ориентации, но молекулы способны к поступательному движению и вращению. В жидкокристаллических состояниях анизотропных тел существует крупномасштабная ориентация, и, кроме того, допускается один вид движения молекул, при этом другие движения запрещены [9-11]. Например, молекулы могут совершать поступательное и вращательное движения прежде всего вокруг длинных осей в нематическом состоянии жидкого кристалла.

Материалы с малым молекулярным весом, а также полимерные материалы могут образовывать жидкокристаллические структуры. Асимметрия форм структурных единиц, их жесткость или гибкость вызывают образование мезоморфной фазы. Иногда это могут быть полимеры с боковыми цепями, хаотические кополимеры и др. Это означает, что жидкие полимерные кристаллы появляются, если мезогенетические группы входят как часть основной цепи или прикрепляются к полимерным цепям как побочные группы.

Такие вещества могут обнаруживать одну или более жидкокристаллических фаз – это значит, что они являются полимезоморфными. Жидкокристаллические структуры делятся на две главные группы: N – нематическая фаза с расположением параллельно длинной оси молекулы, Sm – смектическая фаза с добавочной слоистой структурой. При образовании оптически активных молекул жидкокристаллические фазы имеют несколько хиральных модификаций, а именно хиральные нематические и хиральные смектические фазы. Хиральные нематические N* и хиральные смектические Sm* модификации образуют крупномасштабные структуры, аналогичные типичным холестерическим жидким кристаллам – Ch. Хиральные материалы или холестерические материалы имеют естественно закрученную структуру. Это значит, что предпочтительное направление длинных молекулярных осей (так называемый директор) расположено по спирали в физическом пространстве. Степень закрученности характеризуется шагом спирали. Шаг спирали может меняться от шага чистых

компонент до бесконечности, когда холестерическая фаза становится нематической [10, 11]. Результирующая спиральность может быть левой или правой. Это зависит от химической структуры молекул, особенно от функциональных побочных групп.

Жидкие кристаллы делятся на две группы: термотропные, которые обнаруживают свойства жидких кристаллов при изменениях температуры, и лиотропные, которые обнаруживают такие свойства в растворах. Термотропные материалы имеют многие технологические применения. Жидкие кристаллы в биологии (в природе) – это лиотропные жидкие кристаллы. Мезоморфная фаза образуется в таких материалах под действием полярного или неполярного растворителя на вещество, которое обнаруживает полярный и неполярный характер растворимости одновременно.

Для некоторых цепных полимеров, где главные блоки и побочные группы, примыкающие к ним, в основном расположены однородно вдоль цепей, состояние жидких кристаллов может появиться в присутствии растворителя и также без растворителя. В живых организмах полярная вода есть растворитель. Важное свойство этих многокомпонентных систем проявляется в том, что фазы жидких кристаллов существуют в определенных областях в зависимости от концентрации и температуры и от других внутренних и внешних параметров системы. Кроме того, фазовое равновесие в системе полимер (полимеры) – растворитель может в значительной степени зависеть от различных факторов.

Имеется определенная последовательность в фазовых превращениях в случае жидких кристаллов. Термическая последовательность фазовых превращений при увеличении/уменьшении температуры следующая:

состояние твердого тела \Leftrightarrow жидкий кристалл [смектическая фаза \Leftrightarrow нематическая (холестерическая) фаза] \Leftrightarrow изотропная жидкость.

Жидкие кристаллы характеризуются способностью к превращениям порядок – порядок. Это означает, что предпочтительны межмезоморфные переходы. Кроме того, возможны некоторые конформационные фазовые переходы, а также переходы жидкий кристалл – гель, жидкий кристалл – жидкокристаллический гель.

Жидкокристаллический материал обнаруживает специфические свойства [9-12]. Он находится в специфическом состоянии материи, обнаруживая и текучесть и порядок. Это означает, что физические свойства типичны для кристаллического состояния (анизотропное состояние), а механические свойства типичны для жидкого состояния.

Основное значение имеет способность таких материалов «чувствовать» и отвечать на внешние воздействия заранее заданным, быстрым и управляемым способом. Материалы из жидких кристаллов очень чувствительны к слабым внешним полям и могут «чувствовать» один или более параметров. Они чувствительны к температуре, концентрации, давлению, механическим напряжениям, электрическим полям, магнитным полям, водородному показателю pH, излучению, загрязнению окружающей среды и т.д. Ориентация молекул в жидкокристаллических материалах зависит от процессов течения и может быть модифицирована очень слабыми поверхностными эффектами. Появление оптической анизотропии в условиях течения может быть вызвано ориентацией анизотропных частиц с длинной осью в направлении течения. Жидкокристаллические полимерные биологические материалы обнаруживают сильно неньютоновские свойства течения. Это означает, что их вязкоупругие свойства зависят от скорости деформации. Кроме того, жидкие кристаллы, находящиеся в сильных внешних полях, обнаруживают изотропное поведение, напр. [10].

Реальные системы, имеющие мезофазное строение (малый молекулярный вес и главным образом полимерные), имеют полидисперсную природу. Из-за этого переход от изотропного состояния в анизотропное есть результат суперпозиции равновесия

типичных индивидуальных фракций полимеров (составных частей), которые различаются по молекулярной массе [13-15]. В зависимости от температуры, концентрации и свойств молекул (таких как масса молекул, асимметрия макромолекул, например, отношение равновесной длины к диаметру, гибкость) система полимер – растворитель может быть монофазной или гетерофазной. В первом случае возможна изотропная или анизотропная фаза, во втором случае имеется область существования двух фаз – изотропная и жидкокристаллическая или изотропная и несколько жидкокристаллических фаз [15].

Умные жидкие кристаллы

Жидкокристаллические материалы, структуры и устройства представляют собой кульминацию вышеупомянутых процессов и отчетливо проявляют принципы и достоинства умных структур. Эти материалы могут самоорганизовываться в большемасштабные структуры. Кроме того, жидкие кристаллы характеризуются способностью входить в определенные структуры. Аналогичная иерархическая самоорганизация от соединений молекулярного уровня к наномасштабному уровню и далее к микромасштабным ансамблям, а затем к микромасштабным агрегациям характерна для всех упорядоченных структур. Такая ситуация обнаружена в биологических системах живых организмов. Также существуют адаптивные структуры, ориентированные на определенные цели.

Кроме того, жидкие кристаллы могут быть созданы из-за зависящего от ориентации межмолекулярного притяжения между цепями молекул, которое порождается пространственными взаимодействиями, анизотропией поляризации групп (например, фенилена), определенной формой молекул, видом и числом мезогенных групп и немезогенных групп, функциональных групп, гибких групп и «фиксированных зарядов».

Жидкие кристаллы – это вещества, свойства которых могут быть модифицированы очень слабыми поверхностными эффектами. Главные причины поверхностных взаимодействий: расположение молекул (или агрегатов частиц) из-за кривизны поверхностей в твердом теле, электростатические эффекты двойного электрического слоя, непосредственное и промежуточное прилипание.

В анизотропной фазе, которая имеет место в живых системах, часто имеется холестерическая фаза. Это связано с тем, что биологические молекулы имеют тенденцию к хиральным структурам. Другими словами, они стремятся находиться в состоянии с минимальной энергией. В этом заключается причина, почему жидкокристаллические системы легко отвечают на различные внешние сигналы.

Фазовые переходы, особенно анизотропно-изотропные фазовые переходы, сильно зависят от конфигурационных изменений в макромолекулах. Эти конфигурации часто включают молекулярные цепи, где имеют место переходы с образованием винтовой структуры. Некоторые макромолекулы могут быть описаны как жесткие стержни, сделанные из α -витков, стабилизированных с помощью межмолекулярной водородной связи. Однако изменения в окружении, особенно изменение водородного показателя, температуры, давления или электромагнитного поля, могут дестабилизировать α -витки путем разрушения водородных связей. Молекула тогда приспособляется к гибкой спиральной конфигурации [16].

Рассмотрим несколько примеров. Хорошо известно, что аминокислоты (протеины) и нуклеиновые кислоты обладают типичной холестерической организацией и свойствами, напр. [12, 17]. Например, ДНК и РНК обнаруживают двойную α -спиральную структуру. Конфигурация и поведение ансамблей пептидов $G_5(GAPGPP)_6G_5$, $G_5(GVPGPP)_6G_5$, $G_5(GAPGPA)_6G_5$ обнаруживают их холестерическую организацию, где G-глицин, A-аланин, P-пролин, V-валин. Они обнаруживают коллагеноподобную тройную спиральную структуру и, кроме того, образуют гель. Эти пептиды являются примерами, показывающими, как молекулярная геометрия, проявляемая цепочкой аминокислот, обуславливает спонтанную генерацию крупномасштабных структур [17].

Жидкие кристаллы в синовиальных суставах

Синовиальные суставы являются естественным подшипником тела, совершающим работу иногда в течение восьми десятков лет в широком диапазоне условий нагружения. Они совершают различные движения при очень малом коэффициенте трения, который может достигать значения 0,001. Типичные суставы человека (тазобедренный и коленный) совершают около миллиона циклов в год. Сжимающие напряжения в тазобедренном и коленном суставах человека находятся в диапазоне от нескольких МПа до 18 МПа [10, 18]. В общем, обычно считают, что прекрасные кинематические характеристики и несущая способность суставов обусловлены материальной структурой синовиального сустава, т.е. биофизическими, биохимическими и биореологическими свойствами синовиальной жидкости и идеальной анатомией контактирующих поверхностей сустава.

Синовиальная жидкость состоит на 94% из воды, содержит некоторые ионы. Кроме того, она содержит холестероловые эфиры малого молекулярного веса, фосфолипиды, гликопротеины и очень специфичную высокомолекулярную гиалуроновую кислоту. Сложные холестероловые эфиры являются типичными холестерическими жидкими кристаллами. Липиды в воде образуют смектические слои [10, 12]. Пептиды также могут образовывать холестерические фазы [12]. В соответствии с экспериментальными данными Купчинова с соавторами [19] гиалуроновая кислота обнаруживает структуру и свойства жидких кристаллов. Гиалуроновая кислота есть полимер, растворимый в воде, дисахарид, линейный полиэлектролит и гликоаминогликан. Молекулярная масса типичной макромолекулы доходит до 10^6 . Гиалуроновая кислота имеет неразветвленную макромолекулу. Длина цепочки порядка от 0,5 до 5 микрон. Молекула выглядит линейной и жесткой и может существовать, в частности, как левосторонняя спираль с потенциальным образованием двойной спирали. Растворы гиалуроновой кислоты имеют поведение, аналогичное поведению сети, связанной водородными связями [20]. Это значит, что гиалуроновая кислота при соответствующей концентрации образует лиотропную жидкокристаллическую фазу, процесс имеет место в диапазоне физиологических температур [10, 13, 14, 19, 22]. Процесс образования ансамблей может привести к упорядоченной надмолекулярной структуре [23]. Следовательно, синовиальная жидкость в целом обнаруживает поведение жидких кристаллов [10, 19, 22].

Суставной хрящ есть мягкая, заряженная, вязкоупругая и гидратированная соединительная ткань. Хрящ можно рассматривать как некоторую разновидность композита или как многофазный материал. Он состоит из жидкой фазы (вода и

растворенные электролиты 80-85%) и твердой фазы (коллагены в основном типа II, протеогликаны, протеины, гликопротеины, хондроциты). Толщина суставного хряща меняется в пределах сустава и принимает значения от 0,8 до 4 мм.

Коллаген в хряще образует плотно упакованные структуры. Отличительной чертой коллагена является высокая степень структурной организации. Все фибриллярные коллагены имеют базисную структуру, образованную из трех полипептидных цепей, а именно α -цепей. Три α -полипептидные цепи образуют спираль, называемую тропоколлагеном по аналогии со спиралью жидких кристаллов. Левосторонние спирали вместе образуют правостороннюю спираль, которая полимеризуется сверхклеточно с образованием микрофибрилл. На следующей стадии они группируются в фибриллы [10, 19, 21]. Коллаген типа IX стабилизирует трехмерную организацию коллагеновой сети. Диаметр микрофибрилл имеет величину порядка 3-5 нанометров, в то время как диаметр волокон доходит до 10 микрон. Структура, наблюдаемая при помощи микроскопа, обнаруживает наложенные друг на друга ряды прижатых друг к другу арок. Эти упорядоченные коллагеновые структуры выглядят как анизотропная шероховатость коллагеновой поверхности. Согласно работе [11] конкретная геометрия коллагеновых волокон аналогична распределению молекул в холестерических жидких кристаллах.

Молекулы протеогликанов очень велики, так как их молекулярный вес примерно равен 10^6 . Их макромолекулярная организация весьма сложная. Многочисленные гликозаминогликановые цепи (хондроитин-сульфат и кератин-сульфат) присоединены к одной протеиновой стержневой молекуле. Далее протеогликаны прикреплены к одной цепи гиалуроновой кислоты путем соединения протеинами, что дает в итоге протеогликановый агрегат. Гликозаминогликановые цепи присоединены к протеиновым цепям как их боковые группы, и протеогликаны присоединены к цепи гиалуроновой кислоты как их боковые группы [10, 18, 19]. Молекулярный вес этой надмолекулы может достигать значения порядка $2 \cdot 10^8$. Каждый протеогликан есть макромолекулярный полимер. Конфигурация протеогликанов и агрегатов протеогликана напоминает конфигурацию типичной боковой цепи жидкокристаллических полимеров [10].

Хрящ можно рассматривать как пористую и проницаемую твердую матрицу. Он содержит две жидкие составляющие: внутрифибриллярную воду внутри сети коллаген/протеогликан и внефибриллярную воду вне этой сети. Внефибриллярная вода может двигаться внутри ткани вместе с мелкими ионами. Внутрифибриллярная жидкость с растворенными электролитами и твердый скелет протеогликанов заряжены [24]. Здесь мы также имеем электростатическое взаимодействие, связанное с заряженной диэлектрической средой. Запутанная система коллагенов и протеогликанов составляет твердую сеть, которая содержит внутритканевую воду, в целом она электронейтральна при нормальных физиологических условиях. Содержание воды регулируется градиентом давления между вне- и внутрифибриллярными компонентами. Вода играет значительную роль в управлении равновесным разбуханием, жесткостью при сжатии и упругостью ткани. Другие механические, упругие, реологические и электромагнитные свойства также зависят от содержания воды. Например, движение внутритканевой жидкости во внутрисуставном зазоре и обмен жидкостью в хрящ и из хряща играют важную роль в функциях сустава, включая набухание [10, 18, 24]. При набухании хряща мы должны рассмотреть динамический баланс между внутренними силами. Предполагается, что эти силы вызваны эффектами движения жидкости внутри и вне сети, а электрические силы (электрофорез) вызваны движением заряженных ионов в растворителе [24].

Сеть коллагеновых волокон обнаруживает нелинейное и анизотропное поведение при растяжении, сдвиге и сжатии. Однако при ограниченном сжатии поведение системы изотропно [18]. Нормальная величина пор в ткани хряща слишком мала, чтобы допустить проникновение в них больших по величине составляющих синовиальной жидкости. Только вода и малые элементы, такие как ионы и низкомолекулярные жидкие кристаллы, способны проникать в хрящ.

Синовиальные суставы как умные системы

Как видно из вышесказанного, имеются многочисленные данные, которые подтверждают, что образование и функционирование синовиального сустава связаны с наличием жидких кристаллов, что характеризует сустав как «умную» структуру. Следующие факты подтверждают эту гипотезу.

1. Синовиальная жидкость обладает фазами жидких кристаллов, так как она содержит низкомолекулярную холестерическую фазу в виде сложных эфиров холестерина [10, 19] и пептидов, смектической фазу в виде липидов, высокомолекулярной гиалуроновой кислоты, растворимых в воде полимеров. При соответствующих концентрациях возможно образование лиотропной (нематической или хиральной) жидкокристаллической фазы в диапазоне физиологических температур [10, 22, 25, 26, 27].

Коллагеновые волокна в воде при соответствующей концентрации образуют жидкокристаллические структуры. Вдобавок очевидно, что агрегаты протеогликана в хряще, составленные из других гликозаминогликанов, прикреплены к макромолекуле гиалуроновой кислоты [18] аналогично типичному жидкокристаллическому полимеру с боковыми цепями [10, 11].

2. Поверхность хряща обнаруживает анизотропную шероховатость, которая вызывается упорядоченными волокнами коллагена. Микроканавки ориентированы в направлении главного движения синовиального сустава. В тонком слое в окрестности хряща молекулы синовиальной жидкости лежат в плоскости, ориентированные вдоль микроканавок хряща. Уменьшение коэффициента трения вдоль микроканавок также было замечено [10, 13, 19].

Известно, что молекулы синовиальной жидкости ориентированы вдоль течения [10, 26]. Преобладание вязких или упругих свойств имеет место в зависимости от действительных условий в биоподшипнике [10, 18, 25, 27].

3. Системы, образующие фазу жидких кристаллов, характеризуются сложным фазовым равновесием и комплексом механических, химических, электрических, физических, биологических, реологических, фрикционных процессов [13, 15, 16, 19, 23, 25, 27]. Имеет место интегрирование активных функциональных полимеров в бионесущую систему. Жидкокристаллические полимеры являются структурными и активными компонентами динамических систем. Эти полимеры в полном смысле слова суть многофункциональные полимеры [16, 23, 24]. Они реагируют различными способами на температурные, механические, химические или электрические воздействия. Благодаря уникальной комбинации свойств они используются как термические, электрические, механические, химические сенсоры, а также как электро-электрические, термоэлектрические, механоэлектрические, электромеханические активаторы, способные к управляемому подавлению и/или стимуляции биологических процессов. Например, молекулы полимерной гиалуроновой кислоты «используются»

для защиты поверхностного хряща [14, 22] и уменьшения трения в синовиальном суставе.

4. В синовиальной жидкости имеют место фазовые переходы. Они вызываются различными внутренними и внешними причинами. Эти переходы, включая межфазовые переходы, переходы из анизотропной в изотропную фазу (также переход к конфигурационной спирали), так же, как сосуществование анизотропных и изотропных фаз, влияют на реологические свойства синовиальной жидкости и, следовательно, на трибологические свойства синовиальных суставов [14, 22, 25].

5. Было замечено, что дегенерация синовиальных суставов (в сравнении с суставами здоровых и молодых людей) связана с нарушением упорядоченности жидких кристаллов [14].

Квасисиновиальная жидкость как «умная» структура: некоторые экспериментальные результаты

Водные растворы соединения натрия с гиалуроновой кислотой могут имитировать биологическую функцию синовиальной жидкости. Имеются некоторые примеры «умного» поведения этой искусственной квазисиновиальной жидкости.

Пример графика зависимости вязкости от температуры при двух различных скоростях сдвига изображен на рис. 1. Как видно из рис. 1, коэффициент вязкости уменьшается с ростом температуры. Имеется скачок вязкости (зависящий от концентрации гиалуроновой кислоты и скорости сдвига, особенно при малых скоростях сдвига, соответствующих физиологическим условиям) при температурах 41°C и 43°C . Такая зависимость вязкости от температуры типична для полимерных жидких кристаллов. Наименьшая вязкость квазисиновиальной жидкости имеет место при физиологических температурах. Вычисленные гидродинамические и трибологические характеристики, например [24], имеют наилучшие значения в этих условиях. Например, это означает, что несущая способность принимает наибольшие значения.

Зависимость удельной вязкости от скорости сдвига изображена на рис. 2. Кривые течения были получены с помощью реометра и вискозиметра в диапазоне скоростей сдвига от 10^{-2} до 10^3 c^{-1} . Видно, что зависимость вязкость – скорость сдвига зависит от температуры. При фиксированной температуре коэффициент вязкости увеличивается с увеличением скорости сдвига для наименьших значений скорости сдвига. Далее для больших скоростей вращения наблюдается некоторое плато. При

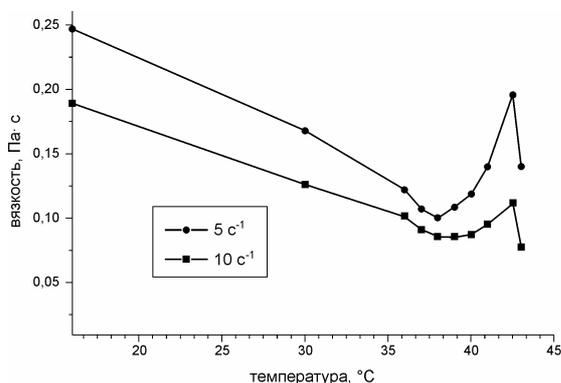


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры для 1%-го водного раствора соединения натрия и гиалуроновой кислоты при заданной скорости: 5 и 10 c^{-1}

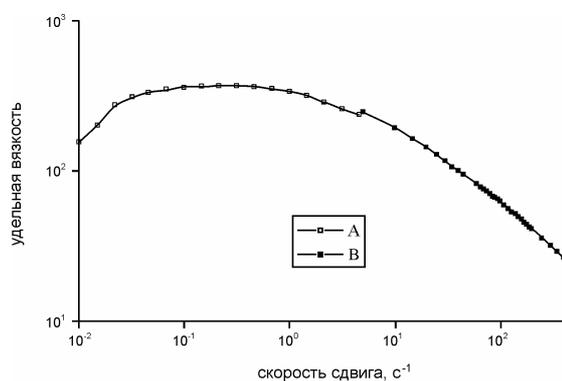


Рис. 2. Влияние скорости сдвига на удельную вязкость 1%-го водного раствора соединения натрия и гиалуроновой кислоты при температуре 20°C . Кривая А получена низкоскоростным реометром 1 НААКЕ, кривая В – вискозиметром Ferranti-Shirley

дальнейшем увеличении скорости сдвига коэффициент вязкости быстро убывает с увеличением скорости сдвига. Мы предполагаем, что это есть поведение «умной» структуры. Это означает, что при постоянной температуре система уменьшает свою вязкость при уменьшении и увеличении скорости сдвига по сравнению с физиологическим диапазоном. Это облегчает нетипичные движения.

Выводы

«Умные» материалы зачастую называют «живыми материалами». Этот термин относится к материалам, образующим многочисленные ткани и органы живых организмов, – наподобие синовиальных суставов. Каждый орган и ткань имеет специфические цели конструирования. Это связано с тем, что только живые создания имеют прекрасную конструкцию и существуют для их собственных специальных целей. Термин «живой материал» также относится к различным видам биозамещающих материалов и к биоматериалам, используемым для имплантации и биорегенерации.

«Умные» свойства любых систем видимы на основном молекулярном уровне. Свойства «умных» жидких кристаллов в биологических материалах, особенно биополимеров, были продемонстрированы также на молекулярном уровне. На следующем уровне молекулярные цепи вследствие внутри- и/или межмолекулярных взаимодействий образуют некоторые одиночные α -спирали или мультиспиральи, подобные двойным α -спиралям ДНК или тройным спиральям коллагена. Самоорганизация может привести на следующей стадии к надмолекулярным процессам организации и создать некоторые агрегаты типа агрегатов протогликана в хряще. Эти формы типичны для жидких кристаллов. Микросенсоры, микроактиваторы и интеллигентное управление возникают на молекулярном (внутримолекулярном) уровне, клеточном уровне, уровне ткани или органа (синовиальная жидкость, хрящ, кость). Эти системы обнаруживают черты «умных» структур на мезоуровне или макроуровне.

Жидкие кристаллы играют фундаментальную роль во многих анизотропных процессах в биологии, их интеллектуальная активность очень сложная. Концепция жидких кристаллов предлагает более глубокое понимание структуры синовиальной жидкости/хрящ и динамики процессов в синовиальном суставе. Синовиальная жидкость и квазисиновиальные жидкости типа водного раствора гиалуроновой кислоты могут самоорганизовываться в крупномасштабные хорошо организованные формы. Это зависит от материальной структуры, идеальной анатомии сопряженных поверхностей сустава и геометрии течения.

Синовиальные структуры обладают способностью чувствовать также физические и химические величины, такие как температура, деформация, давление, перемещения, скорости деформации, водородный показатель pH и др. «Умная» система смазки использует свои уникальные мультиактивные свойства. Комплексные свойства тонкой пленки синовиальной жидкости могут быть модифицированы приложением механических стимулов. Они, в свою очередь, позволяют модифицировать транспортные свойства в синовиальном суставе. Это означает транспорт массы, заряда, энергии, информации и т.д. Они могут чувствовать и работать в течение восьми десятков лет. Ответ системы возникает очень быстро и особенно легко это происходит за счет наличия жидких кристаллов.

Список литературы

1. *Spillman W.B.Jr, Sirkis J.S., Gardiner P.T.* Smart materials and structures: what are they? // *Smart Mater. Struct.* 1996. N. 5. P. 247-254.
2. *Crowson A.* Smart materials based on polymeric systems // *SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of SPIE – the International Society for Optical Engineering.* 1996. 2716. P. 2-7.
3. *Jain V.K., Jalwania C.R.* Recent trends in technology // *Defence Science Journal.* 1998. V. 48, № 1. P. 21-29.
4. *Satava R.M., Jones S.B.* Smart materials, devices, and structures // *Surgical Endoscopy.* 1996. N.6. P. 871-874.
5. *Srinivasan A.V.* Smart biological systems as models for engineered structures // *Materials Science & Engineering C: Biomimetic Materials, Sensors & Systems.* 1996. C4, № 1. P. 19-26.
6. *Shahinpoor M.* Intelligent materials and structures revisited // *SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of SPIE – the International Society for Optical Engineering.* 1996. 2716. P. 238- 250.
7. *Kaplan D.L.* Bioengineering materials – insight into smart materials // *SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of SPIE – the International Society for Optical Engineering.* 1996. 2716. P. 303-306.
8. *Simmons W.C.* Biomimetics and smart materials // *SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of SPIE – the International Society for Optical Engineering.* 1997. 3242. P. 2-9.
9. *de GENNES J.P.* Physics of liquid crystals. Oxford, 1995.
10. *Szwajczak E., Kucaba-Piętal A., Telega J.J.* Liquid crystalline properties of synovial fluids // *Eng. Trans.* 2001. V. 49. P. 1-44.
11. *Adamczyk A.* Fundamental structures and defects in liquid crystals // *SPIE – Liquid and Solid State Crystals: Physics, Technology and Applications.* 1992. 1845. P. 2-15.
12. *Brown G.H., Wolken J.J.* Liquid crystals and biological structures. New York, San Francisco, London: Jovanovich Publishers, 1979.
13. *Szwajczak E., Kucaba-Piętal A., Telega J.J.* Synovial fluid as a crystalline liquid // *Acta of Bioengineering and Biomechanics.* 2000. V. 2. № 1. P. 529-534.
14. *Szwajczak E., Cwanek J.* Temperature aspect of viscosity of natural synovial and pseudosynovial fluids on the basis of hyaluronic acid // *Problems of unconventional bearing systems*, ed. J. Burcan. 2001. P. 205-210.
15. *Papkov S.P.* Liquid Crystalline Order of Rigid-Chain Polymers // *Advances in Polymer Science* 59, *Liquid Crystals Polymers I*, ed. M. Gordon, N.A. Plate. Berlin – Heidelberg – New York –Tokyo: Springer-Verlag, 1984. P. 75-101.
16. *Donald A.M., Windle A.H.* Liquid crystalline polymers // *Solid State Sciences Series*, ed. R.W. Cahn, E.A. Davis, I.M. Ward.- Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992. P. 91-124.
17. *Valluzzi R., Kaplan D.L.* Sequence-specific liquid crystallinity of collagen model peptides. I. Transmission electron microscopy studies of interfacial collagen gels // *Biopolymers.* 2000. V. 53, № 4. P. 350-362.
18. *Mow V.C., Ratcliffe A.* Structure and function of articular cartilage and meniscus // *Basic Orthopaedic Biomechanics*, ed. V.C. Mow and W.C. Hayes.-Philadelphia: Lippincot-Raven Publishers, 1997. P. 113-177.
19. *Kupchinov B.I., Ermakov S.F., Bieloenko E.D.* Biotribology of synovial joint. Minsk: NANB – MZRB, Wiedy, 1997.
20. *Gomez J.E., Thurston G.B.* Comparison of the oscillatory shear viscoelasticity and composition of pathological synovial fluid // *Biorheology.* 1993. V. 30. P. 409-427.
21. *Giraud-Guille M.* Liquid crystalline order of biopolymers in cuticles and bones // *Microscopy Res. Technique.* 1994. V. 27, № 5. P. 420-438.
22. *Kucaba-Piętal A., Szwajczak E., Telega J.J.* Liquid crystallinity in biotrybology of synovial joints: thermal effects // *Acta of Bioengineering and Biomechanics.* 2001. V. 3. № 2. P. 427-434.
23. *Cifferi A.* Liquid crystallinity in polymers: Principles and fundamental properties, ed. A. Cifferi-New York: VCH Publishers, 1991.
24. *Gu W.Y., Lai W.M., Mow V.C.* A Mixture Theory for Charged-Hydrated Soft Tissues Containing Multi-electrolytes: Passive Transport and Swelling Behaviours // *ASME. Journal of Biomechanical Engineering,* 1998. V. 120. P. 169-180.
25. *Telega J.J., Kucaba-Piętal A., Szwajczak E.* Liquid crystallinity and the temperature dependence of synovial fluid // *Acta of Bioengineering and Biomechanics.* 2002. V. 4, № 1. P. 694-695.
26. *Szwajczak E.* Influence of microstructure on fluid viscosity (*in Polish*) // *Mechanika w Medycynie* 6, ed. M Korzynski, J. Cwanek.-Zbior Prac Seminarium Naukowego, Rzeszow. 2002. P. 167-176.
27. *Szwajczak E., Kucaba-Piętal A., Telega J.J.* Thermal aspects of synovial fluids and its liquid crystallinity // *Russian Journal of Biomechanics.* 2001. V. 5, № 3. P. 82-96.

E. Szwajczak, R. Panuszka (Rzeszow, Cracow, Poland)

SMARTNESS OF LIQUID CRYSTALLINE BIOBEARING SYSTEMS

An exact analysis of definitions used for smart materials and the critical overview of science state in this field is performed. A brief description of liquid crystals found in structures and functions of living systems as well as the overview of smart, mainly biological, materials and structures is presented. Moreover, some aspects of liquid crystalline systems to support the concept of synovial joints smartness are described.

Key words: smart/ intelligent materials/ structures/ systems, liquid crystals, synovial joint/ fluid.

Получено 26 ноября 2002