
НАНОТЕХНОЛОГИИ И МЕМБРАНЫ (ОБЗОР)

*В.П. Дубяга, И.Б. Бесфамильный**

ЗАО Научно-технический центр “Владипор”
*) НП “Химико-технологический научный центр”

В обзоре раскрываются уникальные возможности нанотехнологий, рассматриваются радикальные изменения, связанные с их использованием в высокотехнических областях науки, технологий, в прикладных науках и в социальной области. Рассмотрены проблемы формирования, диагностики и практического применения различных наноразмерных мембранных материалов и процессов, их использование для реализации многих приоритетных тенденций nanoиндустрии. Приведены тенденции развития процессов мембранного разделения, пути их выполнения и практического значения мембранных технологий в различных областях человеческой деятельности.

Ключевые слова: нанотехнологии, мембраны.

The review represents unique possibilities of technologies, providing for drastic alterations with their use in high-tech fields of science, technologies, engineering and in the social field. The issues of forming, diagnostics and practical application of various nano-sized membrane materials and process are reviewed, as their usage for realization of a number of other priority trends of nanoindustry. Trends of membrane separation process' development are given, ways of their implementation and practical significance of membrane technologies in various fields of human activity.

Key words: nanoindustry, membrane.

Пройдет еще 100 лет и в XXII веке ученые, социологи, историки, политики, не говоря уже о журналистах, будут предлагать и спорить о символах нынешнего столетия. Впрочем, уже сегодня в научных и популярных изданиях, электронных средствах массовой информации повторяется в различных вариантах словосочетание НАНО – наноразмеры, наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия и т.д. В обобщенном определении перечисленных понятий - наносистемах многие видят точку опоры для революционных изменений в сфере высоких технологий практически во всех областях деятельности человека.

По мнению большинства ученых, понятие наносистемы несет в себе достаточно широкий спектр связанных между собой проблем, которые необходимо рассматривать применительно к конкретным технологическим направлениям и решаемым при этом задачам. В качестве примеров успешной реализации нанотехнологий можно привести катализаторы и носители катализаторов с размерами пор около 1 нм для цеолитных систем; другие цеолитные системы осуществляют селективное разделение газов методом короткоциклового адсорбции. Нанофильтрационные мембраны, появившиеся в конце прошлого

го века, успешно разделяют моновалентные ионы от ди- и поливалентных.

Важнейшим признаком наносистем являются получаемые при их реализации качественные изменения и свойства продуктов, материалов и устройств, которые сегодня невозможно объяснить существующими моделями и теориями. Если попытаться сформулировать в общем виде потенциальные возможности нанотехнологий в информатике, новых материалах, машиностроении, биоинженерии, медицине, энергетике, то их реализация может повысить на два и более порядка эффективность запоминающих устройств, получить материалы в десятки раз прочнее стали, сверхминиатюрные изделия в машиностроении, кратно увеличить энергетическую эффективность солнечных батарей, создать системы биосенсоров для внутреннего мониторинга организма, что позволит выявлять заболевания на самых ранних стадиях и создать биокорректоры для его точечного лечения.

Химические процессы, реализуемые в микрореакторах, коренным образом ломают наши традиционные представления об аппаратном оформлении и обеспечении техники безопасности при их проведении в экстремальных условиях (давление, температура, высокоагрессивные среды и др.). Если мы обратимся к мембранным технологиям, то в перспективе они могут разделять не только соединения разной валентности, но и, например, ионы натрия и калия, как это делают биологические мембраны в живых организмах и т.д. В общем виде можно сказать, что конечный полезный эффект от использования нанотехнологий можно определить как парадоксальное явление, а технологии достижения этого эффекта можно назвать парадоксальными.

И если сейчас парадоксальные процессы и технологии представляют собой единичные явления, то к концу века единичными будут традиционные процессы. XXI век должен быть веком «открытий чудных» просвещенного духа, веком парадоксов, которые создадут и реализуют неведомые нам технологии, проникающие во все сферы деятельности человека, и которые смогут обеспечить подлинно устойчивое развитие мирового сообщества.

Успешной реализации таких парадоксальных процессов во многом способствует резкое

увеличение возможностей современной приборной, методической и аналитической базы, новые технологии, в том числе мембранные, обеспечивающие создание сверхчистых веществ, материалов и зон для получения и сборки систем микроэлектроники.

Ниже будут рассмотрены вопросы формирования, диагностики и практического применения наноразмерных мембранных материалов и процессов, а также их использование для реализации ряда других приоритетных направлений nanoиндустрии.

Среди наноматериалов пористые мембраны занимают совершенно уникальное положение. Основные причины для этого следующие:

- сами мембраны являются типичными наноструктурами, представляя собой системы трехмерно связанных или отдельных нанопор в матричном полимерном или неорганическом каркасе. Тонкие селективные слои мембран, в которых, в основном, и функционируют нанопоры, сами зачастую представляют нанослой толщиной до 100 нм;

- на основе мембран методами матричного или шаблонного ("темплейтного" от англ. template – шаблон) синтеза могут быть получены так называемые вторичные структуры;

- поры мембран, модифицированные так называемыми "умными" (smart) полимерами – основное звено nanoустройств сенсорного типа и др.

Функциональные свойства мембран обычно характеризуются по размерам (R) задерживаемых частиц (обратноосмотические – $R < 3$ нм, задерживающие гидратированные ионы или растворенные молекулы; нанофильтрационные – $3 \text{ нм} < R < 10 \text{ нм}$; ультрафильтрационные – $0,01 \text{ мкм} < R < 0,1 \text{ мкм}$; микрофильтрационные $0,1 < R < 1 \text{ мкм}$). Поскольку характерный размер R элементов свободного объема, которые формируют «пути переноса» гидратированных ионов или молекул соответственно через ионообменные и газоразделительные мембраны, составляет $R < 1 \text{ нм} - 5 \text{ нм}$, то по указанной условной классификации лишь микрофильтрационные мембраны по характерным размерам пор «выходят» за «нанотехнологические» границы. Однако если учесть, что сама структура пор (характерные размеры ее элементов, по крайней мере, на порядок меньше соответствующих величин R всех типов мембран) оказывается

функционально значимой с точки зрения процессов разделения, то технологические процессы с использованием всех типов мембран следует относить к нанотехнологиям.

В трековых мембранах, получаемых облучением полимерных пленок потоком высокоэнергетических частиц (ускоренных тяжелых ионов или осколков деления) с последующей физико-химической обработкой (ультра-фиолет, воздействие травителей), на месте каждого следа (трека) иона или осколка деления получается сквозное отверстие – пора. Пory эти хорошо калиброваны (разброс их размеров может достигать очень малых величин: $\pm 2-5\%$) в нанометровом диапазоне: 10-100 нм.

Методами послойного травления зоны трека, ИК-спектроскопии химических продуктов, экстрагированных из трековых зон, атомно-силовой микроскопии мест входа высокоэнергетических ионов в полимерные и кристаллические (слюда, лейкосапфир) материалы было показано, что зона трека довольно обширна и составляет (например, для полимеров) не менее 50 нм в диаметре.

В композитных обратноосмотических мембранах, получаемых на подложках из полисульфонового ультрафильтра формирование барьерного слоя осуществляется нанесением низко- или высокомолекулярных активных компонентов на поверхность подложки с последующей термической обработкой композитной мембраны, получаемой при поликонденсации тримезилхлорида и м-фенилендиамина (мембрана FT - 30).

Барьерный слой состоит из нескольких слоев различной плотности с общей глубиной около 200 нм. При изготовлении ассиметричных мембран, например, из ароматического полиамидгидразида на поверхности образуется слой из плотноупакованных полимерных «глобул» с диаметром 40-60 нм. Толщина плотного барьерного слоя в ассиметричной мембране из целлюлозы составляет 26 нм.

Методом адсорбции – десорбции газов CO_2 (при 217 К) и N_2 (при 77 К) определены средний радиус пор d и распределение пор по размерам в мембране FT -30. Величина d составляет 1,01 нм, а большая часть пор имеет радиус в интервале от 0,8 до 1,4 нм.

Дальнейшее развитие мембранной науки и техники связано, прежде всего, с поиском и реализацией путей разработки и создания мембранных материалов, обеспечивающих эффективность разделения, приближающуюся к биологическим мембранам (максимальная проницаемость, селективность и стабильность функциональных характеристик). Во многом это зависит от свойств мембранных материалов, формирования их структуры на различных пространственных масштабах, конструированию мембранных слоев и их модификации.

Фактически речь идет о конструировании мембран на молекулярном уровне, о целенаправленном формировании «путем переноса» целевых компонентов (ионов, молекул, коллоидных частиц нанометровых размеров) с учетом всей совокупности определяющих их перемещение факторов – лигандного окружения, сольватных оболочек, действующих сил. Некоторые из этих идей в 2002-2004 гг. частично реализовались в рамках проектов федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» и «Национальная технологическая база».

Будем надеяться, что и в новой редакции федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» эти работы найдут своё продолжение. Что касается грантов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), то в его рубрикаторе понятие мембраны просто отсутствует.

Финансирование фундаментальных исследований в этой важнейшей и перспективной области знаний осуществлялось в чрезвычайно малом объеме по разделу физическая химия. А ведь мембранные, каталитические и гибридные процессы наверняка будут теми направлениями, которые смогут быстро и эффективно превратить фундаментальные исследования в высокотехнологичные и конкурентоспособные технологии будущих десятилетий. Определенный оптимизм в деле практического использования ориентированных фундаментальных исследований в промышленности вызывает планируемая РФФИ конференция «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий России» (г.Владимир, 12-14 сентября 2005 г.),

где мембранные, каталитические и гибридные процессы займут своё достойное место среди других критических технологий Российской Федерации.

Принципиально новые возможности мембранного разделения могут быть достигнуты при формировании бездефектных слоев субмикронной толщины. В этом случае должны быть получены аномально высокие значения избирательности переноса по целевым компонентам при общем высоком уровне проницаемости. Фактически речь идет о технике нанометровых масштабов для мембранного разделения, аналогичной нанoeлектронике. Трудности практической реализации такой техники очевидны, причем для постановки таких работ требуется значительное расширение фронта фундаментальных и поисковых исследований.

Проект такой программы был сформирован в 1999-2000 гг. научным советом по критической технологии Российской Федерации «Мембраны» и Российским химическим обществом им. Д.И. Менделеева. Концептуальная основа данной программы – выход на сильно неравновесные режимы массо- и электропереноса через селективные мембранные слои с усилением роли внешних управляющих факторов (градиенты давления, температуры, электрического потенциала, контролируемое изменение состава среды, нестационарность воздействий) в процессах разделения.

Такой подход к мембранным процессам в отличие от традиционных сегодня квазиравновесных подходов открывает принципиально новые возможности для повышения проницаемости и избирательности целевых компонентов при их переносе через мембрану. Кроме уже упомянутых положений по конструированию мембран на молекулярном уровне и формированию бездефектных слоев в программе предусмотрены исследования по использованию внешних управляющих воздействий на перенос целевых компонентов, вплоть до реализации их активного переноса. Обычно такая ситуация реализуется при ионном транспорте (при концентрировании ионов в условиях электролиза). В данной программе проблема ставится шире. Как показано российскими исследователями, в мембранных системах может реализовываться активный перенос и нейтральных, в частности

паровых, компонентов (процесс «электроперворапии»). Фундаментальные и поисковые работы в этом направлении также могут привести к новым принципиальным результатам, к открытию новых мембранных процессов.

В программу также введены разделы по разработке химических мембранных сенсоров. Создание мембранных барьерных слоев на поверхности чувствительных элементов таких устройств позволит существенно повысить селективность сенсоров и расширить тем самым возможности их эффективного применения в разнообразных производствах, при мониторинге состояния природной среды. В отличие от стандартных подходов к проблеме химических сенсоров в планируемых работах впервые для повышения чувствительности и избирательности сенсоров используются динамические методы анализа («фликкер-шумовая спектроскопия»).

О молекулярном дизайне при синтезе мембран говорить пока рано, однако все представленные в Программе проекты отвечают самым высоким профессиональным требованиям как по разрабатываемым новым мембранным материалам (полимерным, органическим, неорганическим и др.) с высокими функциональными показателями (химическая и термическая стойкость, стабильность свойств), так и по идеям интенсификации процессов мембранного разделения, по характеру предлагаемых новых мембранно-каталитических процессов, по разработкам мембранных реакторов и других комбинированных систем.

Практическое значение реализации мембранных технологий в различных сферах деятельности человека связано, прежде всего, с решением глобальных проблем, стоящих перед человечеством в XXI веке – безопасность проживания, обеспечение населения экологически чистыми продуктами питания, высококачественной питьевой водой, созданием должного баланса между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей среды. Мембранные технологии, включенные в перечень критических технологий Российской Федерации, одни из немногих способны навести мост через пропасть, разделяющую промышленность и экологию. В отличие от других, они работают не только в рамках одного приоритетного направления развития

науки, технологий и техники Российской Федерации, но и служат инструментом реализации ряда других приоритетных направлений развития науки, технологий и техники и около двух десятков критических технологий Российской Федерации. К этому необходимо добавить полное исключение возможных негативных последствий их использования, что невозможно гарантировать, например, при неконтролируемой реализации генной инженерии.

Если говорить о влиянии мембранных технологий на критические технологии, связанные с микро- и нанoeлектроникой, элементной базой и информационно-телекоммуникационными системами, то это мембранные методы получения сверхчистой воды и водорода, щелочей и других химикатов, создание сверхчистых зон в микроэлектронике, финишная фильтрация фоторезистов, мембранные методы анализа промывных и рабочих жидкостей и т. д. Известный всем «большой скачок» электронной промышленности Японии во многом был достигнут благодаря широкомасштабному применению мембранных технологий.

В нашей стране, к сожалению, масштаб реализации мембранных технологий неизмеримо ниже, но это следствие не только ограниченности государственного финансирования, а и ведомственной замкнутости. Если, например, проанализировать разделы федеральных целевых программ, где государственными заказчиками являются министерства и ведомства, ответственные за создание современных средств связи, микроэлектроники, элементной базы и т.д., то в них нет ни одного проекта по разработке мембранных технологий для этих важнейших высокотехнологичных направлений развития науки и техники. Ученые, технологи и производственники этих двух безусловно мировых научных и технологических приоритетов XXI века должны совместно сформулировать, разработать и сформировать межотраслевую программу действий, которая будет точкой опоры для реализации новейших нанотехнологических процессов в вышеупомянутых приоритетных направлениях. Реализованные в рамках этой программы проекты будут работать не только на нанoeлектронику. Полученные при этом в рамках фундаментальных и прикладных разработок знания, технологии, материалы и

устройства, обеспечивающие разделение и очистку веществ на уровне молекул и наночастиц могут быть с успехом использованы для создания, например, «искусственной печени» и «искусственной поджелудочной железы», что полностью исключит зависимость больных от донорских органов. Биомембранные сенсоры для внутреннего мониторинга организма обеспечат выявление заболеваний на самых ранних стадиях, а мембранные динамически управляемые дозаторы дадут возможность реализовать подачу лекарств в оптимальном количестве и в заданном месте организма (точечное лечение организма).

Вышеперечисленные примеры возможных достижений мембранных технологий могут быть, безусловно,кратно (и на порядок) увеличены на базе тесного взаимодействия ученых и технологов – мембранщиков с коллективами, работающими в высокотехнологичных областях промышленности, оборонного комплекса и социальной сферы.

Литература

1. *Платэ Н.А.* Мембранные технологии – авангардное направление развития науки и техники XXI века. Крит. технол. Мембраны, 1999, №1, с.4-13. Рус.
2. Всероссийская научная конференция «Мембраны-98». Тезисы докладов. М., 1998
3. Всероссийская научная конференция «Мембраны-2001». Тезисы докладов. М., 2001
4. Всероссийская научная конференция «Мембраны-2004». Тезисы докладов. М., 2004
5. Материалы международной конференции «Перспективы развития каталитических мембранных реакторов и других мембранных систем», Италия, Равелло, 1999 г.
6. Материалы Международной конференции «Евро-мембраны 2000», Израиль, Иерусалим, 2000 г.
7. Материалы VII Международного конгресса по мембранам и мембранным процессам. ICOM' 2002. Франция, Тулуза, 2002 г.
8. Материалы международной конференции «Евро-мембраны 2004», Гамбург, Германия, 2004 г.
9. *Тереценко Г.Ф., Путилов А.В.* Перспективы создания и внедрения новых технологий для производства химической продукции в России. Доклад на Российском конгрессе «Химическая промышленность на рубеже веков: итоги и перспективы». Крит. технол. Мембраны, 1999, №3, с.31-44. Рус.
10. *Кири Ю.Э., Тимашев С.Ф.* Полимерные мембраны как химические гетерогенные каналы наноструктуры. Крит. технол. Мембраны, 1999, №1, с.15-46. Библ. 58. Рус.

11. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М., Химия, 1988
12. Федеральная целевая научно-техническая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники»
13. Федеральная целевая программа «Национальная технологическая база»
14. *Дубяга В.П., Поворов А.А.* Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки. Крит. технол. Мембраны. 2002, № 13, с.3.
15. *Грязнов В.М.* Системы мембрана – катализатор. Крит. технол. Мембраны, 1999, №3, с. 3-9. Библ. 22. Рус.
16. *Тимашев С.Ф.* Принципы мембранного разделения: ориентиры XXI века. Крит. технол. Мембраны, 2000, № 6, с.12-16. Библ. 16. Рус.
17. Сборник статей «Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применения», под редакцией П.Ю. Апеля и Б.В. Мчедlishvili. М.2004.. Ин-т кристаллографии РАН, М. 2004, с.172
18. *Бобрешова О.В., Аристов И.В., Кулинцов П.И., Хрыкина Л.А., Мамаева О.Ю., Балавадзе Э.М.* Транспорт аминокислот в электромембранных системах. Крит. технол. Мембраны, 2000, № 7, с.3-12. Библ. 16. Рус.
19. *Шестаков В.Д., Демкин В.П., Кузнецов Ю.И., Тычков Ю.И.* Чистое помещение с газообменным устройством на основе трековых мембран. Крит. технол. Мембраны, 2000, № 5, с.126-127. Рус. 16.