

УДК 539.216.2: 544.77
EDN: KRXVEXPACS: 61.43 Bn, 68.43 Fg,
68.47 Pe, 68.37 Hk

Исследования полиамидных мембран, модифицированных наночастицами нитрида бора, для фильтрации наночастиц серебра

© И. В. Локтионова^{1,*}, П. В. Абакумов², А. П. Кузьменко¹, А. И. Колпаков¹,
Е. А. Новиков¹, В. А. Мамонтов¹, Л. П. Петрова¹

¹ Юго-Западный государственный университет, г. Курск, 305040 Россия

*E-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

² Курский государственный медицинский университет К. Маркса, г. Курск, 305041 Россия

Статья поступила в редакцию 7.07.2025; после доработки 13.10.2025; принята к публикации 11.12.2025

Шифр научной специальности: 1.3.2

Методами атомно-силовой микроскопии установлено формирование упорядоченных нанослоев (размер частиц ~ 20 нм, шероховатость 24 нм). Спектроскопия комбинационного рассеяния света подтвердила образование химических связей с сохранением структуры полиамида. Модифицированные образцы показали высокую пропускную способность (97–98 %), превосходя немодифицированные на 35 %, что согласуется с данными молекулярно-динамического моделирования. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования модифицированных полиамидных мембран для эффективной фильтрации наночастиц серебра.

Ключевые слова: нитрид бора; полиамидная ткань; ленгмюровские пленки; магнетронные пленки; мембраны; фильтрация наночастиц.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-6-56-62

Введение

Особую сложность в различных аспектах применения наноматериалов представляет фильтрация коллоидных растворов наночастиц металлов, таких как Ag, Au, Pt, Cu, Fe и др., что вызвано их агрегированием и взаимодействием с поверхностями фильтрующих материалов [1]. Полиамидные мембраны в фильтрационных системах, обладая доступностью, механической прочностью, стабильностью и долговечностью в агрессивных средах нашли широкое применение [2]. Модификация полиамида наночастицами нитрида бора (BN) с его уникальными свойствами [3] позволяет формировать упорядоченные нанопористые структуры, с низким гидродинамичес-

ким сопротивлением и увеличенной пропускной способностью, в том числе, за счет устойчивости к набуханию [4, 5]. Так в [6] показано, что при введении 5 мас.% BN в полиамид увеличивается средний размер пор с 50 нм до 80–100 нм, а общая пористость – на 15–20 %, с созданием разветвлённых наноканалов, повышающих скорость фильтрации на 25–30 % [7, 8]. Добавление 3 % BN уменьшает сопротивление потоку воды на 40 % по сравнению с немодифицированным полиамидом [9] при этом введение 5 % BN понижает водопоглощение в 2 раза [10]. Это снижает набухание, предотвращая закупорку пор и деформации ячеек мембран, обеспечивая стабильность характеристик в течение длительного времени [7, 9]. Таким образом, модификация поли-

амидных материалов нитридом бора улучшает их пропускную способность и эксплуатационную стабильность.

Целью данной работы является исследование особенностей фильтрации коллоидного раствора наночастиц серебра через ткань ПА6, модифицированную наночастицами нитрида бора методами Ленгмюра-Блоджетт и магнетронным напылением.

Материалы и методы

Нанопленки из наночастиц нитрида бора были осаждены двумя методами на полиамидную ткань (ПА 6) с диаметром нити ~400 мкм, которая состоит из сотен тонких филаментов и имеет гладкую сетчатую поверхность. Методом Ленгмюра-Блоджетт (LB) LB NF *h*-BN / ПА 6 с использованием установки KSV Nima 2002 нанопленки (NF) формировались на поверхности деионизированной воды (18 МОм·см) при нормальных условиях из коллоидной системы (CS) стабилизированных стеариновой кислотой (SA) наночастиц BN. CS объемом 3 мкл наносилась на поверхность субфазы. Давление переноса составляло 20 мН/м. Методом высокочастотного магнетронного распыления (MR) нанопленки MR NF BN / ПА 6 осаждались на установке МВУ ТМ-МАГНА. Использовалась мишень гексагонального нитрида бора (*h*-BN) диаметром 100 мм. Рабочая атмосфера состояла из азота (0,25 л/ч N₂) с добавлением аргона (0,03–0,2 л/ч Ar). MR осуществлялось в течение 3600 с при мощности 300 Вт. Перед напылением камеру вакуумировали до 5×10⁻⁴ мм.рт.ст. Полиамидная подложка нагревалась до 420 К.

Морфологию ленгмюровских нанопленок исследовали с помощью сканирующей зондовой микроскопии (SPM) SmartSPM (AIST-NT). Рамановскую спектроскопию (RS) выполняли на микроспектрометре OmegaScore (AIST-NT) в ZXXZ̄-геометрии (λ = 473 нм, со 170 см⁻¹) и спектрометре LabRAM HR (Horiba) в ZXYZ̄-геометрии (λ = 532 нм, с 50 см⁻¹) с одинаковым спектральным разрешением 0,8 см⁻¹. Оптические свойства CS измерены на спектрофотометре

СФ-2000 (диапазон 190–1100 нм). Фильтрационная эффективность определялась по изменениям оптической плотности CS после ее пропускания через исходную ткань ПА 6 и модифицированные образцы (LB NF *h*-BN/ПА 6 и MR NF BN/ПА 6). С целью установления воспроизводимости результатов все эксперименты были проведены в трёхкратной повторности. Размеры наночастиц CS определялись по малоугловому рентгеновскому рассеянию (SAXS) на дифрактометре SAXSess mc² (Anton Paar, Cu Kα, λ = 0,154 нм, разрешение 0,03–28 нм⁻¹). CS наночастиц серебра синтезировалась методом Кери Ли.

Моделирование фильтрации частиц Ag матрицей ПА 6 проводили в Materials Studio 2020 с использованием модулей Forcite и Amorphous Cell. Сначала создали атомистические модели ПА 6, воды и серебра, оптимизированные по геометрии с применением Universal Force Field (включая Ван-дер-Ваальсовы и кулоновские взаимодействия, метод Ewald summation). Затем в Amorphous Cell сформировали периодическую ячейку водного раствора Ag (~10 мас.%), оптимизировали её структуру и выполнили молекулярно-динамическое моделирование (NVT-ансамбль, 298 К, 105 пс, шаг 1,5 фс).

Результаты и обсуждения

По результатам анализа сформированного наноструктурированного слоя LB NF *h*-BN / ПА 6 методом SPM установлены характерные латеральные размеры частиц ~20 нм (рис. 1). Среднеквадратичная шероховатость пленочного слоя LB NF *h*-BN на поверхности ПА 6 несколько возросла, увеличившись до 24 нм (вставка к рис. 1). Шероховатость измерялась в пяти различных точках мембраны, и по результатам этих измерений вычисленное стандартное отклонение составило 1,3 нм, что отражает вариабельность поверхности и достоверность оценки средних значений. Наблюдалась преимущественная ориентация частиц между первичными волокнами (филаментами) ткани, что обусловлено действием капиллярных сил в процессе формирования LB NF *h*-BN / ПА 6.

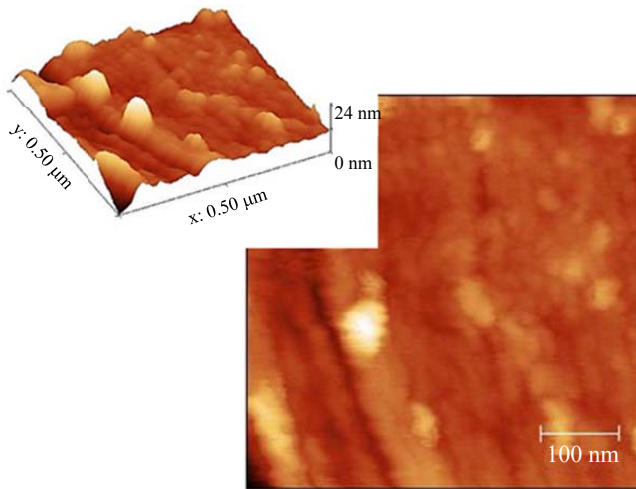


Рис. 1. SPM изображение модифицированной наночастицами нитрида бора полиамидной ткани. На вставке среднеквадратичная шероховатость пленочного слоя LB NF *h*-BN

В $ZXY\bar{Z}$ -спектрах RS образцов LB NF *h*-BN / PA 6 и MR NF BN / PA 6 наблюдались

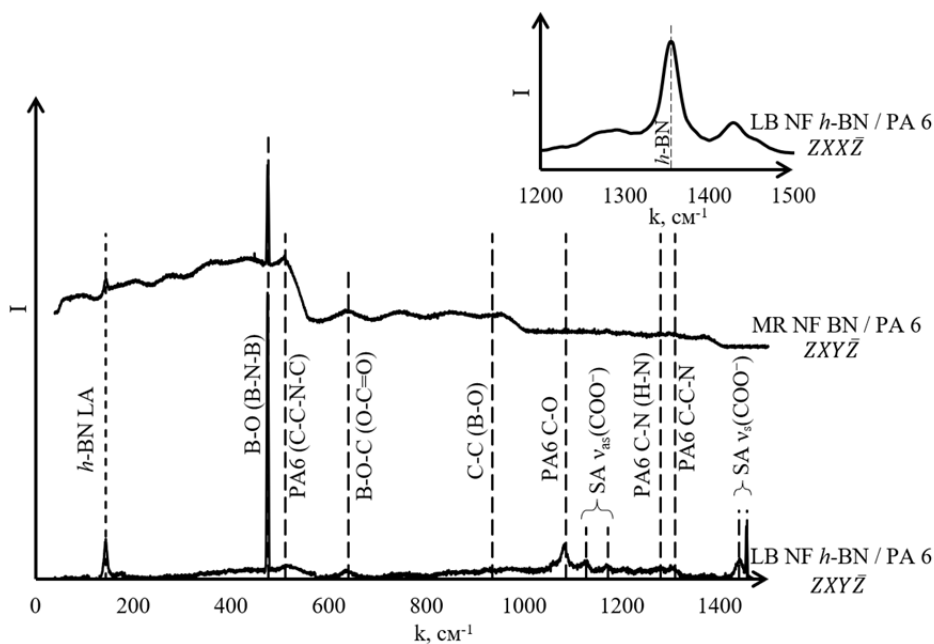


Рис. 2. Поляризованные $ZXY\bar{Z}$ -спектры комбинационного рассеяния света для образцов фильтров, полученных модификацией PA6 наночастицами BN методами LB и MR. На вставке пример $ZXX\bar{Z}$ -спектра комбинационного рассеяния света для образца LB NF *h*-BN / PA 6

В среднечастотной области ($500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) доминировали колебания, связанные со взаимодействием BN и стеариновой кислоты. Так пик 643 cm^{-1} соответствовал деформационным колебаниям карбоксилатных групп (O-C=O) в стеарате бора, а также валентным колебаниям связей B-O-C , что под-

тверждало возникновение химической связи молекул стеариновой кислоты с поверхностью BN. Сигнал при 930 cm^{-1} включал вклад валентных колебаний C-C в полиамидной цепи и симметричных колебаний B-O в бороксидных структурах (B-O-B), которые могли формироваться при частичном гидролизе BN [13, 14].

колебательные моды характерные, как полимерной матрице, так и осажденной функционализированной пленке (рис. 2). Так в низкочастотной области спектра ($< 500\text{ cm}^{-1}$) возбуждалась LA-мода колебаний бор-азотной решётки *h*-BN 149 cm^{-1} . Отмечался рост ее интенсивности после функционализации *h*-BN стеариновой кислотой. Эти изменения поляризуемости поверхности NF обусловлены образованием химических связей между BN и карбоксилатными группами [11, 12].

Линия 478 cm^{-1} отвечала за деформационные колебания связей B-O , возникающие при частичном окислении поверхности *h*-BN, либо за низкочастотные моды аморфного BN (B-N-B изгибные колебания). Сигнал 518 cm^{-1} может быть отнесён как к скелетным колебаниям полиамидной матрицы (деформация C-C-N-C), так и к дефектным модам BN, связанным с вакансиями азота или замещением атомов бора [10].

В области $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ключевыми являлись моды, связанные с карбоксилатными группами и амидными структурами. Пик 1085 см^{-1} отвечал валентным колебаниям C–O в эфирных связях полиамида и антисимметричным колебаниям карбоксилатов ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$). Дублет $1132/1182\text{ см}^{-1}$ однозначно идентифицировал карбоксилатную группу стеариновой кислоты, где 1132 см^{-1} соответствовало симметричному ($\nu_s(\text{COO}^-)$), а 1182 см^{-1} – антисимметричному ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) колебаниям. Это свидетельствовало о депротонировании кислоты и образовании стеарата бора. Пик 1285 см^{-1} характерен для амида III в полиамидах (комбинация C–N растяжения и N–N деформации), что указывало на сохранение структурной целостности полимерной матрицы. Сигнал 1310 см^{-1} связан с кристаллическими фазами полиамида (упорядоченные участки C–C–N) и деформационными колебаниями CH_2 -групп. Пики 1423 см^{-1} и 1457 см^{-1} соответствовали симметричным колебаниям карбоксилатов ($\nu_s(\text{COO}^-)$) и деформационным колебаниям CH_2 -цепей в полиамиде и стеариновой кислоте, что подтверждало присутствие обоих компонентов в системе в соответствии с [11, 12]. При этом основной пик для *h*-BN 1370 см^{-1} в неполяризованном *ZXZ*-спектре RS подтверждал успешное нанесение нано-

частиц на волокна PA 6 (вставка к рис. 2).

Спектр поглощения CS наночастиц серебра демонстрировал наличие двух выраженных, но размытых максимумов в области длин волн около 440 нм и 720 нм (рис. 3).

Данные пики соответствовали характерным проявлениям поверхностного плазмонного резонанса (SPR), который обусловлен коллективными колебаниями свободных электронов на поверхности металлических наночастиц под действием электромагнитного поля падающего света [15]. Здесь же на вставке к рисунку 3 представлены результаты SAXS в этой CS, указывающие на ее гетерогенный характер с размерами наночастиц 29, 56 и 100 нм. Представленные ниже выводы по спектрам поглощения (рис. 3) подтверждались наблюдаемыми четко выраженными тремя пиками в спектре SAXS, возникновение которых свидетельствовало о дискретизации распределения частиц по размерам и хорошей стабилизации CS. Подобная полимодальная структура спектра SAXS типична для сложных CS. Симметрия формы и ширина пика доминирующего размера 56 нм свидетельствовали о высокой степени монодисперсности CS. Ширина пика на 100 нм указывала на существенный разброс размеров в данной группе.

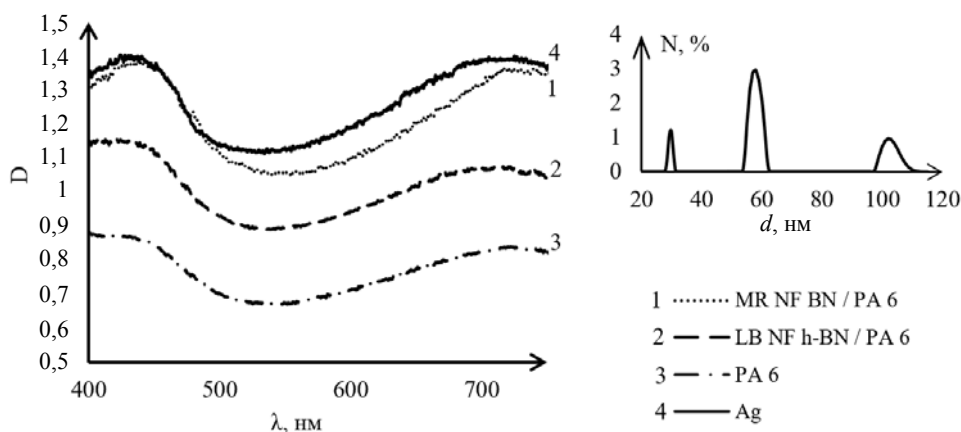


Рис. 3. Фотометрические спектры CS частиц серебра до и после фильтрации. На вставке приведено распределение частиц серебра по размера (SAXS)

Для CS, содержащих монораспределённые сферические наночастицы серебра малых размеров (10–30 нм) SPR, как правило, наблюдается в синей части спектра, около 400 нм. Однако, в данном случае основной пик сдвинут в область 440 нм, а также заметно уширен, что позволяло сделать вывод о полидисперсной природе раствора – то есть, о наличии частиц с широким распределением

по размерам. Смещение в сторону длинных волн (красное смещение) может быть обусловлено ростом среднего диаметра частиц: при увеличении размеров наночастиц серебра (вставка к рис. 3 – 56 нм). SPR сдвинут в область более низких энергий с большей длиной волны, то есть возникает батохромный сдвиг. Появление SPR максимума в области 720 нм свидетельствовало о формировании агрегатов

наночастиц серебра. В таких условиях взаимодействие между их плазмонными модами, согласно [16], сопровождалось возникновением дополнительных полос поглощения, как правило, в красной или ближней инфракрасной области спектра и обусловлено либо прямым контактом частиц, либо их близким расположением в растворе CS – в рамках так называемого «плазмонного перекрытия». Снижение оптической плотности в желтых и зеленых областях спектра может быть вызвано ростом рассеяния света на агрегатах наночастиц серебра с размерами более 100 нм.

Из закона Ламберта-Бугера-Бера оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации CS – c . На этом основании зависимость $D(\lambda)$ на рисунке 3 однозначно связана с концентрацией наночастиц Ag в CS. Таким образом пропускание наночастиц Ag образцами фильтров (MR NF BN / PA 6 и LB h -NF BN / PA 6) изменялось в зависимости от их размеров, что подтверждено возбуждением двух SPR и ростом рассеяния света. Более того, из этого же рисунка следует наиболее близкое соответствие между спектрами поглощения CS с наночастицами серебра до и после фильтрации через образец MR NF BN / PA 6. Проведена сравнительная оценка пропускной способности изучаемых фильтров $T = D_{MR} / D_{Ag}$. Установлено, что ее величина принимает наибольшее значение для образца MR NF BN / PA 6 – $T = 98\%$ для раз-

меров наночастиц Ag – 56 нм, достигая даже для наибольшего размера наночастиц Ag (порядка 100 нм) – $T = 97\%$, тогда как для чистой ткани – $T = 62\%$. В образце LB NF h -BN / PA 6 величина $T = 82\%$. Таким образом, на обоих образцах фильтров на основе ткани PA 6, модифицированных наночастицами нитрида бора, достигался значительный рост их пропускной способности Ag. Однако, при магнетронном напылении частицы BN проникают вглубь полиамида, создавая объемно-модифицированный слой, тогда как метод ЛБ формирует лишь поверхностную пленку, что объясняет её меньшую эффективность в снижении гидродинамического сопротивления. Представленные результаты и их качественное обоснование, согласовывались с данными приведенными во введении.

Для оценки степени проникновения и взаимодействия ионов серебра с полиамидной структурой были построены графики распределения концентраций частиц серебра вдоль вертикальной оси для образцов PA 6 и MR NF BN / PA 6 (рис. 4). Моделируемая расчетная ячейка $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}$ визуализировалась до (0 пс) и после (105 пс) фильтрации. В начальный момент времени молекулы воды (90 % м.д.) и частицы серебра (10 % м.д.), представляющие собой, в рамках модели, отдельные атомы с советующими потенциалами, располагались выше в непосредственной близости от мембраны.

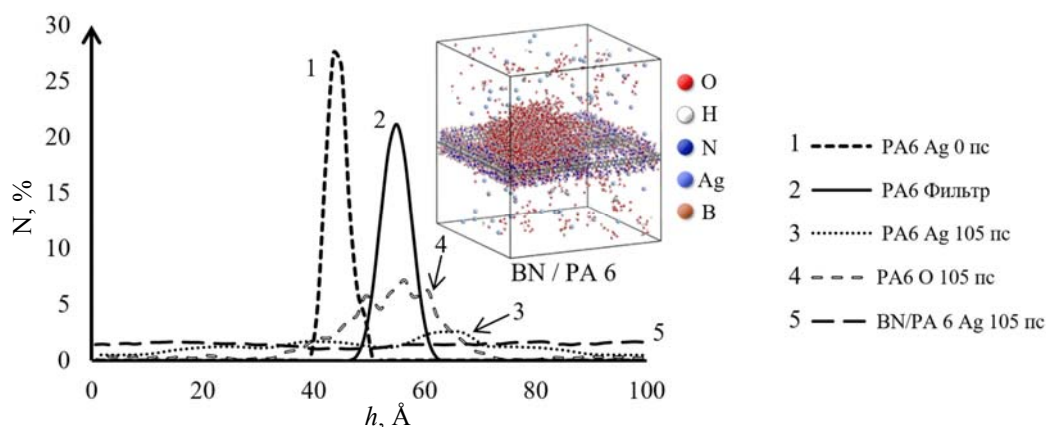


Рис. 4. Пространственное распределение атомов после прохождения их через фильтр, по данным Materials Studio 2020

В процессе фильтрации происходило пространственное перераспределение молекул и частиц. Так при фильтрации частиц Ag через MR NF BN / PA 6 концентрация Ag в модели-

руемой ячейке выравнивалась и ее градиент минимизировался, что указывало на минимальное взаимодействие между BN и Ag. То есть пропускная способность полиамидной

ткани для наночастиц Ag увеличивалась. В образце чистой ткани РА 6 (рис. 4) также отмечено перераспределение частиц Ag с локальным увеличением их концентрации в приграничных областях фильтра (согласно рис. 4 – РА 6) вследствие Ван-дер-Ваальсова взаимодействия. Таким образом результаты молекулярно-динамического моделирования полностью подтверждали экспериментальные данные.

Заключение

Созданные методами Ленгмюра-Блоджетт и магнетронным напылением модифицированные наночастицами нитрида бора образцы фильтров на основе полиамидной ткани РА6 имели повышенный коэффициент пропускной способности для коллоидного раствора наночастиц серебра. Введением наночастиц нитрида бора удалось добиться комплексного положительного влияния эффектов снижения набухания и гидродинамического сопротивления за счет роста разветвленных каналов в образцах исследованных фильтров, что способствовало росту их пропускной способности на примере полидисперсной (29, 56 и 100 нм) коллоидной системы наночастиц серебра, подтвержденного результатами спектроскопических исследований, согласующимися с выводами молекулярно-динамического моделирования, выполненного с учетом диффузионных и поверхностных эффектов в процессе фильтрации.

Публикация подготовлена в рамках программы стратегического академического лидерства

«Приоритет 2030» Юго-Западного государственного университета. Исследования проводились на оборудовании Регионального центра нанотехнологий Юго-Западного государственного университета и Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yadav K. K. et al. / Mater. Today Chem. 2024. Vol. 40. P. 102226.
2. Seah M. Q. et al. / J. Environ. Chem. Eng. 2024. P. 112628.
3. Molaei M. J. et al. / ACS Appl. Electron. Mater. 2021. Vol. 3. № 12. P. 5165–5187.
4. Bragaglia M. et al. / Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2023. Vol. 36 (7). P. 2862–2882.
5. Xu Q. et al. / Materials Advances. 2023. Vol. 4 (6). P. 1490–1501.
6. Coogan A. et al. / Journal of Materials Chemistry A. 2023. Vol. 11 (23). P. 12266–12281.
7. Vatanpour V. et al. / Industrial & Engineering Chemistry Research. 2024. Vol. 63 (12). P. 5237–5248.
8. Zheng X. et al. / ACS applied materials & interfaces. 2023. Vol. 15 (23). P. 28606–28617.
9. Lu Z. et al. / ACS Applied Nano Materials. 2024. Vol. 7 (15). P. 17958–17966.
10. Randhawa K. S. et al. / Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2023. Vol. 33 (2). P. 625–635.
11. Lin Y. et al. / J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. № 41. P. 17434–17439.
12. Bhattacharya A. et al. / Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. № 3. P. 035415.
13. Zhao D. et al. / Sci. Rep. 2024. Vol. 14. № 1. P. 10619.
14. Salazar-Beltrán D. et al. / Polym. Test. 2018. Vol. 68. P. 87–94.
15. Zulfajri M. et al. / Adv. Colloid Interface Sci. 2024. P. 103115.
16. Xu J. et al. / eScience. 2024. P. 100312.

PACS: 61.43 Bn, 68.43 Fg, 68.47 Pe, 68.37 Hk

Enhanced permeability of polyamide fabrics for silver nanoparticles via modification with boron nitride

I. V. Loktionova^{1,*}, P. V. Abakumov², A. P. Kuzmenko¹, A. I. Kolpakov¹, V. A. Mamontov¹, E. A. Novikov¹ and L. P. Petrova¹

¹ Southwest State University, Kursk, 305040 Russia

* E-mail: ms.chuhaeva@mail.ru

² Kursk State Medical University, Kursk 305041 Russia

Received 7.07.2025; revised 13.10.2025; accepted 11.12.2025

Polyamide membranes modified with boron nitride nanoparticles were studied for silver nanoparticle filtration. Atomic force microscopy revealed the formation of ordered nanolayers (par-

ticle size ~ 20 nm, roughness 24 nm). Raman spectroscopy confirmed the formation of chemical bonds while preserving the polyamide structure. The modified samples exhibited high permeability (97–98 %), surpassing unmodified ones by 35 %, which is consistent with molecular dynamics simulation data. The obtained results demonstrate the potential of using modified polyamide membranes for efficient silver nanoparticle filtration.

Keywords: boron nitride; polyamide fabric; Langmuir films; magnetron films; membranes; nanoparticle filtration.

REFERENCES

1. Yadav K. K. et al., *Mater. Today Chem.* **40**, 102226 (2024).
2. Seah M. Q. et al., *J. Environ. Chem. Eng.* 112628 (2024).
3. Molaei M. J. et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** (12), 5165–5187 (2021).
4. Bragaglia M. et al., *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **36** (7), 2862–2882 (2023).
5. Xu Q. et al., *Mater. Adv.* **4** (6), 1490–1501 (2023).
6. Coogan Á. et al., *J. Mater. Chem. A* **11** (23), 12266–12281 (2023).
7. Vatanpour V. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **63** (12), 5237–5248 (2024).
8. Zheng X. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** (23), 28606–28617 (2023).
9. Lu Z. et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **7** (15), 17958–17966 (2024).
10. Randhawa K. S. et al., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **33** (2), 625–635 (2023).
11. Lin Y. et al., *J. Phys. Chem. C* **114** (41), 17434–17439 (2010).
12. Bhattacharya A. et al., *Phys. Rev. B* **85** (3), 035415 (2012).
13. Zhao D. et al., *Sci. Rep.* **14** (1), 10619 (2024).
14. Salazar-Beltrán D. et al., *Polym. Test.* **68**, 87–94 (2018).
15. Zulfajri M. et al., *Adv. Colloid Interface Sci.* 103115 (2024).
16. Xu J. et al., *eScience* 100312 (2024).

Об авторах

Локтионова Инна Владимировна, к.ф.-м.н., доцент, Юго-Западный государственный университет (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: ms.chuhaeva@mail.ru ORCID: 0009-0005-7272-2939, SPIN-код: 9474-8070, AuthorID: 738514

Абакумов Павел Владимирович, к.ф.-м.н., доцент, Курский государственный медицинский университет (305041, Россия, г. Курск, ул. К. Маркса, д. 3). E-mail: abakumovpavel18@gmail.com ORCID: 0009-0009-1055-4019, SPIN-код: 7660-5667, AuthorID: 677269

Кузьменко Александр Павлович, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, Юго-Западный государственный университет (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: ark3527@mail.ru ORCID: 0000-0001-7089-0692, SPIN-код: 2312-6978, AuthorID: 41744

Колпаков Артем Игоревич, аспирант, Юго-Западный государственный университет (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: artem.kolpakov.96@mail.ru ORCID: 0009-0004-8571-8544, SPIN-код: 8221-5955, AuthorID: 1243978

Мамонтов Владимир Александрович, аспирант, Юго-Западный государственный университет (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: vladimir-mamontov2013@yandex.ru ORCID: 0000-0003-0592-3851, SPIN-код: 1627-8010, AuthorID: 1118347

Новиков Евгений Александрович, к.ф.-м.н., старший преподаватель, Юго-Западный государственный университет (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: novikov.2403@mail.ru ORCID: 0000-0002-8824-1540, SPIN-код: 7321-5660, AuthorID: 1040884

Петрова Людмила Павловна, к.ф.-м.н., доцент, Юго-Западный государственный университет (305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94). E-mail: galarina55555@mail.ru ORCID: 0009-0007-8883-5983, SPIN-код: 7656-4073, AuthorID: 651895