

А. В. ЖМУРОВА¹, Л. Е. ЗЕЛЕНКОВ^{2,3}, А. И. ИЛЛАРИОНОВ⁴, Р. Ю. ШЕНДРИК⁵,
А. Н. САПОЖНИКОВ⁵, И. В. КЛИМЕНКОВ⁶, Б. Г. СУХОВ^{2,3}, Б. А. ТРОФИМОВ²

¹ Иркутский государственный университет путей сообщения,
664074, Иркутск, ул. Чернышевского, 15, Россия, 2zhannazh2@gmail.com

² Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
670033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, Россия, zelleo@irioch.irk.ru, boris_trofimov@irioch.irk.ru

³ Иркутский научный центр СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 134, Россия, sukhov@irioch.irk.ru

⁴ Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия, illarionov.an1952@mail.ru

⁵ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия, roshen@yandex.ru, sapozh@igc.irk.ru

⁶ Лимнологический институт СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия, iklimen@mail.ru

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА И СОПРЯЖЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Обсуждаются результаты исследования оптического поглощения наноконпозитов серебра на основе блок-сополимерной матрицы арабиногалактан-олигопиррола с различной длиной олигопиррольных ветвей (1, 3, 10 звеньев), чистого полипиррола, а также природного полисахарида арабиногалактана лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). Исследование оптического поглощения наноконпозитов серебра и привитого блок-сополимера арабиногалактан-олигопиррола показало наличие в спектрах трех полос поглощения, обусловленных присутствием концевых альдегидных групп арабиногалактана, а также продольной и поперечной компонентами плазмонного резонанса сферических и эллипсоидно-стержневых наночастиц серебра. В соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии в образце с соотношением звеньев арабиногалактан-олигопиррола 1:1 образовалось 73 % сферических наночастиц средним размером 21,3 нм и 27 % наночастиц эллипсоидно-стержневой формы со средней длиной 28,7 нм и средней шириной 20,9 нм. Установлено, что по мере увеличения длины олигопиррольных ветвей становятся более широкополосными и значительно менее заметными полосы поглощения при 294 нм, связанные с присутствием арабиногалактана и плазмонным резонансом наночастиц серебра сферической формы, наблюдаемым для образцов с соотношением звеньев арабиногалактан-олигопиррола 1:1 и 1:3 при 426 и 490 нм соответственно, а полоса поглощения, обусловленная продольной компонентой плазмонного резонанса эллипсоидно-стержневых наночастиц серебра и поляронами олигопиррольных ветвей матрицы-сополимера, претерпевает сдвиг в длинноволновую область (585, 754, 800 нм для наноконпозитов 1:1, 1:3, 1:10 соответственно). Показано также, что длинноволновый сдвиг максимума поглощения полипиррола, наблюдаемый при его хранении, обусловлен переходом полимера под воздействием кислорода воздуха в состояние, близкое к слабодопированному.

Ключевые слова: оптическое поглощение, наноконпозиты, наночастицы серебра, сополимерная матрица, арабиногалактан, сопряженные сополимеры.

A. V. ZHMUROVA¹, L. E. ZELENKOV^{2,3}, A. I. ILLARIONOV⁴, R. YU. SHANDRIK⁵,
A. N. SAPOZHNIKOV⁵, I. V. KLIMENKOV⁶, B. G. SUKHOV^{2,3}, AND B. A. TROFIMOV²

¹ Irkutsk State Transport University,
664074, Irkutsk, Chernyshevskogo str., 15, Russia, 2zhannazh2@gmail.com

² A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS,
664033, Irkutsk, Favorskogo str., 1, Russia, zelleo@irioch.irk.ru, boris_trofimov@irioch.irk.ru

³ Irkutsk Scientific Center SB RAS, 664033, Irkutsk, Lermontova str., 134, Russia, sukhov@irioch.irk.ru

⁴ Irkutsk National Research Technical University,
664074, Irkutsk, Lermontova str., 83, Russia, illarionov.an1952@mail.ru

⁵ A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
664033, Irkutsk, Favorskogo str., 1a, Russia, roshen@yandex.ru, sapozh@igc.irk.ru

⁶ Limnological Institute SB RAS,
664033, Irkutsk, Ulan-Batorskaya str., 3, Russia, iklimen@mail.ru

© 2016 Жмурова А. В., Зеленков Л. Е., Илларионов А. И., Шендрик Р. Ю.,
Сапожников А. Н., Клименков И. В., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А.

OPTICAL ABSORPTION OF SILVER NANOCOMPOSITES AND CONJUGATED COPOLYMERS BASED ON LARIX SIBIRICA ARABINOGALACTAN

The results of optical absorption study of silver nanocomposites on a basis of arabinogalactan-oligopyrrole block-copolymer matrix with different length of oligopyrrole branches (1, 3, 10 chains), pure polypyrrole and also arabinogalactan that is natural polysaccharide of Siberian larch wood are discussed. Optical absorption study of silver nanocomposites with arabinogalactan-oligopyrrole block-copolymer matrix showed the presence in spectra of three absorption bands that result from arabinogalactan end aldehyde groups, transversal and longitudinal components of 0D and 1D nanosilver plasmon absorption. According to transmittance electronic microscopy data, nanocomposite of nanosilver and block-copolymer grafted matrix with unit ratio arabinogalactan-oligopyrrole 1:1 has 73 % of 0D nanoparticles with 21,3 nm mean size and 27 % of 1D nanoparticles with 28,7 nm mean length and 20,9 nm mean width. It was found that width of the arabinogalactan absorption band at 294 nm and plasmon absorption of 0D nanosilver observed for samples with unit ratio arabinogalactan-oligopyrrole 1:1 and 1:3 at 426 and 490 nm respectively increase and become considerably less evident, and the absorption band due to longitudinal component of 1D nanosilver plasmon resonance and polarons of nanocomposite matrix oligopyrrole branches shifts to longer wavelengths with growing the length of oligopyrrole branches (585, 754, 800 nm for the nanocomposite of 1:1 and 1:3 and 1:10, respectively). It was also demonstrated that optical absorption maximum of polypyrrole has long-wavelength shift owing to this conducting polymer passes into weakly doped state under influence of environment air.

Keywords: optical absorption, nanocomposites, silver nanoparticles, copolymer matrix, arabinogalactan, conjugated copolymer.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование новых структур с перспективными свойствами на основе природных соединений продолжает развиваться нарастающими темпами. Природные соединения часто обладают важными практическими свойствами наряду с возможностью возобновления сырья, в связи с этим усиление, использование или преобразование таких свойств модификацией природных соединений позволяет получать новые доступные и полезные материалы и субстанции. Так, арабиногалактан — гемипеллоза древесины лиственницы сибирской — обладает комплексом уникальных биологически ценных свойств, что дает возможность использовать этот полисахарид в пищевой промышленности, медицине, косметологии и т. д., а также создавать на его основе нанокompозиты благородных металлов [1, 2]. Кроме того, арабиногалактан прекрасно растворяется в воде, что является технологически важным и выгодным качеством. Именно этим качеством не обладает полипиррол — наиболее известный и изученный представитель класса проводящих полимеров. Между тем полипиррол благодаря относительной простоте синтеза, невысокой стоимости мономеров и высокой электропроводности широко используются в электронике, оптоэлектронике, электротехнике, медицине и др. Синтез нанокompозитов серебра на базе сополимеров арабиногалактана и полипиррола перспективен в плане получения новых структур с комплексом востребованных свойств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали промышленный арабиногалактан лиственницы сибирской производства ООО «Химия древесины» (г. Иркутск). Полипиррол получали по известным методикам [3].

Синтез нанокompозита серебра на основе блок-сополимерной матрицы проводили по следующей методике: 1,062 г арабиногалактана растворяли в 9,58 мл ДМСО, к смеси при перемешивании приливали 1,257 мл N-винилтетрагидроиндола и 0,0083 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение 6 ч, затем смесь выливали в 60 мл ацетона. Осадок трижды центрифугировали с промыванием порцией по 20 мл ацетона, сушили под вакуумом в течение суток. Далее 0,15 г полученного модифицированного тетрагидроиндольными «якорными» звеньями арабиногалактана растворяли в 1,3 мл ДМСО, затем к смеси поочередно порциями по 0,306 мл добавляли 10%-й водный раствор нитрата серебра (2,14 мл) и по 0,005 мл пиррола (0,0345 мл). Смесь перемешивали в течение 4 ч, затем выливали в 60 мл ацетона. Осадок трижды центрифугировали с промыванием порцией по 20 мл ацетона и сушили под вакуумом в течение суток (содержание серебра 8,9–12,9 %).

Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer LAMBDA 950 (США) с использованием интегрирующей сферы (150 мм). Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Германия). Оценку размера и формы наночастиц серебра проводили на основе микрофотографий, полученных с использованием трансмиссионного электронного микроскопа LEO 906E (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 80 кВ и камеры MegaView II.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были измерены спектры оптического поглощения привитого блок-сополимера арабиногалактан-олигопиррола (АГ–ОП, с соотношением звеньев 1:10), его «составляющих» — арабиногалактана (АГ) и чистого полипиррола (ПП), а также наноконкомпозитов серебра с привитой блок-сополимерной матрицей АГ–ОП с различным соотношением звеньев АГ:ОП (1:1, 1:3, 1:10).

Спектр оптического поглощения порошка арабиногалактана был записан в диапазоне длин волн (λ) 200–800 нм (рис. 1, кривая 1). Как можно видеть, спектр содержит две полосы оптического поглощения при 225 и 282 нм. Известно, что поглощение в области 300 нм связано с запрещенным $n \rightarrow \pi^*$ переходом, а в области 200–220 нм — с разрешенным $n \rightarrow \sigma^*$ переходом концевых альдегидных групп [4], присутствующих в структуре данного полисахарида.

Эволюция спектра поглощения чистого ПП во времени показана на рис. 1 кривыми 2, 3 и 4. В литературе приводятся сведения по оптическому поглощению ПП в форме пленок, таблеток и наночастиц [5–12]. В соответствии с ними наличие максимума поглощения при 600 нм чистого полипиррола можно объяснить присутствием поляронов и биполяронов в цепях ПП, который под воздействием воздуха окружающей среды перешел в состояние, близкое к слабодопированному. Прогрессирующее окисление ПП приводит к сдвигу максимума поглощения с 600 на 652 нм и далее в длинноволновую область (см. рис. 1, кривые 2–4). Исходя из данных спектра поглощения привитого блок-сополимера АГ–ОП с соотношением звеньев 1:10 (см. рис. 1, кривая 5), можно предположить, что наличие в сополимере ветвей длиной 10 звеньев оказывается достаточным для формирования поляронов, о чем, вероятно, свидетельствует длинноволновый максимум поглощения при длинах волн более 800 нм.

Морфология наноконкомпозита серебра АГ–ОП и средний размер наночастиц оценивали на основе данных рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. В соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии наноконкомпозит содержит 73 % наночастиц сферической (0D) формы со средним размером 21,3 нм и 27 % эллипсоидно-стержневой (1D) формы с характеристиками: средняя длина 28,7 нм и средняя ширина 20,9 нм. Эти данные неплохо коррелируют с данными рентгенофазового анализа (средний размер наночастиц серебра составил 17 нм). Наличие в наноконкомпозите 0D- и 1D-наночастиц подтверждается также полосами поглощения при 426 и 585 нм в его спектре, обусловленными, по-видимому, поперечной и продольной компонентами плазмонного резонанса наносеребра. В то же время максимум поглощения при 585 нм может быть вызван поляронами в олигопиррольных ветвях сополимерной матрицы.

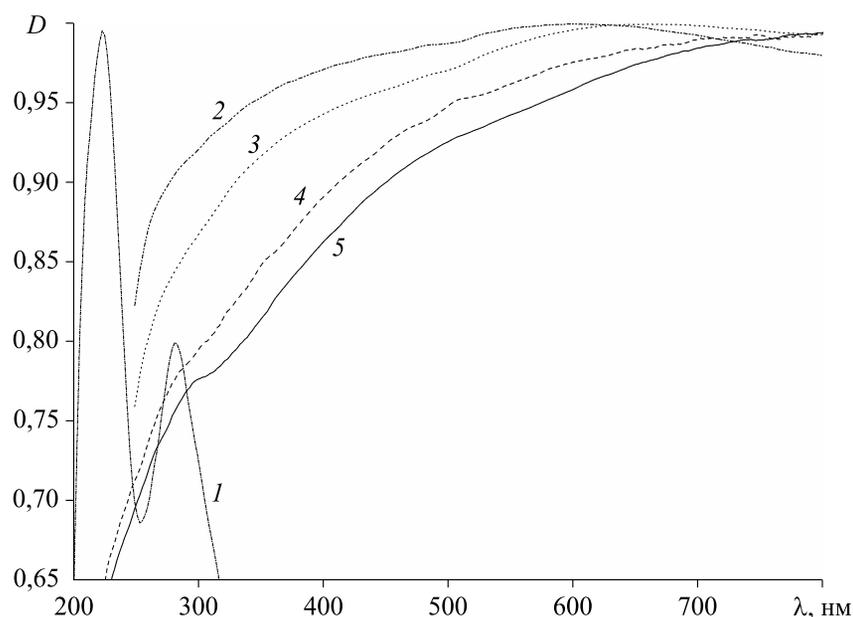


Рис. 1. Нормализованные спектры оптического поглощения (D):

1 — арабиногалактана; 2–4 — чистого полипиррола (первое измерение, измерение две недели спустя и измерение год спустя соответственно); 5 — привитого блок-сополимера арабиногалактан-олигопиррола 1:10.

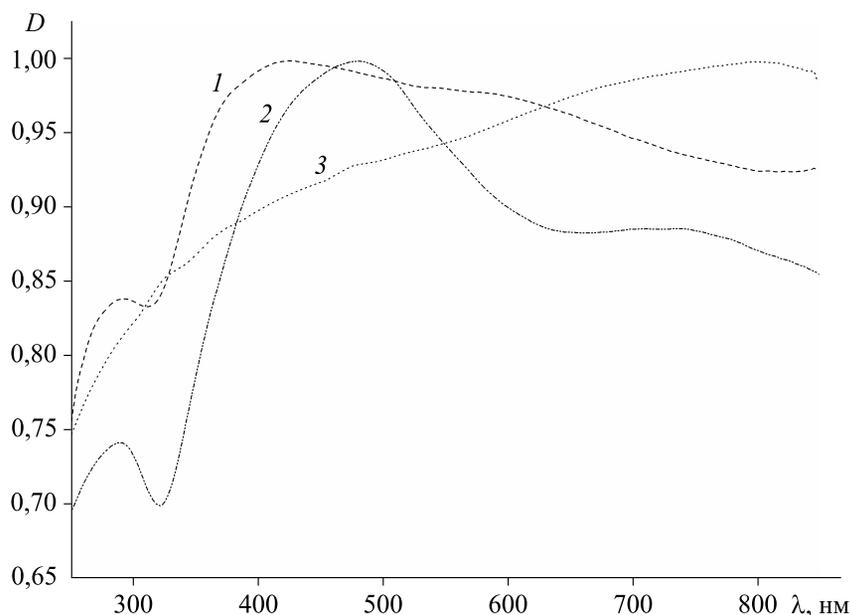


Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения (D) наноконкомпозитов серебра и привитого блок-сополимера арабиногалактан-полипиррола с различным соотношением звеньев 1:1 (кривая 1), 1:3 (кривая 2), 1:10 (кривая 3).

На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения наноконкомпозитов серебра и привитого блок-сополимера АГ–ОП. Исходя из этих данных, можно заметить, что при увеличении числа звеньев олигопиррола с 1 до 3 в соотношении АГ:ОП наблюдаются сдвиги в сторону больших длин волн плазмонного поглощения наносеребра (с 426 на 490 нм), что, вероятно, объясняется образованием наночастиц большего размера, а также сдвигом длинноволновой полосы поглощения (с 585 на 754 нм) из-за увеличения доли полипиррола. Отметим также, что полоса поглощения при 294 нм, связанная с наличием звеньев АГ в матрице наноконкомпозита [13], «размывается» в образце с соотношением 1:10, плазмонное поглощение серебра становится в значительной степени широкополосным и менее выраженным, а длинноволновый максимум поглощения наблюдается уже при 800 нм, что можно связать с дальнейшим окислением олигопиррольных ветвей матрицы-сополимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано оптическое поглощение порошков природного полисахарида АГ и синтезированного ПП, привитого блок-сополимера АГ–ОП, наноконкомпозитов серебра на основе привитой блок-сополимерной матрицы АГ–ОП с длиной олигопиррольных ветвей 1, 3, 10 звеньев. Наблюдение эволюции спектра поглощения полипиррола в течение года показало прогрессирующее смещение длинноволнового максимума поглощения с 600 на 652 нм и далее, вызванное переходом полипиррола под воздействием воздуха окружающей среды в состояние, близкое к слабодопированному. Кривая спектра оптического поглощения привитого блок-сополимера с длиной олигопиррольных ветвей 10 звеньев близка по форме к кривой спектра полипиррола. Это дает возможность предположить, что наличие в сополимере ветвей олигопиррола длиной 10 звеньев оказывается достаточным для формирования полиаренов. Данные просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показали наличие в наноконкомпозите на основе привитого блок-сополимера АГ–ОП наночастиц серебра сферической и эллипсоидно-сферической формы. Это также подтверждается присутствием в спектре оптического поглощения наноконкомпозита полос при 426 и 585 нм, связанных с поперечной и продольной компонентами плазмонного резонанса наносеребра. Увеличение длины олигопиррольных ветвей приводит к длинноволновым сдвигам обеих полос поглощения (490 и 754 нм).

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы ИИЦ СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей» с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования, ЦКП «Ультрамикроанализ» и ЦКП «Изотопно-геохимических исследований».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Г. П., Грищенко Л. А., Фадеева Т. В., Сухов Б. Г. и др. Особенности формирования нанобиокомпозигов серебра и золота с антимикробной активностью // Нанотехника. — 2010. — № 23. — С. 34–41.
2. Sukhov B. G., Aleksandrova G. P., Grishchenko L. A., Feoktistova L. P. et al. Nanobiocomposites of noble metals on arabinogalactan basis: synthesis and structure // Journ. Structural Chem. — 2007. — Vol. 48, N 5. — P. 922–927.
3. Верницкая Т. В., Ефимов О. Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // Успехи химии. — 1997. — Т. 6, № 5. — С. 489–505.
4. Гаврилов М. З., Ермоленко И. Н. Исследование электронных спектров диальдегидцеллюлозы // Высокомолекуляр. соединения. — 1967. — Т. А (IX), № 8. — С. 1688–1692.
5. Abdi M. M., Mahmud H. N. M. E., Abdollah L. Ch., Kassim A. et al. Optical band gap and conductivity measurements of polypyrrole-chitosan composite thin films // Chinese Journ. Polymer Science. — 2012. — Vol. 30, N 1. — P. 93–100.
6. Chougule M. A., Pawar S. G., Godse P. R., Mulik R. N. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films // Soft Nanosci. Lett. — 2011. — N 1. — P. 6–10.
7. Munusamy S., Giribabu K., Manigian R., Muthamizh S. et al. Characterization and electrochemical property of polypyrrole nanoparticles // Chem. Sci. Trans. — 2013. — Vol. 2, N S1. — P. S71–S74.
8. Mikoliūnaitė L., Kubiliūtė R., Popov A., Voronovič J. et al. Development of gold nanoparticle-polypyrrole nanocomposites // Chemija. — 2014. — Vol. 25, N 2. — P. 63–69.
9. Li Y. Conducting polymers // Y. Li (ed.). Organic Optoelectronic Materials, Lecture Notes in Chemistry 91. — London: Springer, 2015. — P. 23–50.
10. Galar P., Dzurnak B., Maly P., Čermák J. et al. Chemical changes and photoluminescence properties of UV Modified polypyrrole // Intern. Journ. Electrochem. Sci. — 2013. — N 8. — P. 57–70.
11. Thombare J. V., Rath M. C., Han S. H., Fulari V. J. Synthesis of hydrophilic polypyrrole thin films by SILAR method // Material Physics and Mechanics. — 2013. — N 16. — P. 118–125.
12. Huyen D. N., Tung N. T., Vinh T. D., Thien N. D. Synergistic effects in the gas sensitivity of polypyrrole / single wall carbon nanotube composites // Sensors. — 2012. — N 12. — P. 7965–7974.
13. Жмурова А. В., Зеленков Л. Е., Перетягко И. Г. и др. Оптическое поглощение наночастиц серебра, распределенных в привитом сополимере полипиррол-арабиногалактан // XV Междунар. молодежная конф. по люминесценции и лазерной физике: Тез. лекций и докл. Аршан, 18–24 июля 2016. — Иркутск, 2016. — С. 73.

Поступила в редакцию 27 октября 2016 г.