

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, А. С. Озерин\*, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия

\*e-mail: asozerin@vstu.ru

Поступило в Редакцию 10 декабря 2019 г.

После доработки 10 декабря 2019 г.

Принято к печати 5 января 2020 г.

Методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования изучены закономерности взаимодействия полиакриловой кислоты с ионами меди, кобальта и никеля в водных растворах. В водных растворах при pH ~3 полиакриловая кислота не образует комплексов с ионами кобальта и никеля. С ионами меди комплекс образуется, однако равновесие комплексообразования смещено в сторону образования аквакомплексов меди. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что полученные в присутствии полиакриловой кислоты частицы металлов распределяются по размерам в относительно широком интервале.

**Ключевые слова:** комплексы полимер–металл, ионы меди, никеля и кобальта, полиакриловая кислота, наночастицы

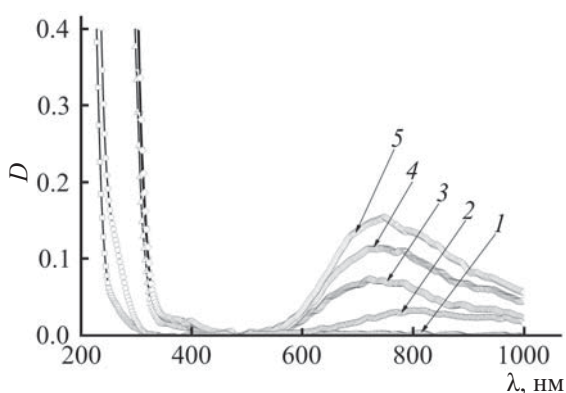
**DOI:** 10.31857/S0044460X20050182

Композитные материалы на основе макромолекул полимеров и наноразмерных частиц металлов (медь, никель, кобальт) находят широкое применение в качестве токопроводящих чернил [1], материалов с диэлектрическими и магнитными свойствами [2, 3], в катализе [4]. Получение наноразмерных частиц металлов в присутствии макромолекул полимеров реализуется в виде так называемого псевдоматричного синтеза, суть которого состоит в узнавании макромолекулой растущей частицы, достигающей определенного размера, и последующей адсорбции макромолекулы на поверхности частицы с образованием экрана, препятствующего дальнейшему увеличению размера частицы [5]. В разбавленных растворах полимеров для получения частиц с наименьшим размером и узким распределением по размерам необходимо использовать в качестве прекурсоров комплексы ионов металлов с макромолекулами полимеров. В этом случае частицы твердой фазы образуются преимущественно внутри макромолекулярных

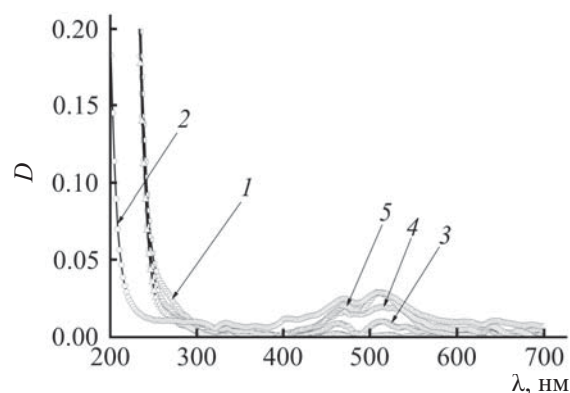
клубков полимера (нанореакторах), а не равномерно во всем объеме раствора [6].

При изучении закономерностей комплексообразования ионов меди, никеля, кобальта с полиэтиленимином установлено [7, 8], что ионы металлов образуют комплексы только с непротонированными функциональными группами полиэтиленимины, что возможно только в щелочной среде. В щелочных водных растворах указанные ионы металлов превращаются в нерастворимые гидроксиды. В связи с этим приходилось использовать низкие концентрации солей металлов, что значительно ограничивает применение полимер-коллоидных комплексов на основе металлических частиц и полимера.

Другой полиэлектролит, способный образовывать комплексы с ионами металлов, которые имеют незаполненную *d*-орбиталь, – полиакриловая кислота [9], водные растворы которой характеризуются низким значением pH. Методами потенциометри-



**Рис. 1.** Спектры поглощения водных растворов полиакриловой кислоты (1),  $\text{CuSO}_4$  (2) и смеси водных растворов с мольными соотношениями полиакриловая кислота: $\text{CuSO}_4 = 5.0$  (3), 2.5 (4), 1.0 (5).



**Рис. 2.** Спектры поглощения водных растворов полиакриловой кислоты (1),  $\text{CoSO}_4$  (2) и смеси водных растворов с мольными соотношениями полиакриловой кислота: $\text{CoSO}_4 = 5.0$  (3), 2.5 (4), 1.0 (5).

ческого и спектрофотометрического титрования нами изучены закономерности образования комплексов макромолекул полиакриловой кислоты с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  с целью использования их в качестве прекурсоров при получении наноразмерных металлических частиц.

На кривых потенциометрического титрования полиакриловой кислоты (исходный  $\text{pH} = 2.98$ ) водными растворами  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$  скачков не наблюдается, как и не наблюдается изменения окраски растворов, что может свидетельствовать об отсутствии образования комплексов макромолекул полиакриловой кислоты с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Результаты спектрофотометрического титрования водного раствора полиакриловой кислоты растворами солей металлов представлены на рис. 1–3. Спектр поглощения раствора  $\text{CuSO}_4$  (рис. 1, 2) имеет максимум при длине волны  $\lambda = 800$  нм. В спектре раствора полиакриловой кислоты (рис. 1, 1) максимумов в диапазоне длин волн 200–1000 нм не наблюдается. В спектре смеси водных растворов полиакриловой кислоты и  $\text{CuSO}_4$  наблюдается гипсохромный сдвиг максимума ( $\lambda = 740$  нм), что может являться следствием образования комплексов. Определить предельный состав комплекса полиакриловая кислота– $\text{Cu}^{2+}$  не удалось.

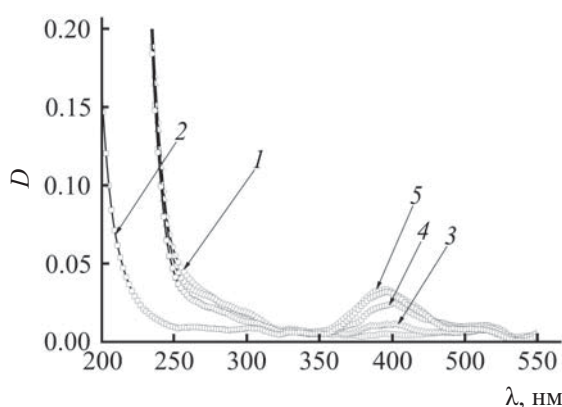
Оптическая плотность смесей растворов полиакриловой кислоты и  $\text{CuSO}_4$  в точке максимума увеличивается пропорционально концентрации сульфата меди. Это может быть связано с тем, что

в кислой среде ( $\text{pH} \sim 3$ ) лишь малая доля ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (менее 10 %) связана в комплекс с карбоксильными группами полиакриловой кислоты, а основная их часть находится в виде аквакомплексов [10].

Спектр поглощения раствора  $\text{CoSO}_4$  (рис. 2, 2) характеризуется двумя максимумами,  $\lambda 470$  и 512 нм, а спектр раствора  $\text{NiSO}_4$  – максимумом при  $\lambda = 400$  нм (рис. 3, 2). При добавлении к водному раствору полиакриловой кислоты растворов  $\text{CoSO}_4$  (рис. 2, 3–5) и  $\text{NiSO}_4$  (рис. 3, 3–5) в спектрах не наблюдается сдвига максимумов, а оптическая плотность смесей увеличивается пропорционально концентрации солей металлов. Следовательно, образования комплексов ионов металлов с функциональными группами полиакриловой кислоты не происходит.

О возможности использования полиакриловой кислоты для синтеза частиц металлов путем химического восстановления их ионов в нанореакторах можно судить не только по закономерностям комплексообразования полиакриловая кислота– $\text{Me}^{2+}$ , но и по анализу кривых распределения образующихся частиц по размеру.

Синтез частиц меди, кобальта и никеля в присутствии полиакриловой кислоты проводили при избытке полимера с целью создания условий, максимально способствующих получению частиц внутри макромолекулярных клубков (нанореакторах), а не во всем объеме раствора. На рис. 4 представлены диаграммы распределения частиц по размерам. Диаграммы распределения по разме-



**Рис. 3.** Спектры поглощения водных растворов полиакриловой кислоты (1),  $\text{NiSO}_4$  (2) и смеси водных растворов с мольными соотношениями полиакриловая кислота: $\text{NiSO}_4$  = 5.0 (3), 2.5 (4), 1.0 (5).

рам для частиц кобальта и никеля характеризуются широким интервалом: 3.6–19.3 нм для кобальта и 2.1–13.5 нм для никеля. При этом и для кобальта, и для никеля доли частиц разных размерных фракций не сильно различаются. Следовательно, образование частиц кобальта и никеля происходит не в нанореакторах, а во всем объеме раствора.

Диаграмма распределения частиц меди по размерам (рис. 4а) также характеризуется широким диапазоном (от 3.8 до 19.0 нм). Однако в отличие от кобальта и никеля у меди доля фракции небольших частиц с размером 3.8 нм составляет около 50%. Это может быть связано с тем, что образование частиц меди происходит одновременно двумя способами. Малая часть ионов меди, связанных с макромолекулой полиакриловой кислоты в комплекс, восстанавливается с образованием частиц малых размеров (3.8 нм) внутри макромолекуляр-

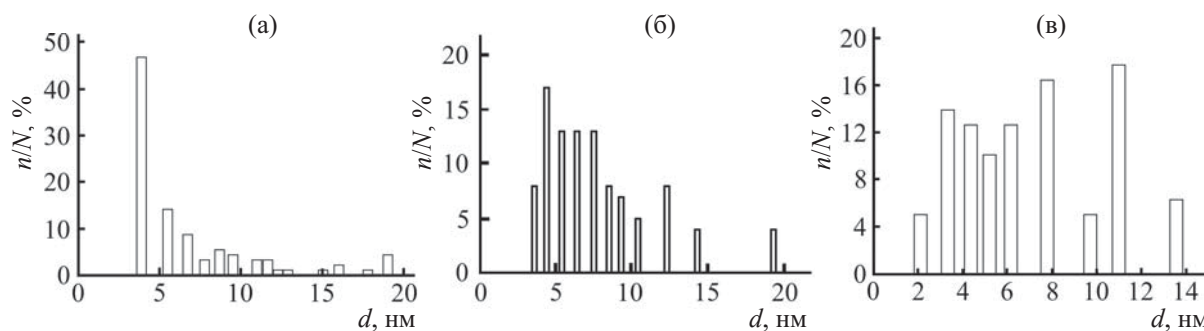
ных клубков (нанореакторах). Основная доля ионов меди, не связанная в комплекс с полиакриловой кислотой, восстанавливается во всем объеме раствора, образуя более крупные частицы. Это предположение подтверждается тем, что массовая доля частиц с размером 3.8 нм составляет менее 0.2 мас%.

Таким образом, полиакриловая кислота в кислой среде не образует комплексов с ионами кобальта и никеля, с ионами меди комплекс образуется, но доля ионов меди, связанных в комплекс, очень мала. Следовательно, полиакриловая кислота не может быть использована в качестве стабилизатора для получения наноразмерных частиц кобальта, никеля и меди с узким распределением их по размерам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 25 мас%-ный водный раствор полиакриловой кислоты ( $M$  250000, Aldrich Chemical Co.), сульфат меди пентагидрат, сульфат кобальта гептагидрат, сульфат никеля гептагидрат (99%, Aldrich Chemical Co.), боргидрид натрия (99%, Aldrich Chemical Co.). В качестве растворителя для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

**Потенциометрическое титрование.** К 50 мл водного раствора полиакриловой кислоты ( $c = 0.01$  моль/л) прибавляли по 0.5 мл водного раствора соответствующей соли металла при интенсивном перемешивании. Концентрации растворов солей всех трех металлов составляли 0.1 моль/л. ЭДС измеряли после каждого добавления порции титранта с использованием вольтметра V7-40/4. В качестве электрода сравнения использовали хлор-



**Рис. 4.** Диаграмма распределения по размерам частиц меди (а), кобальта (б) и никеля (в), полученных в присутствии полиакриловой кислоты.

серебряный электрод ЭСр-10103, а в качестве индикаторных электродов – проволоку из меди марки ММ (ГОСТ 859-2014), кобальта марки К1Ау (ГОСТ 123-98) и никеля марки Н1у (ГОСТ 849-97).

**Спектрофотометрическое титрование.** К 50 мл водного раствора полиакриловой кислоты ( $c = 0.01$  моль/л) прибавляли по 0.5 мл водного раствора соответствующей соли металла при интенсивном перемешивании. Концентрация растворов солей всех трех металлов составляла 0.05 моль/л. После каждого добавления порции титранта отбирали аликвоту 4.5 мл для снятия спектров поглощения в интервале длин волн от 200 до 1000 нм с шагом 2 нм. После снятия спектра раствор аликвоты возвращали в стакан для титрования. Спектры снимали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

**Синтез частиц металлов в присутствии полиакриловой кислоты.** Восстановление катионов металлов в присутствии полиакриловой кислоты проводили при комнатной температуре. В 2.5 мл свежеприготовленного 0.1 М раствора боргидрида натрия при интенсивном перемешивании вносили 25 мл раствора, содержащего 0.01 моль/л полиакриловой кислоты и 0.005 моль/л соли соответствующего металла. Перемешивание продолжали до прекращения выделения водорода.

Измерение размеров синтезированных частиц проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA (CarlZeiss, Германия) с разрешающей способностью 0.2–0.3 нм при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы синтезировали непосредственно перед измерением. Каплю исследуемого раствора помещали на подложку из формвара и сушили при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц и построения диаграмм распределения частиц по размерам использовали программный комплекс ImageJ [11], обрабатывая выборку из 500–600 частиц.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 18-03-00594.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qi T., Wang X., Yang J., Xiao F.* // J. Mat. Sci. 2019. Vol. 30. P. 12669. doi 10.1007/s10854-019-01630-4
2. *Abdurakhmanov U., Boitmuratov F. T., Mukhamedov G.I., Fionov A. S., Yurkov G. Yu.* // J. Com. Tech. Electr. 2010. Vol. 55. P. 221. doi 10.1134/S1064226910020154
3. *Suwanwatana W., Yarlagadda S., Gillespie J.W., Jr.* // J. Mat. Sci. 2003. Vol. 38. P. 565. doi 10.1023/A:1021854026668
4. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лермонтов А.С., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 718; *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lermontov A.S., Lunin V.V.* // Kinetics and Catalysis. 2003. Vol. 44. P. 657. doi 10.1023/A:1026146123264
5. *Панисов И.М.* // Высокомолекул. соед. (А). 1997. Т. 39. № 3. С. 562; *Papisov I.M.* // Polymer Sci. (B). 1997. Vol. 39. P. 122.
6. *Кротикова О.А., Озерин А.С., Радченко Ф.С., Новаков И.А.* // Высокомолекул. соед. (А). 2017. Т. 59. № 3. С. 215; *Krotikova O.A., Ozerin A.S., Radchenko F.S., Novakov I.A.* // Polym. Sci. (A). 2017. Vol. 59. P. 288. doi 10.1134/S0965545X17030105
7. *Устьякина Д.Р., Чевтаев А.С., Табунщиков А.И., Озерин А.С., Радченко Ф.С., Новаков И.А.* // Высокомолекул. соед. (Б). 2019. Т. 61. № 3. С. 179. *Ustaykina D.R., Chevtaev A.S., Tabunschikov A.I., Ozerin A.S., Radchenko Ph.S., Novakov I.A.* // Polym. Sci. (B). 2019. Vol. 61. P. 261. doi 10.1134/S1560090419030151
8. *Новаков И.А., Радченко Ф.С., Озерин А.С., Чевтаев А.С., Табунщиков А.И., Устьякина Д.Р.* // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2019. № 5 (228). С. 74.
9. *Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г.* // Вестн. Московск. унив. Сер. 2 Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308.
10. *Zein A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Danelyan G.V., Dyo V.V., Plamper F.A., Mullerd A.H.E. Pergushov D.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 11490. doi 10.1039/C5CP00269A
11. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // Nature Methods. 2012. Vol. 9. P. 671. doi 10.1038/nmeth.2089

## Interaction of Polyacrylic Acid with Copper, Cobalt, and Nickel Ions in Aqueous Solutions

A. S. Chevtaev, A. I. Tabunshchikov, A. S. Ozerin\*, F. S. Radchenko, and I. A. Novakov

*Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400005 Russia*

*\*e-mail: asozerin@vstu.ru*

Received December 10, 2019; revised December 10, 2019; accepted January 5, 2020

Regularity of the interaction of polyacrylic acid with copper, cobalt and nickel ions was studied by potentiometric and spectrophotometric analysis in aqueous solutions. It was shown that polyacrylic acid in aqueous solutions at  $\text{pH} \approx 3$  does not form complexes with cobalt and nickel ions. A complex is formed with copper ions, however, the equilibrium of the complexing reaction is strongly biased towards copper aquacomplexes. The sizes of metal particles were determined using transmission electron microscopy. The size distribution of metal particles synthesized in the presence of polyacrylic acid is characterized by a wide distribution.

**Keywords:** polymer-metal complexes, copper, nickel and cobalt ions, polyacrylic acid, nanoparticles