

УДК 541.64

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-61-65

*Д. М. Вишнинецкая<sup>1</sup>, А. С. Соколова<sup>1</sup>, А. С. Озерин<sup>1</sup>  
А. Е. Михайлюк<sup>2</sup>, Ф. С. Радченко<sup>1</sup>, И. А. Новаков<sup>1</sup>*

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: radchenko@vstu.ru

Методами спектрофотометрического и кондуктометрического анализа, исследованы смеси растворов натриевой соли полистиролсульфокислоты и сульфата кобальта. Показано, что макромолекулы полистиролсульфокислоты не образуют комплексов с ионами кобальта как в кислой (pH = 2), так и в щелочной (pH = 9) среде.

**Ключевые слова:** полистиролсульфокислота, ионы кобальта, комплексы.

В настоящее время наноразмерные частицы металлического кобальта, а также композитные материалы на их основе находят широкое применение в качестве катализаторов, магнитных материалов для магнитно-резонансной томографии и др. [1–7]. Наиболее распространенным способом получения наноразмерных металлических частиц является псевдоматричный синтез, суть которого заключается в том, что рост частиц происходит в растворе, содержащем макромолекулы полимеров, способных адсорбироваться на поверхности частиц новой фазы.

Макромолекула, адсорбируясь на поверхности частицы, образует полимерный экран, который полностью закрывает поверхность частицы, препятствуя дальнейшему ее росту. Однако необратимая адсорбция макромолекулы на поверхности частицы возможна только при условии, когда суммарная энергия взаимодействия звеньев макромолекулы с поверхностью частицы становится больше энергии теплового движения молекул (кТ), что, в свою очередь, определяется площадью поверхности частицы и, следовательно, ее размером.

Кроме этого, важным параметром для применения наноразмерных металлических частиц является их полидисперсность. В условиях псевдоматричного синтеза достижение частицами размера, позволяющего необратимо адсорбировать на них макромолекулы, не является единственным условием образования устойчивого полимерного экрана. Для этого необходимо выполнить еще одно условие, а именно – обеспечить встречу растущей частицы и макромолекулы. Если встреча состоится рано (когда поверхность частицы мала для необратимой адсорбции

макромолекулы) необратимого взаимодействия не произойдет, а в случае, когда встреча состоится поздно, мы получим частицу с размером больше термодинамически-минимально возможного.

Следовательно, для получения наноразмерных металлических частиц с термодинамически-минимально возможным размером и узким распределением частиц по размерам необходимо, чтобы растущая частица и макромолекула находились в постоянном контакте. Это условие можно выполнить в случае синтеза металлической частицы внутри полимерного клубка (нанореакторе), образованного макромолекулой в растворе. В свою очередь, это можно реализовать при условии, что хотя бы один из компонентов будущей твердой фазы должен образовывать комплексы с функциональными группами макромолекулы, и концентрация этого компонента должна быть такой, чтобы практически весь этот компонент находился внутри макромолекулярных клубков, а не во всем объеме раствора. В работах [8–10] авторами было показано, что в качестве таких полимеров подходят слабые полиэлектролиты, например полиакриловая кислота или полиэтиленимин. Однако возможность образования комплексов ионов металлов с этими полимерами определяется величиной pH-среды. В кислых средах эти полимеры не образуют комплексы с ионами металлов. В щелочных средах комплексообразование ионов металлов с указанными полимерами осложняется тем, что подавляющее количество металлов в щелочных водных растворах образуют нерастворимые или труднорастворимые гидрок-

сиды. Таким образом, вместо металлических частиц зачастую образуются частицы гидроксидов металлов.

Поэтому поиск полимерного стабилизатора, способного образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов как в щелочной, так и в кислой среде, является актуальной задачей. В качестве такого стабилизатора авторами предложено использовать натриевую соль полистиролсульфоокислоты. Данная поликислота является сильным полиэлектролитом, и ее степень диссоциации не зависит от pH-среды, поэтому ее функциональные группы могут образовывать комплексы с ионами кобальта в широком интервале pH.

Целью данной работы является изучение закономерностей взаимодействия натриевой соли полистиролсульфоокислоты с ионами кобальта в водных растворах.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали натриевую соль полистиролсульфоокислоты (ПССК-Na) молекулярной массы 500000 (*Sigma-AldrichChemical Co*), сульфат кобальта гептагидрат ( $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), (99 % *Sigma-AldrichChemical Co*), 20 % масс раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ОАО «ВЕКТОН» Россия), 5н раствор гидроксида натрия NaOH (ОАО «ВЕКТОН» Россия).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Для кондуктометрического титрования были приготовлены водные растворы ПССК-Na и  $\text{CoSO}_4$  с концентрациями 0,01 осново-моль/л и 0,05 моль/л соответственно, которые доводили растворами NaOH или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по каплям при интенсивном перемешивании до pH = 9 и pH = 2. Измерение pH проводили при помощи pH-метра

pH-300 со стеклянным комбинированным электродом HI131 (*HANNA Instruments*, Япония).

Кондуктометрическое титрование водного раствора ПССК-Na концентрацией 0,01 осново-моль/л объемом 50 мл проводили прибавлением по 0,5 мл водного раствора сульфата кобальта концентрацией 0,05 моль/л при постоянном интенсивном перемешивании. Значения электропроводности измеряли после каждого добавления порции титранта с использованием кондуктометра *inoLabCond 7110 (Xylem Analytics GmbH&Co.KG, WTW)*.

Спектрофотометрическое титрование водного раствора ПССК-Na концентрацией 0,01 осново-моль/л объемом 50 мл проводили прибавлением по 0,5 мл водного раствора соли кобальта при постоянном интенсивном перемешивании. Концентрация раствора соли кобальта для титрования была равной 0,05 моль/л. После каждого добавления порции титранта, отбирали аликвоту 4,5 мл для снятия спектров поглощения в интервале длин волн от 200 нм до 800 нм с шагом 1,0 нм. После снятия спектра раствор аликвоты возвращали в стакан для титрования. Снятие спектров поглощения проводили с помощью УФ-Видспектрофотометра (*Agilent Technologies*, Малайзия) и кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1,0 см.

#### Обсуждение результатов

Кондуктометрическое титрование водных растворов ПССК-Na с pH = 2 и pH = 9 и чистой дистиллированной воды растворами  $\text{CoSO}_4$  с аналогичными pH (рис. 1) показало равномерное возрастание удельной электропроводности с ростом концентрации сульфата кобальта. При этом наклон всех трех кривых кондуктометрического титрования одинаков.

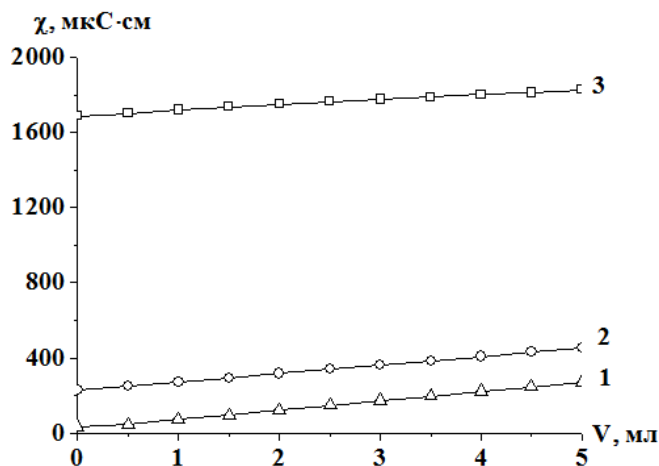


Рис. 1. Кондуктометрическое титрование водных растворов ПССК-Na с pH = 2 (1), с pH = 9 - (2) и чистой дистиллированной воды - (3) растворами  $\text{CoSO}_4$

Такой вид кривых удельной электропроводности свидетельствует о том, что концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$  в растворе увеличивается прямопропорционально количеству добавленного раствора сульфата кобальта. Следовательно, комплексов ионов  $\text{Co}^{2+}$  с функциональными группами ПССК не образуется.

Методом спектрофотометрического анализа были исследованы смеси ПССК-Na с сульфатом кобальта при разном мольном соотношении реагентов ( $Z = \text{ПССК-Na}/\text{CoSO}_4$ ) в кислой (рис. 2) и щелочной (рис. 3) средах.

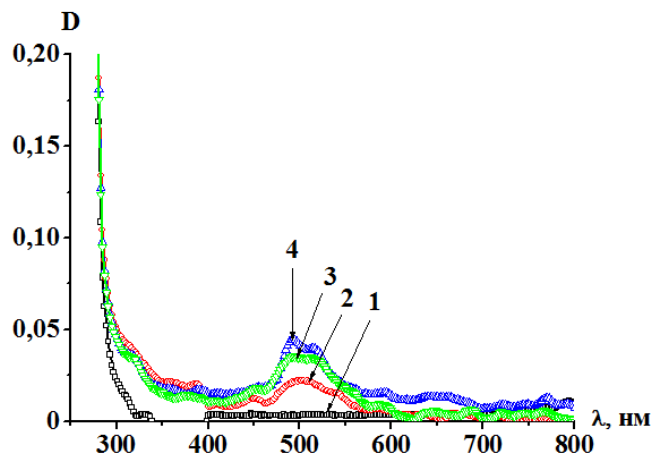


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов при pH = 2: ПССК-Na (1); смеси ПССК-Na и сульфата кобальта с мольными соотношениями  $Z = 0,1$  (2);  $Z = 0,5$  (3) и  $Z = 1,0$  (4)

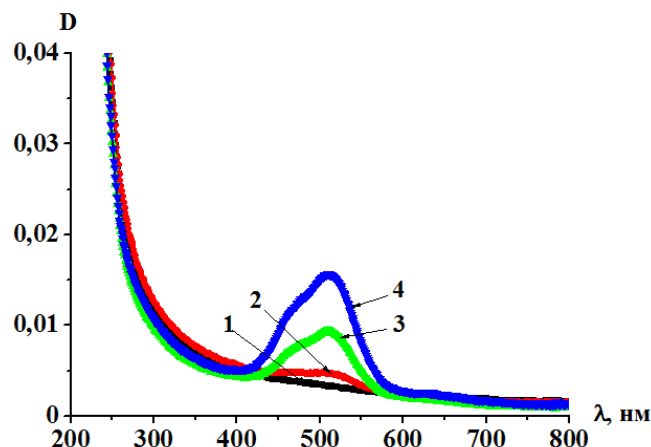


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов при pH = 9: ПССК-Na (1); смеси ПССК-Na и сульфата кобальта с мольными соотношениями  $Z = 0,1$  (2);  $Z = 0,5$  (3) и  $Z = 1,0$  (4)

Спектры поглощения раствора ПССК-Na как в кислой, так и в щелочной средах характеризуются отсутствием максимумов в интервале длин волн 200–800 нм (рис. 2, 3 кривая 1). Добавление к раствору ПССК-Na раствора  $\text{CoSO}_4$  в кислой среде приводит к появлению максимума в спектре в интервале длин волн 500–515 нм (рис. 2 кривые 2–4), характерного для образования аквакомплексов кобальта [11]. В щелочной среде добавление к раствору ПССК-Na раствора  $\text{CoSO}_4$  приводит к появлению в спектре двух максимумов: 475 нм, характерного для гидроксо-комплексов кобальта [11],

и 515 нм, характерного для аквакомплексов кобальта (рис. 3 кривые 2–4).

Исходя из полученных результатов, было проведено исследование зависимостей оптической плотности смесей водных растворов ПССК-Na и  $\text{CoSO}_4$  с различным мольным соотношением компонентов при постоянной концентрации ПССК-Na в кислой среде (рис. 4, кривая 1) при длине волны, соответствующей образованию аквакомплексов кобальта ( $\lambda = 515$  нм), а также в щелочной среде (рис. 4, кривые 2, 3) при длинах волн, соответствующих образованию гидроксо- ( $\lambda = 475$  нм) и аква- ( $\lambda = 515$  нм) комплексов.

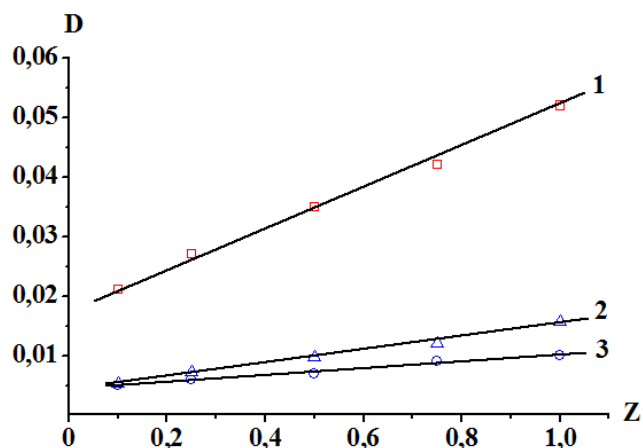


Рис. 4. Зависимость оптической плотности водных растворов смесей ПССК-Na и сульфата кобальта от мольного соотношения компонентов: pH = 2 при  $\lambda = 515$  нм (1), pH = 9 при  $\lambda = 515$  нм (2) и pH = 9 при  $\lambda = 475$  нм (3)

Из рис. 4 видно, что для всех характеристических длин волн, как в кислой, так и в щелочной средах, увеличение содержания сульфата кобальта приводит к линейному росту оптической плотности водных растворов смесей. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии комплексообразования ионов  $\text{Co}^{2+}$  с функциональными группами ПССК-Na в водных растворах как в кислой, так и в щелочной среде. Следовательно, ПССК-Na не может быть использован в качестве полимерного стабилизатора, для синтеза наноразмерных частиц кобальта внутри макромолекулярных клубков полиэлектролита.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhang L. Flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microstrips embedded in Co foam as a binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction / L. Zhang, Q. Liang, P. Yang, Y. Huang, W. Chen, X. Deng, H. Yang, J. Yan, Y. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. - V.44. - №13. – P. 24209-24217.
2. Saad A. Recent Advances in Nanocasting Cobalt-Based Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion / A. Saad, Z. Cheng, H. Shen, T. Thomas, M. Yang // *Electrocatalysis*. – 2021. - V.11. - №1. – P. 465-484.
3. Araujo J.F.D.F. Novel scanning magnetic microscopy method for the characterization of magnetic nanoparticles / J.F.D.F. Araujo, S. Tahir, A. Arsalani, F.L.Jr. Freire, G. Mariotto, M. Cremona, L.A.F. Mendoza, C. Luz-Lima, Q. Zaman, T. Del Rosso, O. Baffa, A.C. Bruno // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V.499. - №1. - article number 166300.
4. Blachowicz, T. Varying steps in hysteresis loops of Co square nano-frames / T. Blachowicz, D. Kosmalska, C. Döpke, H. Leiste, L. Hahn, A. Ehrmann // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V.491. - №1. - article number 165619.
5. Tonelli A.M. Novel core-shell nanocomposites based on  $\text{TiO}_2$ -covered magnetic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for biomedical applications / A.M. Tonelli, J. Venturini, S. Arcaro, J.G. Henn, D.J. Moura, A.D.C. Viegas, C.P. Bergmann // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. – 2020. – V.108. - №1. – P. 879-1887.

als Research - Part B Applied Biomaterials. – 2020. – V.108. - №1. – P. 879-1887.

6. Hankiewicz J.H. Nano-sized ferrite particles formation using magnetic resonance imaging thermometry / J.H. Hankiewicz, J.A. Stoll, J. Stroud, J. Davidson, K.L. Livesey, K. Tvrdy, A. Roshko, S.E. Russek, K. Stupic, P. Bilski, R.E. Camley, Z.J. Celinski // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V.469. - №1. – P.550-557.

7. Mabrouk M.T. Lyophilized, antigen-bound liposomes with reduced MPLA and enhanced thermostability / M.T. Mabrouk, W.-C. Huang, B. Deng, N. Li-Purcell, A. Seffouh, J. Ortega, G. Ekin Atilla-Gokcumen, C.A. Long, K. Miura, J.F. Lovell // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2020. – V.589. - №15. - article number 119843.

8. Устякина, Д. Р. Комплексы полиэтиленimina с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах в качестве прекурсоров для получения наноразмерных частиц меди / Д. Р. Устякина, А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2019. – Т. 61, № 3. – С. 179–183.

9. Новаков, И. А. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами кобальт (II) и никель (II) в водных растворах / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, Д. Р. Устякина // *Известия ВолГГУ : научный журнал № 5 (228) / ВолГГУ*. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 74–78.

10. Чевтаев, А. С. Взаимодействие полиакриловой кислоты с ионами меди, кобальта и никеля в водных растворах / А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков // *Журнал общей химии*. – 2020. – Т. 90, № 5. – С. 782–786.

11. Kislenco V.N. Complex formation of polyethyleneimine with copper (II), nickel (II), and cobalt (II) ions / V.N. Kislenco, L.P. Oliynyk // *Journal Polymer Science part A Polymer Chemistry*. 2002. – V.40. – P. 914-922.

#### REFERENCES

1. Zhang L. Flower-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microstrips embedded in Co foam as a binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction / L. Zhang, Q. Liang, P. Yang, Y. Huang, W. Chen, X. Deng, H. Yang, J. Yan, Y. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. - V.44. - №13. – P. 24209-24217.

2. Saad A.Recent Advances in Nanocasting Cobalt-Based Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion / A.Saad, Z. Cheng, H. Shen, T. Thomas, M. Yang // *Electrocatalysis*. – 2021. - V.11. - №1. – P. 465-484.
3. Araujo J.F.D.F. Novel scanning magnetic microscopy method for the characterization of magnetic nanoparticles / J.F.D.F. Araujo, S TahirArsalani, F.L.Jr. Freire, G. Mariotto, M. Cremona, L.A.F. Mendoza, C. Luz-Lima, Q. Zaman, T. Del Rosso, O. Baffa, A.C. Bruno // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V.499. - №1. - article number 166300.
4. Blachowicz, T. Varying steps in hysteresis loops of Co square nano-frames / T. Blachowicz, D. Kosmalska, C. Döpke, H. Leiste, L. Hahn, A. Ehrmann // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V.491. - №1. - article number 165619.
5. Tonelli A.M.Novel core-shell nanocomposites based on TiO<sub>2</sub>-coveredmagneticCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>for biomedical applications / A.M.Tonelli, J.Venturini, S.Arcaro, J.G.Henn, D.J.Moura, A.D.C.Viegas, C.P.Bergmann // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. – 2020. – V.108. - №1. – P. 879-1887.
6. Hankiewicz J.H. Nano-sized ferrite particles formagnetic resonance imagingthermometry / J.H. Hankiewicz, J.A. Stoll, J. Stroud, J. Davidson, K.L. Livesey, K. Tvrdy, A. Roshko, S.E. Russek, K. Stupic, P. Bilski, R.E. Camley, Z.J. Celinski// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. -2019. – V.469. -№1. – P.550-557.
7. Mabrouk M.T. Lyophilized, antigen-bound liposomes with reduced MPLA and enhanced thermostability / M.T. Mabrouk, W.-C. Huang, B. Deng, N. Li-Purcell, A. Seffouh, J. Ortega, G. EkinAtilla-Gokcumen, C.A. Long, K. Miura, J.F .Lovell // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2020. – V.589. -№15. - article number 119843.
8. Ustyakina D.R. Complexes of Polyethyleneimine with Cu<sup>2+</sup> Ions in Aqueous Solutions as Precursors for Obtaining Copper Nanoparticles / D.R. Ustyakina, A.S. Chevtaev and A.I. Tabunshchikov, A.S. Ozerin, F.S. Radchenko, I.A. Novakov // *Polymer Science – Series B*. - 2019. - V. 61, №3. – P. 261-265.
9. Novakov I.A. Regularities of the interaction of polyethyleneimine with cobalt (II) and nickel (II) ions in aqueous solutions / I.A. Novakov, F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, A.S. Chevtaev A.I. Tabunshchikov, D.R. Ustyakina // *Bulletin of Volgograd State Technical University. Series Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials*. - 2019. - No. 5 (228) - P. 74-78.
10. Chevtaev A.S. 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, I.A. Novakov// *Russian Journal of General Chemistry*. - 2020. - V. 90, №5. – P. 870-873.
11. Kislenko V.N. Complex formation of polyethyleneimine with copper (II), nickel (II), and cobalt (II) ions / V.N. Kislenko, L.P. Oliynyk // *Journal Polymer Science part A Polymer Chemistry*. 2002. – V.40. – P. 914-922.

*D. M. Vishnivetskaya<sup>1</sup>, A. S. Sokolova<sup>1</sup>, A. S. Ozerin<sup>1,2</sup>, A. E. Mikhailyuk<sup>2</sup>  
F. S. Radchenko<sup>1</sup>, I. A. Novakov<sup>1</sup>*

## REGULARITIES OF THE INTERACTION OF POLYSTYRENE SULPHOIC ACID WITH COBALT IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

<sup>1</sup>Volgograd State Technical University

<sup>2</sup>South Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

**Abstract.** Mixtures of solutions of sodium salt of polystyrene sulfonic acid and cobalt sulfate were investigated by spectrophotometric and conductometric methods of analysis. It was shown that polystyrene sulfonic acid macromolecules do not form complexes with cobalt ions in both acidic (pH = 2) and alkaline (pH = 9) media.

**Keywords:** polystyrene sulfonic acid, cobalt ions, complexes.