

Аналитические методы в химии и химической технологии
Analytical methods in chemistry and chemical technology

УДК 54.04, 544.032.72, 544.032.76, 544.353.21

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-357-371>

EDN QNESUI



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Взаимодействие полидиметилдиаллиламмоний хлорида с неорганическими кислотами

Я.Н. Голубева✉, А.В. Крылов✉, Т.А. Чеботарева

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

✉ Авторы для переписки, e-mail: Я.Н. Голубева, golubeva.ya.n@gmail.com; А.В. Крылов, allylnmr@yandex.ru

Аннотация

Цели. Исследовать состояние поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) в водных растворах и реакции обмена анионов полиэлектролита с анионами неорганических кислот; оценить влияние кислотности, основности и природы кислот H_nX_m на состояние полимер-коллоидного комплекса в водных растворах.

Методы. Использовались методы потенциометрии, динамического светорассеяния, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Результаты. Установлены основные закономерности, влияющие на состояние полиэлектролита ПДМДААХ в водных растворах и характеристики обменных процессов с участием анионов неорганических кислот. Показано, что полимерный электролит ПДМДААХ находится в водном растворе в форме непротекаемых полимерных клубков, представляющих собой полимерные сольватно-разделенные ионные пары. Установлено наличие обмена аниона Cl^- полиэлектролита на ион OH^- воды или анионы X^{n-} неорганических кислот с образованием полимер-коллоидных комплексов (ПКК) со звеньями полимерной цепи, содержащих различные противоионы. Обмен анионов протекает преимущественно на поверхности полимерного клубка, что ограничивает степень замещения анионов и зависит от силы, природы и основности кислот H_nX_m . Установлена связь степени замещения анионов X^{n-} полимерного клубка и прочности образующегося ПКК с энтальпией сольватации неорганических кислот H_nX_m .

Выводы. Установлено, что полимерный электролит ПДМДААХ находится в водном растворе в форме непротекаемых полимерных клубков, представляющих собой полимерные сольватно-разделенные ионные пары. Результатом обмена аниона Cl^- полиэлектролита на ион OH^- воды или анионы X^{n-} неорганических кислот является образование ПКК со звеньями полимерной цепи, содержащих различные противоионы. Обмен анионов протекает на поверхности полимерного клубка и преимущественно с участием аниона OH^- полиэлектролита. Установлена связь между состоянием полимерных клубков ПДМДААХ, степенью замещения анионов с различным pK_a и степенью сольватации кислот. Степень замещения анионов кислот X^{n-} уменьшается с понижением силы кислоты H_nX_m и зарядом образующегося аниона в ряду $HClO_4 > HCl > HNO_3 > HBF_4 > HSO_4^-$, $H_2PO_4^-$ и характеризуется существенным изменением размеров клубка медленной моды движения полиэлектролита ПКК, для которых величина коэффициента диффузии увеличивается от $3.0 \cdot 10^{-13}$ до $1.3 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s , что соответствует уменьшению степени ассоциации звеньев полимерного клубка ПКК в том же ряду. Степень замещения анионов X^{n-} полимерного клубка и прочность образующегося ПКК симбатно уменьшается с понижением степени сольватации неорганических кислот в воде.

Ключевые слова

ПДМДААХ, потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, динамическое светорассеяние, обмен анионов хлора полиэлектролита, неорганические кислоты, полимер-коллоидные комплексы, диффузия полимерных клубков

Поступила: 26.10.2024
Доработана: 27.03.2025
Принята в печать: 16.06.2025

Для цитирования

Голубева Я.Н., Крылов А.В., Чеботарева Т.А. Взаимодействие полидиметилдиаллиламмоний хлорида с неорганическими кислотами. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):357–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-357-371>

RESEARCH ARTICLE

Interaction of poly(diallyldimethylammonium chloride) with inorganic acids

Yaroslava N. Golubeva✉, Alexander V. Krylov✉, Tatyana A. Chebotareva

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding authors, e-mail: Yaroslava N. Golubeva, golubeva.ya.n@gmail.com; Alexander V. Krylov, allylnmr@yandex.ru

Abstract

Objectives. The study set out to investigate the state of poly(*N,N*-diallyl-*N,N*-dimethylammonium chloride) (polyDADMAC) in aqueous solutions and the exchange reactions of polyelectrolyte anions with anions of inorganic acids, as well as to assess the effect of the acidity, basicity, and nature of H_nX_m acids on the state of the polymer-colloidal complex (PCC) in aqueous solutions.

Methods. Potentiometry, dynamic light scattering, infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance spectroscopy methods were used.

Results. The main factors affecting the state of the polyDADMAC polyelectrolyte in aqueous solutions were determined along with the characteristics of exchange processes involving anions of inorganic acids. The polymer electrolyte polyDADMAC is shown to exist in an aqueous solution in the form of impermeable polymer coils, representing polymer solvent-separated ion pairs. The Cl^- anion of the polyelectrolyte is exchanged for the OH^- ion of water or the X^{n-} anions of inorganic acids to form PCCs with polymer chain links and various counteranions. The exchange of the anions takes place mainly on the surface of the polymer coil, which limits the degree of substitution of anions and depends on the strength, nature, and basicity of the H_nX_m acids. A relationship was found between the degree of substitution of the X^{n-} anions of the polymer coil and the strength of the resulting PCC with the enthalpy of solvation of inorganic acids H_nX_m .

Conclusions. The polymer electrolyte polyDADMAC exists in an aqueous solution in the form of impermeable polymer coils, which are represented by polymer solvent-separated ion pairs. The exchange of the Cl^- anion of the polyelectrolyte for the OH^- ion of water or the X^{n-} anions of inorganic acids results in the formation of PCCs with polymer chain links and various counteranions. The exchange of the anions, which takes place on the surface of the polymer coil, mainly involves the OH^- anion of the polyelectrolyte. A relationship was identified between the state of polymer coils of polyDADMAC, the degree of substitution of anions with different pK_a , and the degree of acid solvation. The degree of substitution of the X^{n-} anions of acids, which decreases with a decrease in the strength of the H_nX_m acid and the charge of the resulting anion in the series $HClO_4 > HCl > HNO_3 > HBF_4 > HSO_4^- > H_2PO_4^-$, is characterized by a significant change in the size of the coil of the slow mode of motion of the PCC polyelectrolyte. Here, the increased diffusion coefficient from $3.0 \cdot 10^{-13}$ to $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ corresponds to a decrease in the degree of association of the links of the polymer coil of PCC in the same series. The degree of substitution of the X^{n-} anions of the polymer coil and the strength of the forming PCC decrease symbatically with a decrease in the degree of solvation of inorganic acids in water.

Keywords

polyDADMAC, potentiometric titration, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, dynamic light scattering, polyelectrolyte chlorine anion exchange, inorganic acids, polymer-colloidal complexes, diffusion of polymer coils

Submitted: 26.10.2024

Revised: 27.03.2025

Accepted: 16.06.2025

For citation

Golubeva Ya.N., Krylov A.V., Chebotareva T.A. Interaction of poly(diallyldimethylammonium chloride) with inorganic acids. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):357–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-357-371>

ВВЕДЕНИЕ

Полимерный электролит поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) (рис. 1) относится к ионным жидкостям и имеет широкое практическое и биологическое применение, как коагулянт/флокулянт в водоочистительных сооружениях (например, полиэлектролит ВПК-402) или в составе неорганно-полимерных гибридных материалов на его основе [1, 2].

Переход к применению гелевых или полимерных неорганических гибридных материалов (ПНГМ) [3–5] приводит к повышению молекулярной массы и размера коагулянта, что увеличивает эффективность очистки по сравнению с традиционными неорганическими коагулирующими солями [5]. Следует также отметить, что ПНГМ более устойчивы к воздействию температуры и pH в технологии очистки сточных вод [4].

Полиэлектролиты на основе полимерных четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) являются эффективными биоцидными агентами и применяются в медицине, биологии [6] и пищевой промышленности [1], а также в методе послойной сборки полимерных слоев на поверхности гидроксидов металлов [1].

В настоящее время в г. Стерлитамак в России на основе ПДМДААХ производится единственный продукт — полиэлектролит водорастворимый катионный марки ВПК-402 — для водоочистки природных и сточных вод. Это достаточно вязкое малопрозрачное вещество с относительно высокой молекулярной массой 250–350 кДа. Любое добавление кислот или солей к раствору полимера приводит к его высаливанию, что подтверждено нами экспериментально в данной работе. Продукт с молекулярной массой 20–70 кДа, используемый в настоящей работе, обладает высокой биоцидной и пенетрирующей активностью, что подтверждено официально: он рекомендован для применения в медицине, дезинфектологии (средство дезинфицирующее «VOLAVELA») и сельском хозяйстве (препарат «Матрица Роста», защищен патентом РФ [7]). Производителем препаратов является фирма АО «Пента Технологии» (Россия), разработчик и производитель биологически активных экологически безопасных высокомолекулярных соединений, совместно и по заданию которой выполнена настоящая работа.

Широкое применение ПДМДААХ находит в сельском хозяйстве как эффективный сурфактант, проявляющий структурирующий и увлажняющий эффекты для почвы, поскольку способность полиэлектролита к диссоциации повышает осмотическое давление и, следовательно, наполняемость водой

капилляров почвы. ПДМДААХ проявляет хорошие транспортные свойства для доставки питательных компонентов и солей по стеблю растений [8].

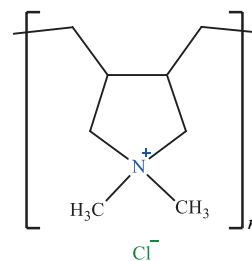


Рис. 1. Структура ПДМДААХ

Fig. 1. Structure of poly(*N,N*-diallyl-*N,N*-dimethylammonium chloride) (polyDADMAC)

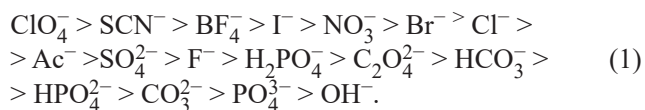
Важную роль в эффективности коагулянтов/флокулянтов играют размеры противоионов. По мнению авторов работ [9, 10], замена малых ионов Cl^- и SO_4^{2-} на объемный неорганический анион (например, силикатной группы SiO_3^{2-}) в составе ПНГМ приводит к образованию неорганического полимер-коллоидного комплекса (ПКК) с более крупной молекулярной структурой, что приводит к повышению агрегационной способности коагулянта с одновременным снижением его концентрации. Включение ПДМДААХ [8] или полиакриламида [9] в состав неорганно-органических гибридных материалов улучшает способность агрегации дисперсных частиц по мостиковому механизму.

В литературе практически отсутствуют данные по влиянию размера и природы противоионов X^{n-} на степень замещения анионов Cl^- в полимерных ЧАС, за исключением использования ионно-обменных смол полимерных стирол-дивинилбензольных анионитов АН-31, АВ-17-8чС, АВ-2-8чС с привитыми аммониевыми группами (NH_3^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) для удаления ряда неорганических анионов из водных сред [11, 12].

Заметно больше исследований посвящено обмену анионов в моноаммониевых соединениях, которые широко применяются в анионообменной экстракции цветных и редкоземельных металлов [11–13]. Эффективность экстракции во многом определяется доступностью катионного центра N^+ . Установлено [13–15], что анионообменная экстракция гидрофильных двухзарядных анионов высшими ЧАС, например, бромидом тринилоктадециламмония (ТНОДА) протекает незначительно, что связано со стерической доступностью обменного центра.

В работах [15–17] определены величины констант обмена анионов X^{n-} на стандартный

анион Cl^- в двухфазной системе вода–толуол, что позволило расширить ряд Гофмейстера для анионов:



Полученный ряд эффективности обмена показывает, что константа обмена в ряду для многозарядного аниона уменьшается с увеличением заряда иона, что объяснено авторами работ [13, 18] сольватацией X^{n-} молекулами воды и, как следствие этого, уменьшением pK_a для одноименных по центральному атому анионов:



Изучение ионообменных равновесий анионов X^{n-} при аммониевом центре ТНОДА в реакциях экстракции из водной среды в толуол подтверждает, что положение анионов в обменном ряду определяется не только силой соответствующих кислот pK_a для H_nX_m , но и энергиями гидратации анионов кислот [13, 18]. Для сильных и средних по силе минеральных кислот разница в свободных энергиях гидратации анионов доминирует над разницей в свободных энергиях сольватации азотного центра N^+ , что подтверждается линейной корреляцией зависимости константы ионного обмена $\ln K(\text{X}^{n-}/2\text{Cl}^-)$ в двухфазной системе вода–толуол от энергии гидратации анионов X^{n-} в воде.

Заметное различие абсолютных значений констант равновесия с расчетными по теории Эйгена–Денси–Рэмси–Фуосса авторы [19] объясняют различием эффектов ионной ассоциации, то есть образованием сольватно-разделенных ионных пар (СРИП) в водной и органической фазах [14]. Увеличение прочности СРИП с уменьшением размера аниона приводит к увеличению констант ионного обмена $K(\text{An}^{2-}/2\text{Cl}^-)$.

Реакционную способность органических электролитов можно варьировать, комбинируя различные катионы или анионы. Разработаны электролиты, состоящие из крупных органических, асимметричных катионов, таких как 1,3-диалкилимидазолий, 1-алкилпиридиний, 1-алкилпиразолий, тетраалкиламмоний — катионы и анионы HF_2^- , HCOO^- , CH_3COO^- [20], BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- или $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ [21, 22], 1-этил-3-метилимидазолиновый хлоралюминат (EMImAlCl_4) [20].

В отличие от органических растворителей существенно меньше изучен обмен анионов при аммониевых центрах в водных растворах ЧАС и полимерных ЧАС, которые находят широкое практическое применение.

Высокая гидрофильность заряженных четвертичных аммониевых групп ПДМДААХ способствует высокой растворимости полимера в воде, а его растворы проявляют свойства сильных полиэлектролитов [1].

Известно, что все растворители с точки зрения взаимодействия с полимером отличаются своим термодинамическим качеством и делятся на термодинамически хорошие, идеальные и плохие, что определяется предпочтительным взаимодействием полимер–растворитель в хорошем растворителе или взаимодействием полимер–полимер в плохом растворителе. В термодинамически хорошем растворителе линейная макромолекула стремится принять конформацию так называемого набухшего полимерного клубка (рис. 2а), по мере увеличения солености среды клубок сжимается (рис. 2б).

В плохих растворителях или в присутствии неорганических солей полимерные клубки сжимаются и принимают более компактную конформацию глобулы [19, 23].

Аналогичный эффект сжатия полимерного клубка должен наблюдаться и при введении низкомолекулярных неорганических и органических солей (Me_nX_m) (рис. 2б) и будет определяться как концентрацией полиэлектролита, так и кислотностью pK_a солеобразующих кислот (H_nX_m). Не менее важную роль в конформации полимерного клубка играет величина ионной силы среды, что подтверждено в работах [20, 24–27] и показано в нашей работе.

В случае идеальных тэта-растворителей, клубок имеет конформацию, соответствующую клубку, подчиняющемуся статистике Гаусса.

По мнению авторов [26] условиям тэта-растворителя соответствует водный раствор 1 М NaCl и уравнение Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = 1.12 \cdot 10^{-4} M_w^{0.82},$$
 (3)

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимерной цепи с молекулярной массой M_w . Следует также учесть зависимость состояния полимерной молекулы от ее концентрации [24]. Величина характеристической вязкости $[\eta]$, определенная в заданном интервале концентраций, характеризует плотность заполнения раствора сегментами (петлями) макромолекул или концентрацию, при которой происходит перекрывание полимерных блоков. Значение предельных концентраций перехода из разбавленного C^* к полуразбавленному C^{**} и концентрированному C^{***} раствору зависит от молекулярной массы M_w , концентрации полиэлектролита и качества растворителя, определяющих объем полимерного клубка (рис. 3). Таким образом, структура раствора полиэлектролита меняется от содержания «полимер в воде» к «вода в полимере» при концентрировании раствора.

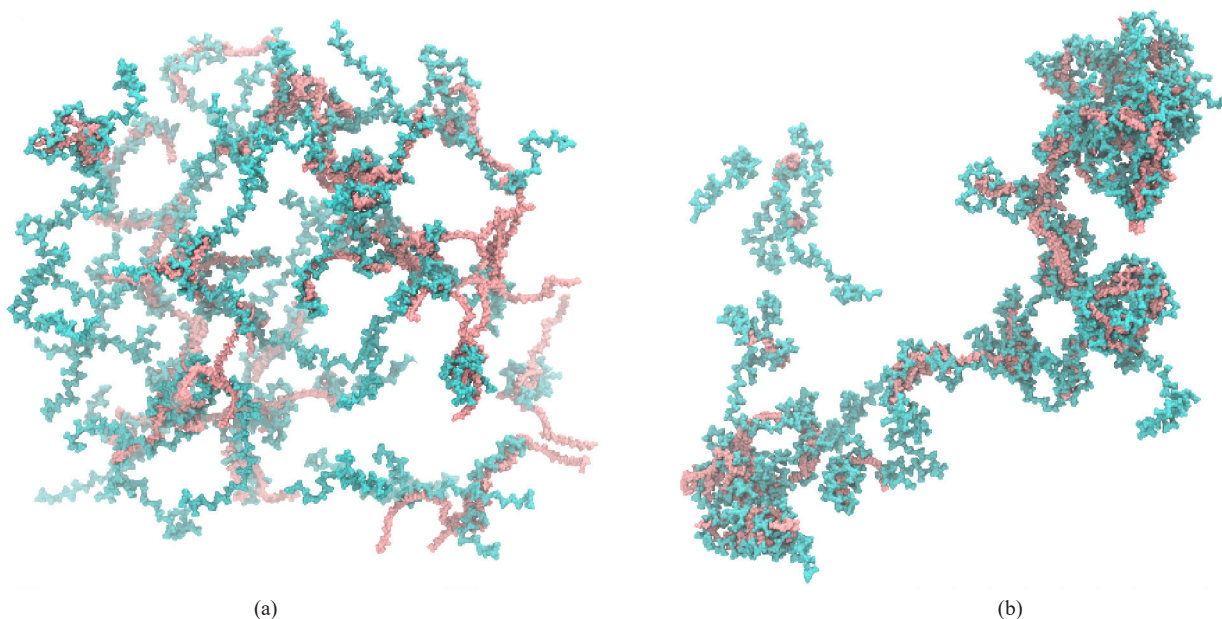


Рис. 2. Конформация клубка ПДМДААХ (0.3 М), полученная методом молекулярной динамики в силовом поле OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) (молекулы воды опущены для наглядности): (а) в бессолевой системе; (б) с 2 М КВr [22]

Fig. 2. Conformation of the polyDADMAC coil (0.3 М) as determined by the molecular dynamics method in the OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) force field (water molecules are omitted for clarity) (а) in a salt-free system or (b) with 2 М КВr [22]

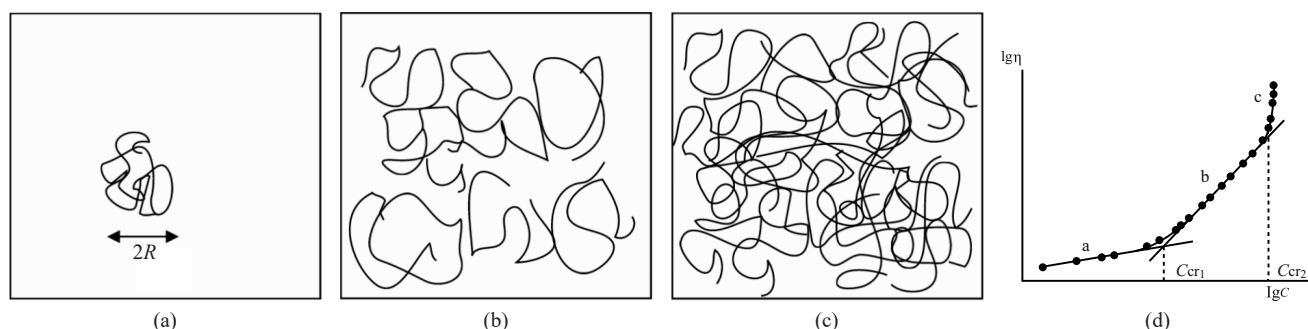


Рис. 3. Схема разбавленного (а), полуразбавленного (б) и концентрированного (с) растворов. (d) Зависимость $\lg \eta = f(\lg C)$. $2R$ — гидродинамический диаметр свернутой полимерной цепи

Fig. 3. Schemes of (а) dilute, (б) semi-dilute, and (с) concentrated solutions. (d) Dependence $\lg \eta = f(\lg C)$. $2R$ is a hydrodynamic diameter of the folded polymer chain

Концентрация полимера в случае разбавленных растворов достаточно низка, и полимерные цепи существуют отдельно друг от друга. Полимер-полимерное взаимодействие играет малую роль, и именно для таких растворов определены M_w ПДМДААХ в большинстве исследований по уравнению Марка–Куна–Хаувинка (3).

Точки кроссовера C^* , C^{**} и C^{***} (рис. 3d) достаточно хорошо фиксируются на зависимости $\lg \eta = f(\lg C)$, что было подтверждено в работах [24, 26] для данного полиэлектролита, и значения точек кроссовера сдвигаются в большую сторону с увеличением концентрации соли. Эту же тенденцию проявляет и размер полимерного клубка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и методики приготовления образцов

Исходные вещества. Исходный водный раствор ПДМДААХ с массовой долей полимера $\omega = 52\%$ и вязкостью 25000 мПа·с получен гомоаллильной конденсацией *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида в присутствии персульфата аммония ч.д.а. (Scharlab, Испания) в лаборатории кафедры физической химии РТУ МИРЭА по методике [7]. Оценка M_w образца полиэлектролита проведена по уравнению (3) с учетом содержания неорганических солей; M_w составляет приблизительно ~20–25 кДа. Оцененное значение M_w

можно считать приближенным, т.к. по мере добавления в водный раствор кислот или солей неорганических кислот, как будет показано далее, происходит изменение состояния полимера в растворе. Растворы ПДМДААХ приготавливались с использованием дистиллированной воды H_2O 1-й категории с удельной электропроводностью 4–5 мкСм/см в соответствии с ГОСТ Р 58144-2018¹.

Для исследования были выбраны растворы ПДМДААХ с концентрациями в диапазоне 0.06–0.3 М (0.67–3.35 мас. %), что соответствует режиму полуразбавленного раствора, в котором можно ожидать как небольшие полимерные клубки без зацепления, так и клубки большого размера с зацеплением [22, 23].

Учитывая высокую рН-чувствительность полиэлектролита, исходный раствор полиэлектролита предварительно стандартизовали обработкой твердым анионитом АВ-17-8чС (*Смоли*, Россия) в ОН-форме до рН 12. Щелочную форму для краткости обозначим как ПДМДАА-ОН. Для получения ПДМДАА-ОН первоначально твердый анионит АВ-17-8чС обрабатывался 3 М раствором NaOH в стеклянном стакане в течение 60 мин. После этого анионит многократно промывался водой до нейтрального значения рН для удаления остатков щелочи и солей аниона хлора. В полученный анионит АВ-17-8чС в ОН-форме добавляли раствор ПДМДААХ и перемешивали в течение 60 мин до достижения рН 12. Концентрацию полученного раствора ПДМДАА-ОН уточняли гравиметрическим методом по высушенному остатку раствора в сушильном вакуумном шкафу.

Реактивы. В качестве кислот были выбраны различные одноосновные: хлорная (ч., 60%), соляная (х.ч., 35%), азотная (х.ч., 65%), тетрафторборная (ч., 40%), сульфаминовая (ч., 99.5%); многоосновные: серная (ос.ч., 93.5%), ортофосфорная (ч., 85%); полиосновные: йодная (ч., 98%), борная (ч., 99%) кислоты производства компании *ХИММЕД*, Россия. Титры кислот контролировались по титру щелочи государственного стандартного образца (стандарт-титр, 0.5 N, *ХИММЕД*, Россия)

Спектры 1H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на импульсном широкополосном Фурье-спектрометре ЯМР со сверхпроводящим магнитом System AVHD600 (*Bruker BioSpin AG*, США). Прочно адсорбированные молекулы воды в ПДМДААХ затрудняют регистрацию ЯМР, т.к. требуют растворения полимера в D_2O . Для перевода

ПДМДААХ из водного раствора в раствор D_2O использовалась специально разработанная методика. Раствор образца полиэлектролита ПДМДААХ в H_2O (2 мл) помещали в стеклянную вialу на 15 мл и концентрировали в настольном концентраторе CentriVar 7310031 (*Labconco Corporation*, США) с включенным насосом RV5 (*Edwards*, Великобритания) при градиентном повышении температуры до 55°C. По мере выпаривания, добавлялась новая порция образца. Выпаривание проводили до сухого остатка и полученный полиэлектролит сразу растворяли в дейтерированной воде (99.8 мас. %) для регистрации 1H ЯМР-спектров. При более высоких значениях температуры наблюдалось разложение полиэлектролита с появлением характерного запаха метиламинов, что согласуется с данными работы [27].

Инфракрасные (ИК) спектры образцов в жидкой и твердой формах регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR (*Agilent*, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 4000–350 cm^{-1} при спектральном разрешении $<2\ cm^{-1}$. Обработка ИК-спектров проводилась с помощью программного обеспечения «Agilent» MicroLab.

Твердые образцы ПДМДААХ и полимерных комплексов на его основе получали высушиванием в вакуумном сушильном шкафу BV-50 (*Being*, Китай) в течение 180 мин при температуре 80°C. Использование твердых образцов после применения концентратора CentriVar невозможно из-за активного поглощения паров воды обезвоженным образцом полиэлектролита.

Спектры динамического светорассеяния (ДСР) регистрировались на приборе Photocor Compact-Z (*Фотокор*, Россия). Мощность 638-нм термостабильного полупроводникового лазера составляла 25 мВт. Измерение размеров частиц в концентрированных и малопрозрачных системах проводилось методом обратного рассеяния под углом 160° при постоянной температуре 25°C. Анализ сигналов проводился встроенным коррелятором Photocor FC для авто- и кросскорреляционных измерений. Обработку спектров ДСР проводили в программном комплексе «DynaLS» фирмы *Фотокор*.

Потенциометрическое титрование проводили на автоматическом титраторе АТП-02 (Россия) с комбинированным стеклянным электродом ИТ ЭСК 10601.7 в диапазоне измерений показателя

¹ ГОСТ Р 58144-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST R 58144-218. National Standard of the Russian Federation. Distilled water. Specifications. Moscow: Standartinform; 2018.]. https://meganorm.ru/mega_doc/norm/gost-r_gosudarstvennyj-standart/10/gost_r_58144-2018_natsionalnyj-standart_rossiyskoy.html. Дата обращения 11.06.2025 г. / Accessed June 11, 2025.

активности ионов водорода pH 0–12. Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений ΔpH составляют 0.03. В качестве титруемого раствора во всех опытах использовали растворы ПДМДАА-ОН, а растворы кислот являлись титрантами. Соответствующие ПКК условно обозначались ПДМДАА-Х, где Х — полностью замещенный анион кислоты-титранта.

Данные анализов ПДМДААХ. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, D_2O) δ , м.д.: 3.91–3.77 (2H, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2$), 3.40–3.10 (6H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 2.67–2.24 (2H, *cis/trans*-CH), 1.57–1.00 (4H, *iso/sindio/a* CHCH_2). ИК (1 мас. %, H_2O): 3328, 2357, 2327, 2115, 1995, 1632, 706, 674 cm^{-1} . ИК (52 мас. %, H_2O): 3360, 2950, 2871, 2322, 2096, 1997, 1917, 1634, 1472, 1420, 1101, 1000, 959, 875, 674 cm^{-1} . ИК (96 мас. %, H_2O): 3362, 3019, 2933, 2866, 2706, 2113, 1995, 1636, 1472, 1457, 1418, 1386, 1252, 1093, 989, 961, 911, 877, 836 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние ПДМДААХ в D_2O было проанализировано с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Симметрия относительно плоских пятичленных гетероциклических колец полимерного компонента порождает *цис*- и *транс*-изомеры полимерных ЧАС, что

подтверждается двойным набором уширенных сигналов протонсодержащих групп. Соотношение *цис/транс*-изомеров равно 4.5 : 1.

ИК-спектроскопия была проведена для растворов с различными концентрациями ПДМДААХ от 1 до 52 мас. % и высушенных образцов с содержанием 96 мас. %.

На ИК-спектре в разбавленных водных растворах ПДМДААХ (рис. 4) наблюдаются, в основном, уширенные перекрывающиеся сигналы валентных в области $\nu = 3650\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$ и деформационных колебаний воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1635\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$ и практически не наблюдаются полосы колебаний ПДМДААХ из-за перекрывания с полосами H_2O .

Следует отметить, что даже для практически полностью высушенного образца в ИК-спектре преобладают полосы колебания адсорбированной воды. Как видно из рис. 4, полоса валентных колебаний разделяется на два сигнала, характерных для прочно адсорбированной фазы в форме СРИП и свободной воды, что согласуется с данными работы [19].

Полосы колебаний полиэлектролита становятся хорошо различимы для концентрированного водного образца (52 мас. %), т.е. в области системы «вода в полимере», или для высушенных образцов (≈ 96 мас. %).

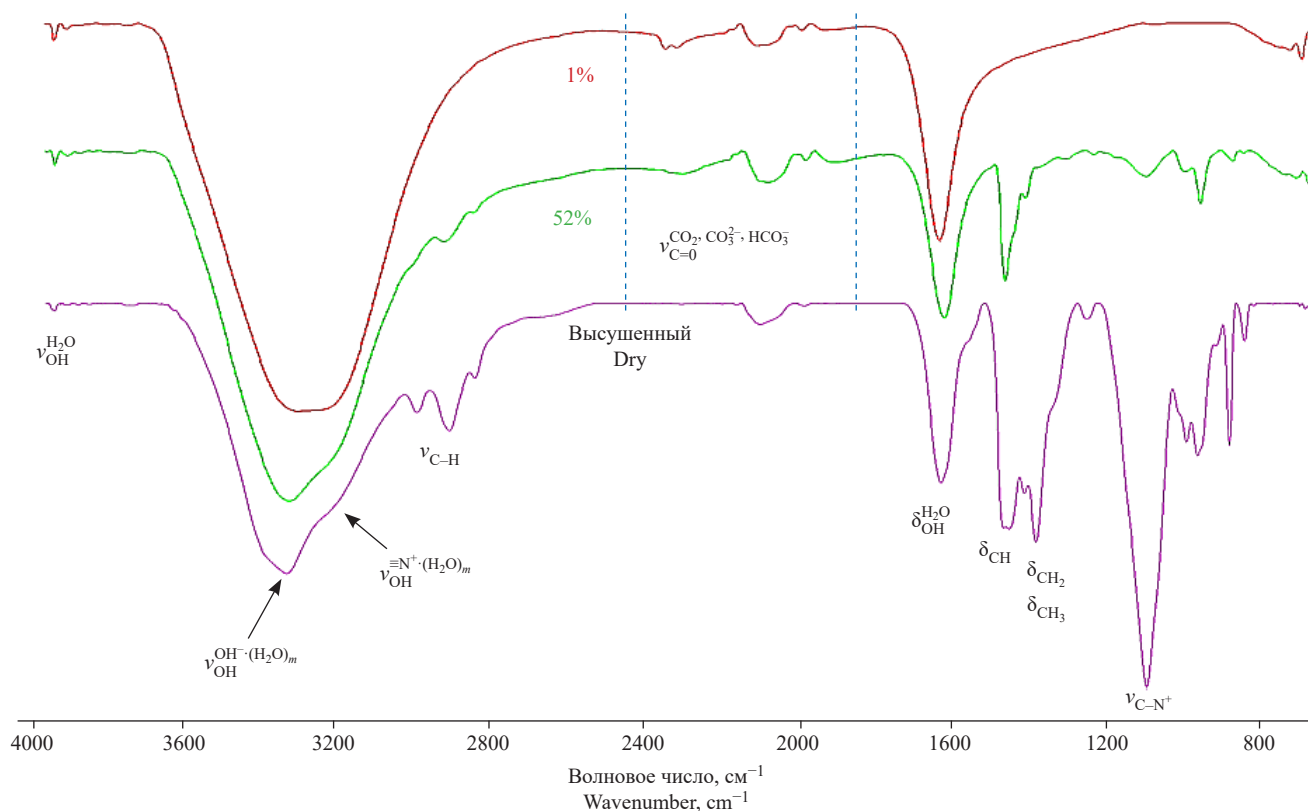


Рис. 4. ИК-спектры растворов ПДМДААХ различной концентрации от 1 до 96 мас. %

Fig. 4. IR spectra of polyDADMAC solutions of various concentrations from 1 to 96 wt %

Валентные колебания связи C–H проявляются при $\nu = 2937 \text{ см}^{-1}$ и $\delta = 1470$ и 1370 см^{-1} в группах CH_2 и концевых группах CH_3 полимерной цепи. Валентные колебания связи C–N⁺ характеризует интенсивная полоса колебаний с максимумом при $\nu = 1080 \text{ см}^{-1}$.

Следует также отметить проявление полос колебаний в области $2100\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$ от присутствия карбонат- и бикарбонат-ионов, связанных с полиэлектролитом, что согласуется с ранее полученными данными [28] и подтверждает возможность применения растворов ПДМДААХ для очистки газов.

Полученные результаты позволяют предположить протекание обмена анионов Cl^- на OH^- воды для мономера и полимера по схемам, представленным на рис. 5 и 6 соответственно, что должно проявляться как на мономерных, так и полимерных ЧАС.

Согласно предложенной схеме, мономерные и полимерные ЧАС являются pH-чувствительными и могут титроваться как в кислой, так и в щелочной среде, что и было подтверждено нами в настоящей работе.

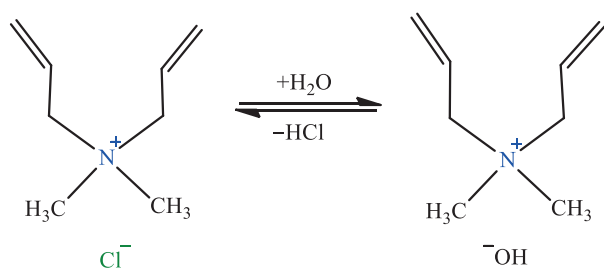


Рис. 5. Схема обмена анионов у аммониевых центров N⁺ в ДМДААХ в воде

Fig. 5. Scheme of anion exchange at ammonium N⁺ centers in polyDADMAC in water

Результаты кислотно-основного титрования мономерных и полимерных ЧАС отдельно соляной кислотой и гидроксидом натрия приведены на рис. 7. Кривые титрования кислотой и щелочью при

концентрациях полиэлектролита 2.7, 5.4 и 10.8 мас. % объединены в общий график (рис. 7b). В отличие от мономера, для которого наблюдается равновесие между хлоридными и гидроксидными формами ЧАС (рис. 5), в случае полимерных ЧАС (рис. 7) в молекуле полиэлектролита устанавливается равновесие между звеньями полимера, содержащими различные противоионы Cl^- и OH^- .

Как видно из рис. 7, кривые титрования имеют типичный S-образный вид и характеризуются одним скачком pH, что подтверждает предложенные схемы обмена анионов (рис. 5 и 6). Точка эквивалентности (ТЭ) для ЧАС практически соответствует соотношению эквивалентов $n_{\text{экв}}$, равному ~ 1 , и показывает, что все анионы мономера являются доступными для титрования.

Иная картина наблюдается в случае ПДМДААХ, для которого значение ТЭ смещается из щелочной области в кислую: $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7.75, 6.16$ и 5.24 по мере увеличения концентрации полимера от 2.7 и 5.4 до 10.8 мас. % соответственно, что подтверждает pH-чувствительность полиэлектролита согласно схеме (рис. 6). В то же время значение количества эквивалентов HCl практически не различается при изменении концентрации полиэлектролита в 4 раза и составляет $n_{\text{экв}} \approx 0.032$. Этот результат подтверждает, что полиэлектролит в растворе находится в форме полимерного непротекаемого клубка, и доступной для обмена является только часть анионов, находящаяся на поверхности.

Такое состояние полиэлектролита можно охарактеризовать как ПКК. Равновесное распределение противоионов Cl^- или OH^- в ПКК между звеньями ПДМДААХ или соотношение звеньев $k : m$ (рис. 6) будет зависеть от природы обменивающего аниона и, следовательно, приводить к изменению размеров полимерного клубка, что подтверждено нами методом ДСР.

В спектрах ДСР исходного ПДМДААХ (рис. 8a) и обработанного анионитом полимера (ПДМДАА–ОН) (рис. 8b) наблюдаются три моды движения полимерного клубка — быстрая (К), промежуточная (Р) и медленная (М).

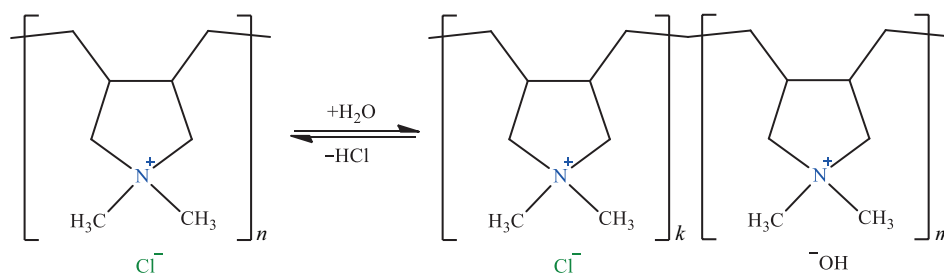


Рис. 6. Схема обмена анионов у аммониевых центров N⁺ в ПДМДААХ в воде. $n = k + m$

Fig. 6. Scheme of anion exchange at ammonium N⁺ centers in polyDADMAC in water ($n = k + m$)

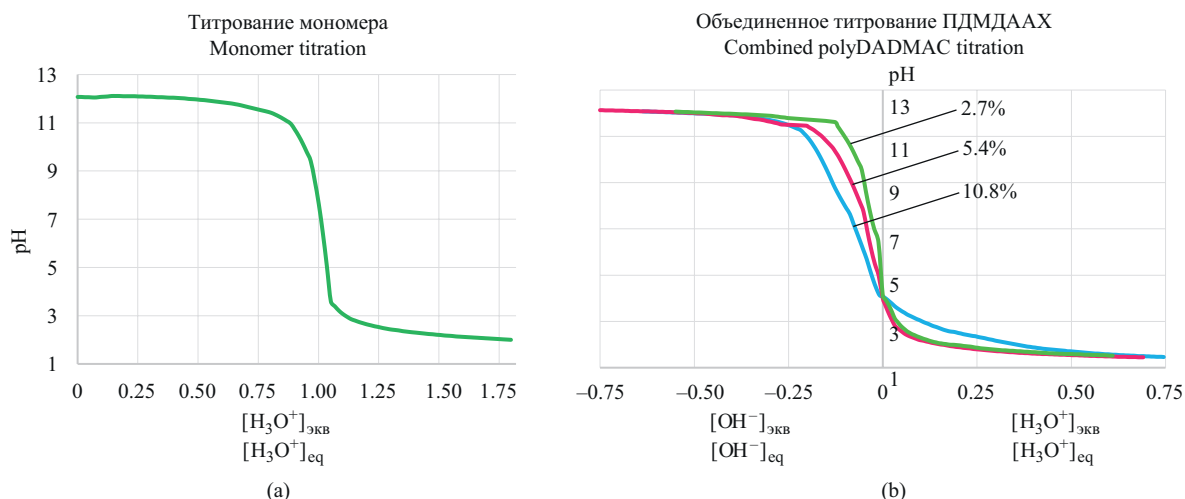


Рис. 7. (а) Кривая титрования мономера и (б) полная кривая титрования 0.3 М полиэлектролита NaOH 0.1 М и HCl 0.1 М.
 $[H_3O^+]_{\text{экв}} = n(\text{HCl})/n(\text{ПДМДААХ})$; $[OH^-]_{\text{экв}} = n(\text{NaOH})/n(\text{ПДМДААХ})$

Fig. 7. (a) Titration curve of the monomer and (b) the full titration curve of the 0.3 M polyelectrolyte with 0.1 M NaOH and 0.1 M HCl.
 $[H_3O^+]_{\text{eq}} = n(\text{HCl})/n(\text{polyDADMAC})$; $[OH^-]_{\text{eq}} = n(\text{NaOH})/n(\text{polyDADMAC})$

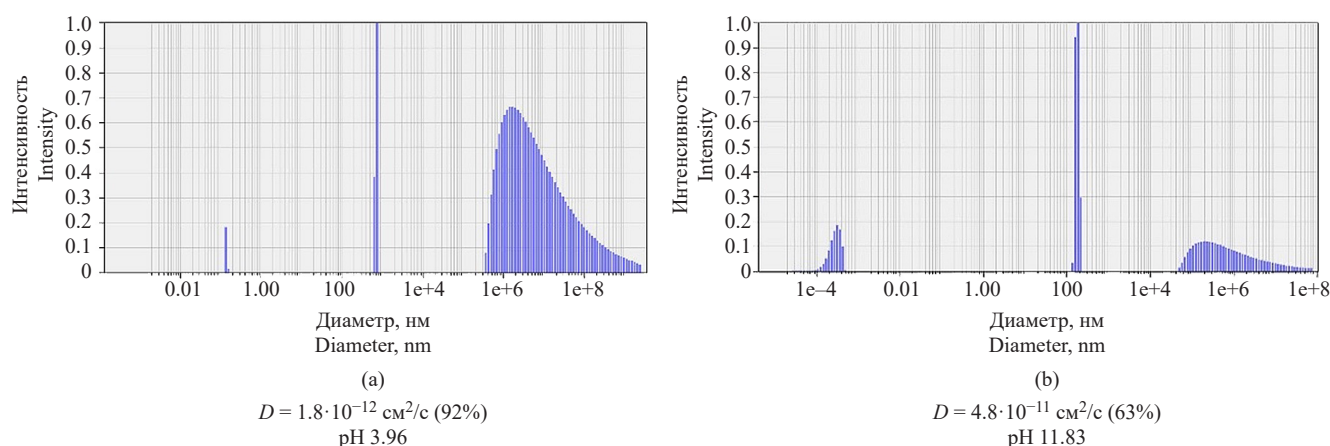


Рис. 8. (а) ДСР-спектры исходного 0.3 М раствора ПДМДААХ и (б) обработанного 0.3 М ПДМДАА–ОН

Fig. 8. Dynamic light scattering (DLS) spectra of the initial 0.3 M polyDADMAC and the treated 0.3 M polyDADMA–OH

В зависимости от концентрации полиэлектролита в ДСР-спектре может проявляться от трех до пяти мод движения [22, 23]. Коэффициенты диффузии D быстрых и медленных мод движения клубков макромолекул линейно зависят от концентрации полимера $C_{\text{п}}$ [23, 24]:

$$D = D_0 \cdot (1 + K_D \cdot C_{\text{п}}), \quad (4)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при $C_{\text{п}} \rightarrow 0$, а константа коэффициента диффузии K_D определяется балансом объемных и гидродинамических взаимодействий. Природа быстрой моды до конца не ясна, в то время как медленная мода характеризует агрегацию или сжатие полимерной цепи в полимерный

клубок [23]. Коэффициенты диффузии медленной моды движения для ПКК с различными неорганическими кислотами представлены в таблице. Медленная мода движения M достигает микронных размеров и представляет наибольший интерес, т.к. содержится в максимальном количестве (таблица).

Как будет показано, состояние ПДМДААХ и количество мод движения полимерных клубков существенно зависит от природы аниона X^{n-} .

Спектры ДСР кислой ПДМДААХ и щелочной ПДМДАА–ОН форм полиэлектролита (рис. 8) заметно отличаются содержанием и коэффициентами диффузии медленной моды M_1 полимерных клубков, что подтверждает влияние природы аниона и кислотности на агрегацию полиэлектролита.

Таблица. Результаты потенциметрического титрования и данные по ДСР системы ПДМДАА–ОН + H_nX_m **Table.** Results of potentiometric titration and DLS data on polyDADMA–ОН + H_nX_m system

Кислота Acid	$n_{\text{экв}}$ n_{eq}	$\text{pH}_{\text{ТЭ}}$ pH_{EP}	К (ТЭ), % F (EP), %	М (ТЭ), % S (EP), %	$D_M (\text{ТЭ}) \cdot 10^{11}$, cm^2/c $D_S (\text{EP}) \cdot 10^{11}$, cm^2/s	$\text{p}K_a(H_nX)$	ΔH_s , кДж/моль ΔH_s , kJ/mol
—*	—	11.83*	8.2*	63.3*	4.80*	—	—
HClO_4 **	0.359	4.69	50.2	48.9	0.03	–15.20	–88.41
HCl	0.205	4.75	22.7	75.0	13	–5.60	–74.52
HNO_3	0.188	6.26	35.9	47.7	7.1	–1.64	–32.90
HBF_4	0.087	7.36	1.9	97.1	58	–0.44	—
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	0.250	5.65	3.1	77.6	15	1.00	—
H_2SO_4	0.048	7.67	66.3	28.6	0.68	–3.0 / 1.9	–76.73
H_3PO_4	0.067 / 0.162	8.89 / 4.43	17.4	74.8	3.3	2.14 / 7.20 / 12.37	–10.71
H_3BO_3	0.077 / 0.296	10.79 / 9.21	33.6	26.7	14	9.24 / 12.40 / 13.30	20.05
H_5IO_6	0.184 / 0.336	8.64 / 4.76	64.9	20.4	6.1	3.29 / 8.31 / 11.60	—

Примечание:

* Данные для 0.3 М раствора ПДМДАА–ОН.

** Наблюдается выпадение осадка белого цвета.

 $n_{\text{экв}} = n(H_nX)/n(\text{ПДМДАА–ОН})$. ΔH_s — теплота сольватации H_nX_m в воде. $\text{pH}_{\text{ТЭ}}$ — значение pH в ТЭ кривой титрования. $D_M (\text{ТЭ})$ — коэффициенты диффузии медленной моды в ТЭ, cm^2/c .

Note:

* Data for 0.3 M polyDADMA–ОН solution.

** A white precipitate is formed.

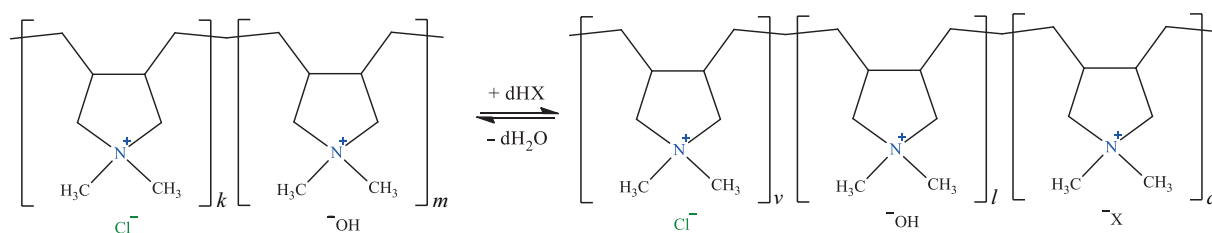
 $n_{\text{eq}} = n(H_nX)/n(\text{polyDADMA–ОН})$. ΔH_s is the heat of H_nX_m solvation in water. pH_{EP} is the pH value at the equivalence points (EP) of the titration curve. $D_S (\text{EP})$ are the diffusion coefficients of the slow mode at the EP, cm^2/s .

Раствор ПДМДАА–ОН характеризуется более узким молекулярно-массовым распределением и повышением вклада быстрой моды движения (К) от 1.0 до 8.2%, в то время как доля медленной моды М падает с 92.0 до 63.3%, что, по-видимому, связано с изменением размера полимерного клубка при увеличении доли звеньев, содержащих анионы OH^- . Коэффициент диффузии моды М увеличивается в 4 раза. Вместе с тем нельзя исключить адсорбцию на анионите части более крупных агрегатов.

В качестве неорганических кислот и солей были выбраны различные по силе ($\text{p}K_a$) и теплоте сольватации H_nX_m в воде (ΔH_s). Результаты

потенциметрического титрования и данные по ДСР системы ПДМДАА–ОН + H_nX_m для ТЭ приведены в таблице.

Как видно из таблицы, степень замещения анионов полиэлектролита на анионы кислот H_nX_m не превышает $n_{\text{экв}} = 0.184\text{--}0.336$, что подтверждает тот факт, что ПДМДААХ в растворе находится в форме полимерного непротекаемого клубка, и доступной для обмена является только часть анионов, находящаяся на поверхности полимерного клубка. В этом случае результатом обмена на анион X^{m-} является наличие 3 типов звеньев в структуре полиэлектролита (рис. 9).

**Рис. 9.** Схема обмена анионов у аммониевых центров N^+ ПДМДААХ с H_nX . $k + m = v + l + d$ **Fig. 9.** Scheme of anion exchange at ammonium N^+ centers of polyDADMAC with H_nX ($k + m = v + l + d$)

В случае HClO_4 в ТЭ при титровании в системе наблюдается образование нерастворимого осадка белого цвета с крайне низким значением коэффициента диффузии медленной моды движения M с $D_M(\text{ТЭ}) = 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Степень замещения анионов одноосновных сильных кислот $n_{\text{эkv}}$ возрастает с увеличением силы кислоты H_nX_m : $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HBF}_4$, при этом ТЭ на кривой титрования симбатно смещается из кислой в щелочную область от $\text{pH}_{\text{ТЭ}} 4.69$ до 7.36. Полученный результат с точки зрения кислотно-основного равновесия показывает, что реакция обмена аниона кислоты X^{n-} происходит преимущественно с участием аниона OH^- полиэлектролита. Исключение составляет аминокислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ с низким значением $\text{p}K_a(\text{H}_n\text{X}) = 1$ в ряду неорганических кислот, но которая способна дополнительно протонироваться по аминогруппе при титровании.

Низкое значение $n_{\text{эkv}} = 0.048$ для сильной двухосновной кислоты H_2SO_4 и одновременное смещение $\text{pH}_{\text{ТЭ}} 7.67$ в щелочную область можно объяснить протеканием реакции обмена с образованием преимущественно аниона HSO_4^- с $\text{p}K_a = 1.9$. Аналогичный эффект наблюдается для других многоосновных кислот.

Трехосновные H_3PO_4 , H_3BO_3 и полиосновная — периодная H_5IO_6 — кислоты характеризуются двумя скачками потенциала pH , причем степень замещения второй стадии увеличивается $n_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{X}^{2-}) > n_{\text{эkv}}(\text{X}^{3-})$ с уменьшением заряда иона, несмотря на обратное

соотношение $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{X}^-) < \text{p}K_a(\text{H}_3\text{X})$, что согласуется с результатами работ [13, 18] по эффективности обмена анионов в ряду Гофмейстера. Изменение природы аниона влияет не только на степень замещения, но и на состояние полимерного клубка (рис. 10).

При понижении силы кислоты $\text{p}K_a$ в ряду кислот наблюдается увеличение коэффициента диффузии медленной моды M $D_M [\text{см}^2/\text{с}]$: $3 \cdot 10^{-13}$ (HClO_4); $7.1 \cdot 10^{-11}$ (HNO_3); $1.3 \cdot 10^{-10}$ (HCl); $5.8 \cdot 10^{-10}$ (HBF_4), что соответствует уменьшению степени ассоциации звеньев полимерного клубка ПКК в том же ряду. Высокое значение коэффициента диффузии медленной моды D_M для HBF_4 (таблица) можно также объяснить ее частичной диссоциацией в щелочной среде ПДМДАА–ОН на H_3BO_3 и HF с образованием ПКК с анионом F^- .

Установлено также, что уменьшение силы $\text{p}K_a$ приводит к появлению от 2 до 3 дополнительных промежуточных мод движения (Р), которые относятся к модам взаимодействия между катионными центрами азота N^+ и анионами и говорит в пользу образования ПКК в форме СРИП с различными значениями коэффициентов диффузии D мод движения полимерных клубков.

При этом наблюдается как уширение, так и увеличение вклада быстрых (К) и промежуточных (Р) мод движения в ряду $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ (рис. 10, таблица), что объясняется нами наличием различных форм анионов кислых и средних солей.

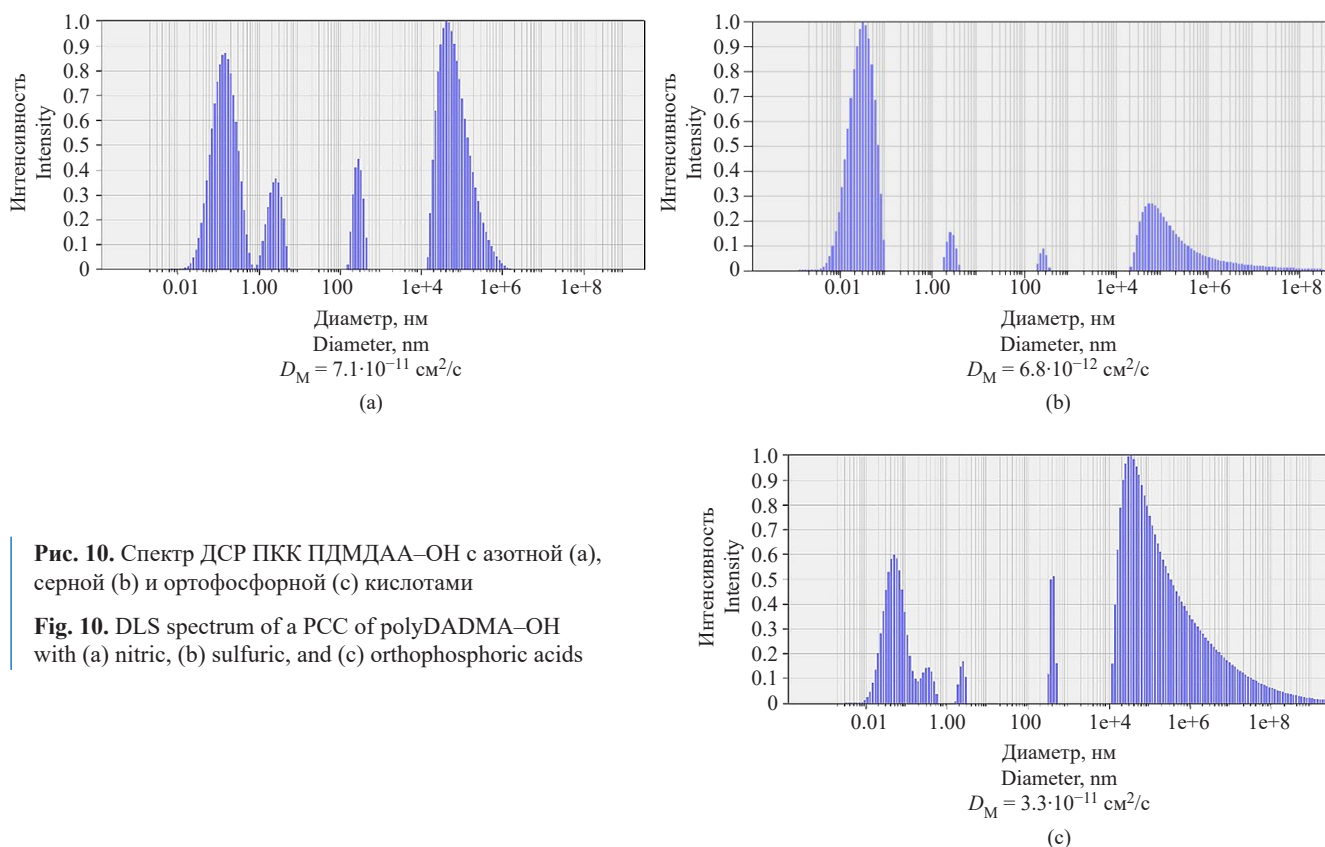


Рис. 10. Спектр ДСР ПКК ПДМДАА–ОН с азотной (а), серной (б) и ортофосфорной (с) кислотами

Fig. 10. DLS spectrum of a PCC of polyDADMA–OH with (a) nitric, (b) sulfuric, and (c) orthophosphoric acids

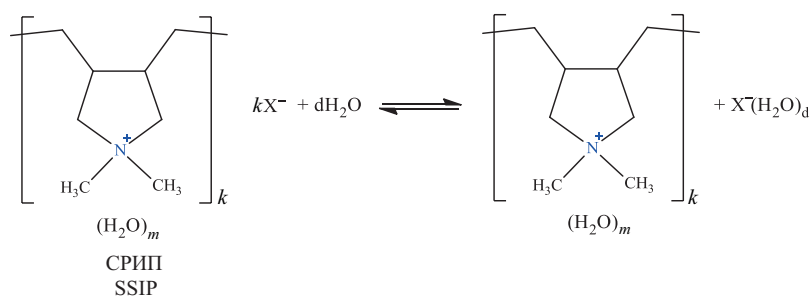


Рис. 11. Схема сольватации аниона СРИП. $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Fig. 11. Scheme of solvation of the solvent-separated ion pair (SSIP) anion: $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Полученный результат показывает, что важным фактором при обмене является также процесс сольватации анионов кислот X^{n-} молекулами воды (рис. 11), который будет влиять как на прочность ПКК, так и на степень диссоциации СРИП на полимерный катион и сольватированные анионы $\text{X}^{n-}(\text{H}_2\text{O})_d$.

Для оценки степени сольватации анионов X^{n-} в работе использованы теплоты растворения кислот H_nX . Понижение экзотермичности теплоты растворения неорганической кислоты от $\Delta H_s = -88.4$ до -10.71 кДж/моль кислот H_nX (таблица) приводит к симбатному уменьшению степени замещения анионов X^{n-} полимерного клубка от $n_{\text{эКВ}} = 0.359$ до 0.048, что подтверждает присутствие в растворе не только агрегатов СРИП, но и диссоциированных форм полиэлектролита. Исключение составляют серосодержащие кислоты H_2SO_4 и $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, образующие при титровании анионы HSO_4^- и NH_2SO_3^- .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ДСР, потенциометрии и ИК-спектроскопии показано, что полимерный электролит ПДМДААХ находится в водном растворе в форме непротекаемых полимерных клубков, представляющих собой полимерные сольватно-разделенные ионные пары СРИП. Установлено наличие обмена аниона Cl^- полиэлектролита на ион OH^- воды или анионы X^{n-} неорганических кислот с образованием звеньев полимерной цепи, содержащих различные противоионы. Обмен анионов протекает преимущественно на поверхности полимерного клубка, что ограничивает степень замещения анионов и зависит от силы, природы и основности кислот H_nX_m . Полученные формы замещенного полиэлектролита можно отнести к ПКК.

Замещение анионов сильных кислот X^{n-} происходит преимущественно с участием аниона OH^- полиэлектролита и снижается с уменьшением силы кислоты HX от $n_{\text{эКВ}} = 0.336$ до 0.07 в ряду $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HBF}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$, что приводит также

к существенным изменениям размеров ПКК клубка медленной моды движения, для которого величина коэффициента увеличивается от $D = 3.0 \cdot 10^{-13}$ см²/с до $1.3 \cdot 10^{-10}$ см²/с, что соответствует уменьшению степени ассоциации звеньев полимерного клубка ПКК в том же ряду.

Степень обмена для многоосновных кислот ограничивается образованием, в основном, одноосновных анионов HSO_4^- , H_2PO_4^- , соответствующих первой стадии замещения. Выпадение из тенденции влияния силы кислот H_3BO_3 и H_5IO_6 объясняется их способностью образования в растворе полимерных форм анионов, стабилизируемых полимерной матрицей ПДМДААХ.

Установлено, что важным фактором, влияющим на обмен анионов при аммониевых центрах ПЧАС, является степень сольватации анионов кислот X^{n-} молекулами воды. Понижение степени сольватации кислот (ΔH_s) H_nX_m в воде симбатно уменьшает степень замещения анионов X^{n-} полимерного клубка, а также прочность образующего ПКК и его способность диссоциировать на полимерный катион и сольватированные анионы $\text{X}^{n-}(\text{H}_2\text{O})_d$.

Вклад авторов

Я.Н. Голубева — проведение исследований, сбор и обработка материала, написание текста статьи.

А.В. Крылов — разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Т.А. Чеботарева — обзор публикаций по теме статьи.

Authors' contributions

Ya.N. Golubeva — conducting research, collecting and processing the material, and writing the text of the article.

A.V. Krylov — development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

T.A. Chebotareva — reviewing publications on the topic of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева Я.Н., Чеботарева Т.А., Токарева А.А., Крылов А.В., Жеглатый П.В. Перспективы разработки методов очистки коллоидных осадков шлам – лигнина ОАО «Байкальского целлюлозного комбината» полимерными электролитами. *Химическая безопасность*. 2023;7(2):55–73. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.2.25004>
2. Monney I., Buamah R., Donkor E.A., et al. Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019;26(13):12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>
3. Xin-Hui Su C., Tow Teng T., Morad N. Optimization of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica J. Energy Environ.* 2016;7(1):31–38.
4. Abujazar M., Karaağaç S.U., Bashir M.J.K., et al. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *J. Cleaner Product.* 2022;345:131–133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>
5. Кабанов В.А. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2004;46(5):759–782.
6. Токарева А.А., Крылов А.В., Бондарева А.М., Чеботарева Т.А., Жеглатый П.В. Комплексные подходы к очистке сложно загрязненных сточных вод. *Химическая безопасность*. 2023;7(1):81–92. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>
7. Жеглатый П.В., Боброва И.В., Крылов А.В., Носик Н.Н., Носик Д.Н. Новые вирулицидные средства, содержащие комплекс на основе полипирролидиниевых полимеров: пат. 2782065 РФ. Заявка № 2021105431; заявл. 03.03.2021; опубл. 21.10.2022.
8. Kristianto H., Rahman H., Prasetyo S., et al. Removal of Congo red aqueous solution using *Leucaena leucocephala* seed's extract as natural coagulant. *Appl. Water Sci.* 2019;9:88. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2>
9. Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H., et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazardous Mater.* 2011;185(2–3):1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>
10. Нестеров Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. М.: ОАО «Атомредметзолото»; 2007. 480 с.
11. Матвейчук Ю.В., Станисhevский Д.В. Анионообменная экстракция двузарядных анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра. *Журн. аналит. химии*. 2020;75(6):496–501. <https://doi.org/10.31857/S0044450220040106>
12. Kuzmin V.I., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., et al. Effect of solvation-dehydration of quaternary ammonium base salts in the organic phase on the selectivity of anion-exchange extraction. *Sep. Sci. Technol.* 2023;58(7):1283–1294. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3967023>
13. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В., Окаев Е.Б. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию двузарядных ионов. *Журн. физ. химии*. 2006;80(6):1104–1109.
14. Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., et al. Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011;22(11):1978–1990. <https://doi.org/10.1007/s13361-011-0238-1>

REFERENCES

1. Golubeva Ya.N., Chebotareva T.A., Tokareva A.A., Krylov A.V., Zheglaty P.V. Prospects the development of urification methods of sludge-lignin deposits of JSC “Baikal Pulp Mill” with polymer electrolytes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chem. Safety Sci.* 2023;7(2):55–73 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.2.25004>
2. Monney I., Buamah R., Donkor E.A., et al. Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019;26(13):12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>
3. Xin-Hui Su C., Tow Teng T., Morad N. Optimization of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica J. Energy Environ.* 2016;7(1):31–38.
4. Abujazar M., Karaağaç S.U., Bashir M.J.K., et al. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *J. Cleaner Product.* 2022;345:131–133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>
5. Kabanov V.A. From synthetic polyelectrolytes to polymer-subunit vaccines. *Pure Appl. Chem.* 2004;76(9):1659–1677. <https://doi.org/10.1351/pac200476091659> [Original Russian Text: Kabanov V.A. From synthetic polyelectrolytes to polymer-subunit vaccines. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2004;46(5):759–782 (in Russ.).]
6. Tokareva A.A., Krylov A.V., Bondareva A.M., Chebotareva T.A., Zheglaty P.V. Integrated approaches to the treatment of highly polluted wastewater. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chem. Safety Sci.* 2023;7(1):81–92 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>
7. Zheglaty P.V., Bobrova I.V., Krylov A.V., Nosik N.N., Nosik D.N. *New Virucidal Agents Containing Complex Based on Polypyrrolidinium Polymers*: RF Pat. 2782065. Publ. 21.10.2022 (in Russ.).
8. Kristianto H., Rahman H., Prasetyo S., et al. Removal of Congo red aqueous solution using *Leucaena leucocephala* seed's extract as natural coagulant. *Appl. Water Sci.* 2019;9:88. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2>
9. Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H., et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazardous Mater.* 2011;185(2–3):1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>
10. Nesterov Yu.V. *Ionity i ionoobmen. Sorbtionnaya tekhnologiya pri dobyche urana i drugikh metallov metodom podzemnogo vyshchelachivaniya* (Ionites and Ion Exchange. Sorption Technology in the Extraction of Uranium and Other Metals by Underground Leaching). Moscow: Atomredmetzoloto; 2007. 480 p. (in Russ.).
11. Matveichuk Yu.V., Stanishevskii D.V. Anion-Exchange Extraction of Doubly Charged Anions by Higher Quaternary Ammonium Salts with Different Steric Accessibility of the Exchange Center. *J. Anal. Chem.* 2020;75(6):711–716. <https://doi.org/10.1134/S1061934820040097> [Original Russian Text: Matveichuk Yu.V., Stanishevskii D.V. Anion-Exchange Extraction of Doubly Charged Anions by Higher Quaternary Ammonium Salts with Different Steric Accessibility of the Exchange Center. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2020;75(6):496–501 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450220040106>]
12. Kuzmin V.I., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., et al. Effect of solvation-dehydration of quaternary ammonium base salts in the organic phase on the selectivity of anion-exchange extraction. *Sep. Sci. Technol.* 2023;58(7):1283–1294. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3967023>

15. Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J., *et al.* On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series. *Sci. China Chem.* 2014;57(1):36–47. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5019-1>
16. Цыганов А.Р., Рахман'ко Е.М., Старобинец Г.Л. Анионообменная экстракция кислотных красителей солями тринионадодециламмония. *Вестн. АН БССР. Серия химических наук.* 1980;2:61–66.
17. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Okaev E.B., Pomelenok E.V., Nazarov V.A. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity. *Talanta.* 2004;63(1):119–130. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.019>
18. Тегер А.А. *Физико-химия полимеров.* М.: Научный мир; 2007. 573 с.
19. Anouti M., Caillon-Caravanier M., Le Floch C. Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties: Fragility and Ionicity Rule. *J. Phys. Chem. B.* 2008;112(31):9412–9416. <https://doi.org/10.1021/jp803489n>
20. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* 2002;4(2):73–80. <https://doi.org/10.1039/B110838G>
21. Pernak J., Legosz B., Walkiewicz F., Klejdysz T., Borkowsky A., Chrzanowski L. Ammonium ionic liquids with anion of natural origin. *RSC Adv.* 2015;5(80):65471–65480. <https://doi.org/10.1039/C5RA11710K>
22. Eneh C.L., Nixon K., Lalwani S.M., *et al.* Solid-Liquid-Solution Phases in Poly(diallyldimethylammonium) / Poly(allylic acid) Polyelectrolyte Complexes at Varying Temperatures. *Macromolecules.* 2024;57(5):2363–2375. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00258>
23. Есакова А.С., Лаптинская Т.В., Литманович Е.А. Диффузия полидiallyлдиметиламмония хлорида в водных растворах с добавленной солью. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2010;2:50–56.
24. Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. Динамика полимерной цепи в водных и водно-солевых растворах полидиметилдiallyлдиметиламмоний хлорида. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2000;42(6):1035–1041.
25. Marcelo G., Tarazona M. P., Saiz E. Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). *Polymer.* 2005;46(8):2584–2594. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.078>
26. Литманович Е.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Влияние концентрационного режима раствора поли-(N,N')-дiallyлдиметиламмоний хлорида на процессы самоорганизации в его смесях с додецилсульфатом натрия. *Доклады Академии наук.* 2000;373(3):350–354.
27. Jia X., Zhan X., Gong X., *et al.* Thermal decomposition mechanism of poly(dimethyldiallylammonium chloride). *Therm. Anal. Calorim.* 2022;147(7):4589–4596. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10860-w>
28. Krylov A.V., Tokareva A. A., Syromyatnikov P.A., Novichkova P.M., Zheglatiy P.V. Abnormal behavior of supramolecular systems based on quaternary ammonium salts and hydroxides in aqueous solutions. *AIP Conf. Proc.* 2022;2390(1):020040. <https://doi.org/10.1063/5.0070097>
13. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Pomelenok E.V., *et al.* Effect of the steric accessibility of the exchange site in long-chain quaternary ammonium salts on the anion-exchange extraction of divalent ions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006;80(6):969–973. <https://doi.org/10.1134/S0036024406060239> [Original Russian Text: Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Pomelenok E.V., Okaev E.B. Effect of the steric accessibility of the exchange site in long-chain quaternary ammonium salts on the anion-exchange extraction of divalent ions. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2006;80(6):1104–1109 (in Russ.).]
14. Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., *et al.* Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011;22(11):1978–1990. <https://doi.org/10.1007/s13361-011-0238-1>
15. Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J., *et al.* On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series. *Sci. China Chem.* 2014;57(1):36–47. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5019-1>
16. Tsyganov A.R., Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L. Anion exchange extraction of acid dyes with trinyonadodecylammonium salts. *Izvestiya AN BSSR. Seriya khimicheskikh nauk = Proceedings of Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series.* 1980;2:61–66 (in Russ.).
17. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Okaev E.B., Pomelenok E.V., Nazarov V.A. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity. *Talanta.* 2004;63(1):119–130. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.019>
18. Тегер А.А. *Физико-химия полимеров (Physico-Chemistry of Polymers).* Moscow: Nauchnyi mir; 2007. 573 p. (in Russ.).
19. Anouti M., Caillon-Caravanier M., Le Floch C. Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties: Fragility and Ionicity Rule. *J. Phys. Chem. B.* 2008;112(31):9412–9416. <https://doi.org/10.1021/jp803489n>
20. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* 2002;4(2):73–80. <https://doi.org/10.1039/B110838G>
21. Pernak J., Legosz B., Walkiewicz F., Klejdysz T., Borkowsky A., Chrzanowski L. Ammonium ionic liquids with anion of natural origin. *RSC Adv.* 2015;5(80):65471–65480. <https://doi.org/10.1039/C5RA11710K>
22. Eneh C.L., Nixon K., Lalwani S.M., *et al.* Solid-Liquid-Solution Phases in Poly(diallyldimethylammonium) / Poly(allylic acid) Polyelectrolyte Complexes at Varying Temperatures. *Macromolecules.* 2024;57(5):2363–2375. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00258>
23. Esakova A.S., Laptinskaya T.V., Litmanovich E.A. Diffusion of polydiallyldimethylammonium chloride in aqueous solutions with added salt. *Moscow University Physics Bulletin.* 2010;65(2):119–125. <https://doi.org/10.3103/S0027134910020098> [Original Russian Text: Esakova A.S., Laptinskaya T.V., Litmanovich E.A. Diffusion of polydiallyldimethylammonium chloride in aqueous solutions with added salt. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3. Fizika. Astronomiya.* 2010;2:50–56 (in Russ.).]
24. Litmanovich E.A., Orlenova A.P., Korolev B.A., Kasaikin V.A., Kulichikhin V.G. Dynamics of the polymer chain in aqueous and salt-containing aqueous solutions of poly(dimethyl diallylammonium chloride). *Polym. Sci. Ser. A.* 2000;42(6):689–693.

- [Original Russian Text: Litmanovich E.A., Orleneva A.P., Korolev B.A., Kasaikin V.A., Kulichikhin V.G. Dynamics of the polymer chain in aqueous and salt-containing aqueous solutions of poly(dimethyl diallylammonium chloride). *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2000;42(6):1035–1041 (in Russ.).]
25. Marcelo G., Tarazona M. P., Saiz E. Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). *Polymer*. 2005;46(8):2584–2594. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.078>
26. Litmanovich E.A., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. Effect of the concentration of poly-(*N,N'*-diallyldimethylammonium chloride) in a solution on the self-organization in its mixtures with sodium dodecyl sulfate. *Doklady Physical Chemistry*. 2000;373(1–3):121–124. [Original Russian Text: Litmanovich E.A., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. Effect of the concentration of poly-(*N,N'*-diallyldimethylammonium chloride) in a solution on the self-organization in its mixtures with sodium dodecyl sulfate. *Doklady Akademii nauk*. 2000;373(3):350–354 (in Russ.).]
27. Jia X., Zhan X., Gong X., *et al.* Thermal decomposition mechanism of poly(dimethyldiallylammonium chloride). *Therm. Anal. Calorim.* 2022;147(7):4589–4596. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10860-w>
28. Krylov A.V., Tokareva A. A., Syromyatnikov P.A., Novichkova P.M., Zheglatiy P.V. Abnormal behavior of supramolecular systems based on quaternary ammonium salts and hydroxides in aqueous solutions. *AIP Conf. Proc.* 2022;2390(1):020040. <https://doi.org/10.1063/5.0070097>

Об авторах

Голубева Ярослава Николаевна, аспирант, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: golubeva.ya.n@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0008-2344-6933>

Крылов Александр Владимирович, к.х.н., доцент, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, SPIN-код РИНЦ 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Чеботарева Татьяна Александровна, магистр, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: chiebotariova.t@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8412-7098>

About the Authors

Yaroslava N. Golubeva, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: golubeva.ya.n@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0008-2344-6933>

Alexander V. Krylov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, RSCI SPIN-code 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Tatyana A. Chebotareva, Master Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: chiebotariova.t@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8412-7098>