

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), А. Х. Бикмеева (к.х.н., доц.), Н. В. Ермолаева (магистрант),
К. М. Бабанкина (магистрант), В. С. Серебренникова (студ.)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА И ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: irina-0472@yandex.ru

I. N. Kulyashova, A. Kh. Bikmееva, N. V. Ermolaeva, K. M. Babankina, V. S. Serebrennikova

PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES FORMATION BASED ON LIGNOSULFONATE AND POLYDIALYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

Представлены физико-химические закономерности образования водорастворимого полиэлектролитного комплекса на основе лигносульфоната натрия и полидиаллилдиметиламмоний хлорида, состав которого определен на основе электрохимических эквивалентов мономерных звеньев исходных полимеров. Методом анализа главных компонент установлена стехиометрическая точка комплексообразования и определены технологические границы агрегативной устойчивости. Показано, что для предотвращения микрокоагуляции и сохранения полной водорастворимости реагента нефтегазодобычи, массовое соотношение компонентов в системе лигносульфонат : полидиаллилдиметиламмоний хлорида должно составлять более 10:1 (в анионной области) или менее 3:1 (в катионной области). Методом ИК-Фурье спектроскопии подтверждено формирование полиэлектролитного комплекса. Полученные количественные спектральные сдвиги интенсивностей (в зонах 0.206 для сульфогрупп и 0.089 для алифатического сектора) подтверждают образование интерполимерного комплекса.

Ключевые слова: ИК-спектр; импедансометрия; интенсивность полос поглощения; лигносульфонат натрия; метод главных компонент; полианион; полидиаллилдиметиламмоний хлорид; полиэлектролит; полиэлектролитный комплекс; природный полимер; синтетический полимер; функциональные группы

The paper presents the physicochemical patterns of formation of a water-soluble polyelectrolyte complex based on sodium lignosulfonate and polydiallyldimethylammonium chloride, the composition of which was determined based on the electrochemical equivalents of the monomer units of the original polymers. Using the principal component analysis method, the stoichiometric point of complex formation was established and the technological limits of aggregation stability were determined. It is shown that in order to prevent microcoagulation and maintain complete water solubility of the oil and gas production reagent, the mass ratio of the components in the lignosulfonate: polydiallyldimethylammonium chloride system should be either greater than 10:1 (in the anionic region) or less than 3:1 (in the cationic region). The formation of the polyelectrolyte complex was confirmed by FTIR spectroscopy. The obtained quantitative spectral shifts of intensities (especially in the zones of 0.206 for sulfo groups and 0.089 for the aliphatic sector) confirm the formation of the interpolymer complex

Key words: absorption band intensity; functional groups; impedance spectroscopy; IR spectrum; natural polymer; polyallyldimethylammonium chloride; polyanion; polyelectrolyte; polyelectrolyte complex; principal component analysis; sodium lignosulfonate; synthetic polymer

Дата поступления 31.01.26

Современный этап развития нефтегазодобывающей отрасли характеризуется непрерывным ростом доли трудноизвлекаемых запасов, высокой обводненностью пластов и усложнением горно-геологических условий эксплуатации скважин¹. В связи с этим принципиальное значение приобретает разработка и внедрение новых высокоэффективных химических реагентов полимерного типа для регулирования и стабилизации параметров буровых растворов и интенсификации добычи нефти. Среди многообразия полимерных систем особый интерес вызывают полиэлектролитные комплексы (ПЭК), образующиеся в результате межмолекулярных взаимодействий противоположно заряженных полиионов².

Актуальность создания и исследования ПЭК обусловлена уникальной способностью этих систем к комплексообразованию в водных средах и возможностью направленного регулирования физико-химических и реологических свойств ПЭК непосредственно в технологическом процессе, что открывает широкие перспективы для их применения в условиях нефтегазодобычи.

Наиболее перспективным и экономически оправданным подходом к формированию ПЭК является сочетание в одной системе природных и синтетических водорастворимых полимеров. Модификация природных макромолекул синтетическими полиэлектролитами позволяет получать гибридные комплексы, обладающие рядом выраженных преимуществ перед индивидуальными компонентами^{3–5}.

Использование природных полимеров, таких как лигносульфонаты (крупнотоннажные отходы целлюлозно-бумажной промышленности), обеспечивает конечным реагентам низкую себестоимость, экологическую безопасность, биоразлагаемость и доступность сырьевой базы. Лигносальфонаты обладают высокой поверхностной активностью, однако их самостоятельное применение часто ограничено слабой устойчивостью к поливалентным солям и жестким пластовым условиям⁶.

Введение в систему полидиаллилдиметиламоний хлорида (ПДАДМАХ), являющегося линейным синтетическим поликатионом, позволяет поликомплексу сохранять устойчивость к агрессивному воздействию высокотемпературных и высокоминерализованных пластовых вод^{7,8}. При этом варьирование соотношения исходных компонентов и ионной силы среды открывает возможности для направленного регулирования реологических свойств, позволяя получать полиэлектролитные комплексы с заданными вязкостными параметрами в широком диапазоне от подвижных дисперсных растворов до плотных пространственно-сшитых гидрогелей. Дополнительным

преимуществом таких систем является их улучшенная адсорбционная способность, благодаря которой комплексы эффективно закрепляются на пористой поверхности как терригенных, так и карбонатных коллекторов, формируя прочные протяженные гидроизоляционные экраны непосредственно в пластовых условиях. С практической точки зрения важным аспектом выступает высокая эколого-экономическая эффективность разработки, поскольку частичная замена дорогостоящего синтетического полимера на доступный лигносульфонат натрия существенно снижает себестоимость производства итогового химического реагента без потери его целевых функциональных и технологических свойств.

Традиционные методы контроля формирования ПЭК (вискозиметрия, потенциометрическое титрование, турбидиметрия и динамическое рассеяние света) обладают рядом ограничений. Применение известных методов требуют сильного разбавления растворов, либо фиксируют изменения лишь на макроуровне, не позволяя оценивать кинетику фазовых переходов в реальном времени, особенно в концентрированных или непрозрачных технологических средах к которым относятся растворы лигносульфонатов⁹.

В связи с этим, применение метода спектроскопии электрохимического импеданса (импедансометрии) является актуальной и открывает новые технологические перспективы. Метод позволяет с высокой точностью регистрировать точку эквивалентности, определяющую стехиометрическое соотношение зарядов сульфогрупп лигносульфоната и четвертичных аммониевых групп ПДАДМАХ, при которой проводимость системы падает до минимума из-за максимальной нейтрализации зарядов¹⁰. Импедансометрия не нарушает термодинамическое равновесие системы, не требует разбавления или специальной пробоподготовки. Это позволяет использовать метод как экспресс-тест непосредственно в реакторе при промышленном производстве реагента.

Таким образом, изучение физико-химических закономерностей формирования ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ с применением метода импедансометрии представляет собой актуальную практическую задачу, решение которой направлено на расширение ассортимента и области применения реагентов для нефтегазохимического комплекса.

Материалы и методы

В качестве анионного компонента комплекса использовали лигносульфонат натрия – технический жидкий производства ОАО «Сясьский

ЦБК», СТО 8418-022-2010 с массовой долей сухих веществ не менее 47%, концентрацией ионов водорода в водном растворе – не менее 4.0 ед. рН; условной вязкостью не более 320 с, плотностью – 1230 кг/м³.

В качестве катионного компонента комплекса использовали полиэлектролит полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) водорастворимый марки ВПК-402 производства ОАО «БСК» (ТУ 2227-184-00203312-2012) с массовой долей основного вещества не менее 25%, массовой долей хлористого натрия не более 13% и остаточного мономера не более 0.5%, кинематической вязкостью раствора полиэлектролита не менее 2 мм²/с и водородным показателем 4–8 ед. рН.

Для получения стабильных водорастворимых полиэлектролитных комплексов (ПЭК), устойчивых к макрофазовому расслоению (коагуляции), расчет состава систем производили на основе электрохимических эквивалентов мономерных звеньев исходных полимеров ¹¹.

Поскольку ПДАДМАХ является сильным линейным полиэлектролитом, молекулярная масса $M_{\text{звена ПДАДМАХ}}$ его структурного мономерного звена ($C_8H_{16}NCl$), несущего один элементарный положительный заряд (N^+), строго фиксирована и составляет 161.5 г/моль ¹².

Лигносультфонат натрия (ЛСТ) представляет собой нерегулярный природный полимер, усредненное фенилпропановое структурное звено (C_9 -структура) которого обладает молекулярной массой порядка 215 г/моль. С учетом средней степени сульфирования ($\alpha \approx 0.4$) ¹³, эквивалентная масса ЛСТ, приходящаяся на один активный отрицательный заряд сульфогруппы ($-SO_3^-$), рассчитывалась по формуле (1):

$$M_{\text{экв}}(\text{ЛСТ}) \frac{M_{\text{звена}}}{\alpha} = \frac{215}{0.4} = 537.5 \text{ г/моль} \quad (1)$$

Для потенциометрии полимерных комплексов оптимальной является концентрация заряженных центров в диапазоне от 0.005 до 0.01 моль/л ¹⁴.

Для приготовления 100 мл рабочего раствора потребуется 0.1615 г ПОЛИДАДМАХ в пересчете на абсолютно сухое вещество:

$$m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{звена}} = 0.01 \cdot 161.5 = 1.615 \text{ г/л}$$

Для приготовления 100 мл рабочего раствора потребуется 0.5375 г лигносультфоната натрия в пересчете на абсолютно сухое вещество:

$$m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{звена}} = 0.01 \cdot 537.5 = 5.375 \text{ г/л}$$

Чтобы стабилизировать показания потенциала и исключить влияние конформационных эф-

фектов титрование проводили в присутствии фоновой соли 0.01 М NaCl, которая обеспечивает минимально необходимую ионную силу для стабилизации показаний электрода, но при этом не экранирует заряды полимеров. В таких условиях сохраняется строгая эквимольная стехиометрия взаимодействия реакционных центров (1:1) ¹⁵.

В измерительную ячейку потенциометра вносили 20.0 мл рабочего раствора лигносультфоната натрия ($C = 5.375$ г/л), приготовленного на основе фоновой соли 0.01 М NaCl. В контролируемую среду при постоянном интенсивном перемешивании на магнитной мешалке порционно вводили рабочий раствор ПДАДМАХ ($C = 1.615$ г/л), содержащий аналогичную концентрацию фоновой соли, с фиксацией параметров системы после достижения термодинамического равновесия на каждом шаге титрования.

Спектры импеданса в формате диаграммы Найквиста регистрировали с помощью электрохимического комплекса «Элинс» марки Р-40Х при потенциале индикаторного электрода равным нулю с постоянным перемешиванием исследуемого раствора. Единичные режимы регистрации спектральных данных подбирали на основании литературных данных ¹⁶.

Полученные спектры преобразовали в массив данных с помощью программного обеспечения Microsoft Excel. Для хеометрической обработки спектральных данных импедансометрического титрования использовали метод главных компонент, реализованный в программном обеспечении фирмы CAMO The Unscrambler. Точку эквивалентности определяли методом двух касательных по точке перегиба кривой титрования на графике счетов.

Потенциометрическое титрование позволяет зафиксировать изоэлектрическую точку и определить стехиометрический состав образующегося полиэлектролитного комплекса.

Идентификация структуры ПЭК спектральным методом (ИК-Фурье) базировалась на фиксации смещения или исчезновения характеристических полос поглощения функциональных групп исходных полимеров за счет образования межцепных ионных связей.

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) исследуемых образцов анализировали с помощью ИК-Фурье спектрометра i-Red 7800 u-L (Silab, Китай) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4.0 см⁻¹. Обработка данных проводилась в программном обеспечении SiLab WSI. Для регистрации спектров жидкие и твердые образцы наносились на приставку НПВО-Алмаз.

Результаты и их обсуждение

Изучение межмакромолекулярных взаимодействий в системе лигносульфонат : ПДАДМАХ электрохимическими методами связано с обработкой многомерных массивов данных. Для корректной интерпретации частотных зависимостей комплексного импеданса на каждом шаге титрования был применен хемометрический метод анализа главных компонент (МГК). Этот подход позволил спроецировать многомерное спектральное пространство на двухмерную плоскость главных компонент РС-1 и РС-2. Результаты МГК-моделирования спектров импеданса реакции титрования лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ представлены на рис. 1.

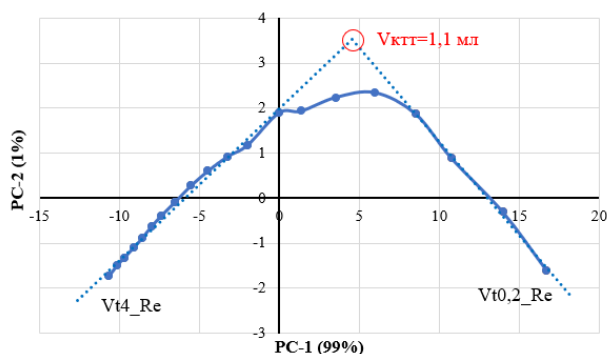


Рис. 1. График счетов титрования лигносульфоната с ПДАДМАХ

Применение метода анализа главных компонент (МГК) к массиву данных импедансометрического титрования позволило с высокой точностью установить стехиометрическую точку комплексообразования. Графическая экстраполяция линейных участков первой главной компоненты (РС-1), описывающей 99% дисперсии системы, выявила четкий перелом при объеме титранта $V_{\text{кит}} = 1.1$ мл. Установлено, что в диапазоне до вве-

дения 1.1 мл ПДАДМАХ система сохраняет агрегативную устойчивость, формируя растворимый полиэлектролитный комплекс с отрицательно заряженной гидрофильной оболочкой из избыточных макромолекул лигносульфоната. Область непосредственно за точкой перегиба ($V > 1.1$ мл) характеризуется гидрофобизацией поликомплексных частиц вследствие их электронейтральности, что приводит к потере растворимости и переходу системы в гетерогенное состояние (микро- и макроаглогация). Дальнейшее движение по траектории РС-1 отражает процесс электростатической перезарядки комплекса избыточными макроионами ПОЛИДАДМАХ, возвращающий системе агрегативную устойчивость в катионной области.

На основании данных импедансометрического титрования и хемометрического анализа МГК определены технологические границы агрегативной устойчивости полиэлектролитного комплекса. Для предотвращения микроаглогации и сохранения полной водорастворимости реагента нефтегазодобычи, массовое соотношение компонентов в системе Лигносульфонат : ПДАДМАХ должно составлять либо более 10:1 (в анионной области), либо менее 3:1 (в катионной области). Интервал соотношений от 4:1 до 8:1 является критическим и ведет к фазовому расслоению системы.

Для подтверждения получения полиэлектролитного комплекса проведены сравнительные исследования образцов ПЭК относительно исходных компонентов методом ИК-Фурье спектроскопии.

На рис. 2 представлен ИК-спектр поглощения исходного лигносульфоната натрия с указанием основных характеристических полос, определяющих структуру природного ароматического полианиона.

В ИК спектрах образца лигносульфоната натрия присутствуют уширенные полосы поглощения –ОН групп при $3374\text{--}3255\text{ см}^{-1}$. Полоса при

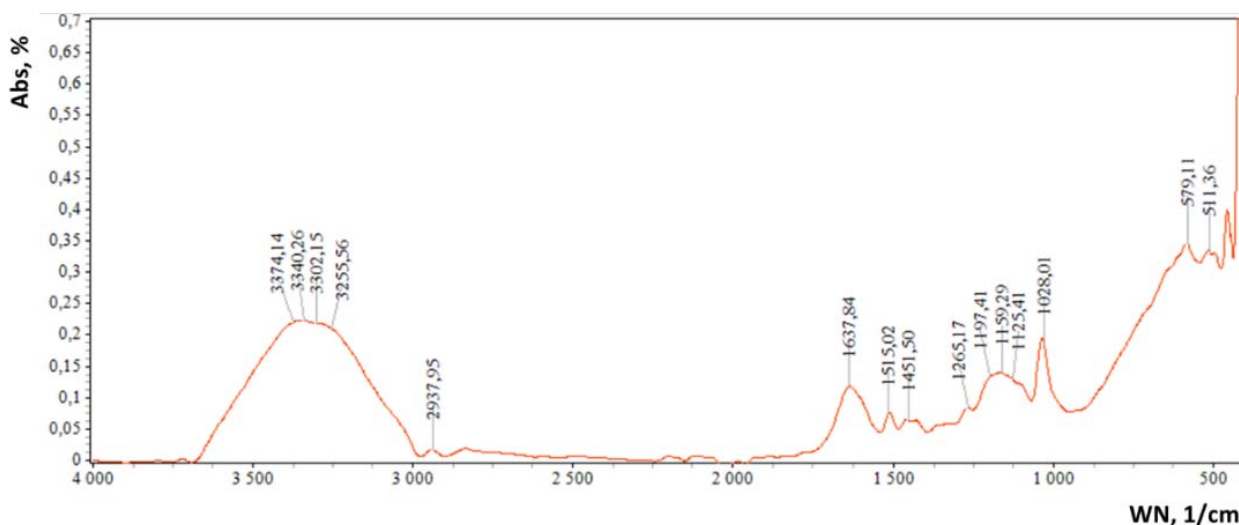


Рис. 2. ИК-спектр лигносульфоната

2938 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями алифатических С–Н связей, тогда как полоса поглощения при 1451 см^{-1} соответствует их деформационным колебаниям в $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ группах. Сигнал при 1637 см^{-1} соответствует ароматическим колебаниям С=С связей в бензольных кольцах лигнина. Полоса поглощения при 1515 см^{-1} характеризует ароматическое кольцо лигнина, подтверждая его присутствие в структуре вещества. Следует отметить, что сигналы при 1267, 1197, 1159 см^{-1} связаны с асимметричными валентными колебаниями S=O связей в сульфонатных группах ($-\text{SO}_3^-$). Область 579–511 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей С–S. Полоса 1028 см^{-1} обусловлена колебаниями эфирных (С–О–С) и сульфогрупп (рис. 2).

На представленном ИК-спектре поглощения исходного ПДАДМАХ четко фиксируются ключевые полосы, характерные для циклической пирролидиновой структуры цепи и четвертичных аммониевых групп (рис. 3). Область (1300–600 см^{-1}) характеризуется отсутствием выраженных полос поглощения и наличием ровного профиля (базовой линии) спектра, что существенно облегчит даль-

нейшую идентификацию сульфогрупп лигносульфоната при анализе ПЭК.

ИК-спектр катионного синтетического полиэлектролита демонстрирует уширенную полосу поглощения в области 3382–3285 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям О–Н групп, связанным с присутствием влаги (сухой остаток товарной формы – 25%). Эти сигналы могут частично перекрываться с колебаниями N–H групп, полоса поглощения которых соответствует 1637 см^{-1} , тогда как пик при 1472 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям метиленовых ($-\text{CH}_2$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп, а также колебаниям связи С–N. Область низких частот 600–400 см^{-1} обусловлена колебаниями четвертичного аммониевого центра $[-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]$, а так же возможно, связи С–Cl.

ИК-спектр полученного ПЭК отличается от спектра лигносульфоната преимущественно интенсивностью полос поглощения, соответствующих функциональных групп (рис. 4).

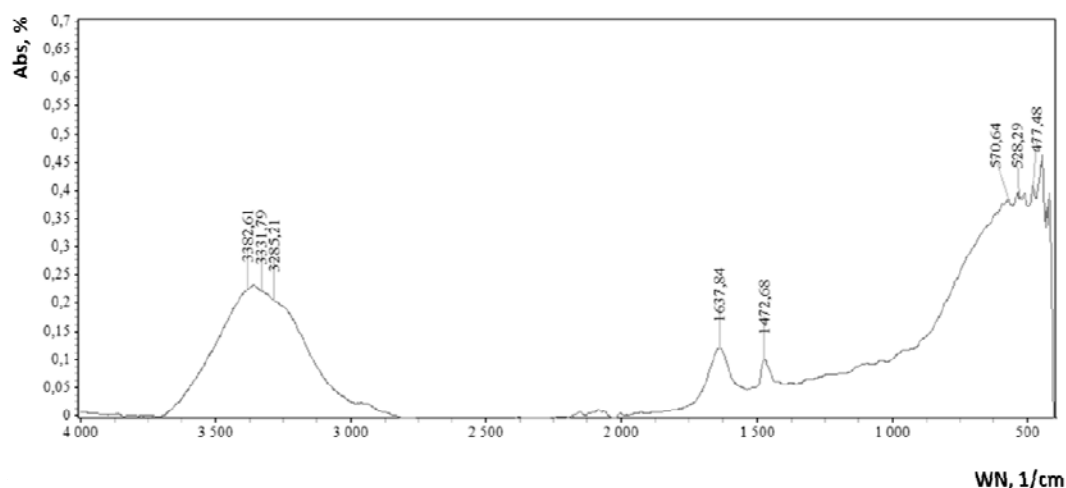


Рис. 3. ИК-спектр ПДАДМАХ

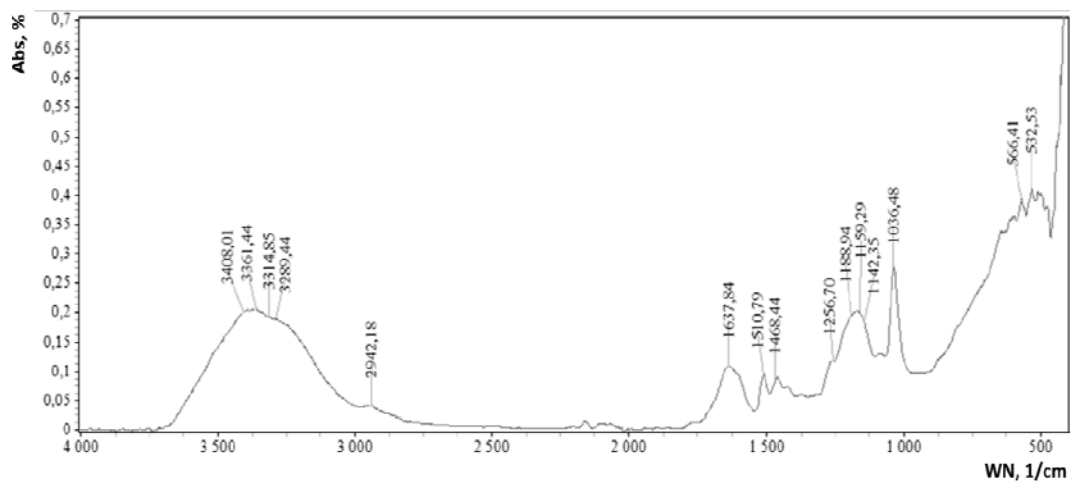


Рис. 4. ИК-спектр ПЭК (1:1)

Интенсивность характерных полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых образцов

Образцы	Интенсивность полос поглощения, соответствующих функциональным группам						
	-ОН	Ароматич. C=C	Ароматич. кольцо (лигнин)	-CH ₂ -CH ₃	[N ⁺ (CH ₃) ₂]	-SO ₃ ⁻	C-O-C
ЛСТ	0.221	0.118	0.077	0.065	-	0.138	0.195
ПДАДМАХ	0.231	-	-	0.145	0.098	-	-
ПЭК	0.206	0.115	0.099	0.089	0.082	0.206	0.281

Основные различия наблюдаемые в области полос поглощения, соответствующие основным функциональным группам исследуемых образцов представлены в табл. 1.

На основании сравнительных результатов, представленных в табл. 1 видно, что для образца ПЭК наблюдается резкий скачкообразный рост интенсивности асимметричных колебаний групп ($-\text{SO}_3^-$) от 0.138 до 0.206 и симметричных колебаний от 0.195 до 0.281 относительно исходного лигносульфоната. Одновременно наблюдается падение интенсивности пика четвертичного азота $[\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]$ с 0.098 до 0.082 относительно исходного ПДАДМАХ. Подобные сильные разнонаправленные изменения оптических плотностей количественно доказывают глубокую поляризацию связей (S=O) и экранирование катионных центров, обусловленное формированием межмакромольных ионных пар за счет взаимодействия анионных ($-\text{SO}_3^-$) и катионных ($-\text{N}^+$) групп полиэлектролитов. На рис. 5 представлена предположительная структура полиэлектролитного комплекса на основе ПДАДМАХ и лигносульфоната натрия.

Снижение интенсивности деформационных колебаний ($-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$) групп в ПЭК до 0.089 (при 0.15–0.18 для синергетического смешения композиций) указывает на гипохромный эффект и изменение конформации макроцепей. При комплексообразовании гидрофобный осто

ПДАДМАХ сворачивается внутрь формирующейся глобулы, маскируясь ароматическими фрагментами лигносульфоната.

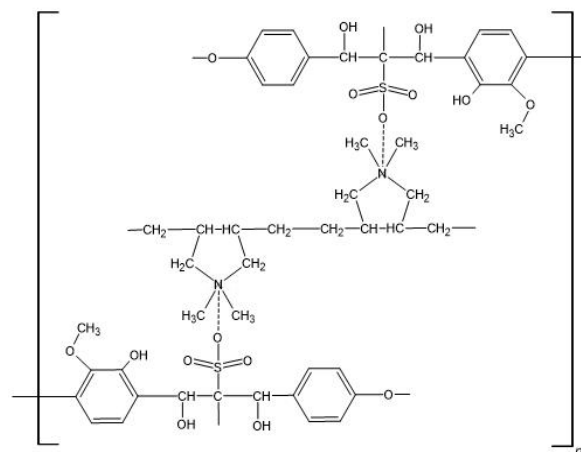


Рис. 5. Вероятная структура полиэлектролитного комплекса на основе ПДАДМАХ и ЛСТ

Развитие синергизма в простых смесях обычно сопровождается усилением гидратации за счет раскрытия дополнительных полярных центров, однако в случае исследуемого ПЭК наблюдается обратная тенденция – снижение интенсивности поглощения гидроксильных групп ($-\text{OH}$) с 0.221 до 0.206 относительно исходного лигносульфоната, что математически подтверждает вытеснение связанной внутрисферной воды из координационной зоны полиионов.

Литература

1. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. – 398 с.
2. Силин М.А., Магадова Л.А. Химические реагенты для интенсификации добычи нефти и ограничения водопритока // Труды РГУНГ им. И.М. Губкина. – 2018. – №4 (293). – С.67-79.
3. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Жирнова Е.Д. Полиэлектролитный комплекс на основе природного и синтетического полимеров – реагент для буровых растворов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – №4 (138). – С.43-53.

References

1. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-polymer reagents for drilling fluids]. Krasnodar, Prosveshchenie-Yug Publ., 2004, 398 p.
2. Silin M.A., Magadova L.A. *Khimicheskiye reagenty dlya intensivifikatsii dobychi nefi i ogranicheniya vodopritoka* [Chemical reagents for intensifying oil production and limiting water influx]. *Trudy RGUNG im. I.M. Gubkina* [Proceedings of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas], 2018, no.4 (293), pp.67-79.
3. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Sidel'nikov A.V., Zhirnova E.D. *Polielektrolitnyi kompleks na osnove prirodnogo i sinteticheskogo polimerov – reagent dlya burovyykh rastvorov* [Polyelectrolyte complex based on natural and synthetic polymers – a reagent for drilling

4. Паламарчук И.А., Бровко О.С., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Ладесов А.В., Ивахнов А.Д. Взаимосвязь структуры и ионообменных свойств полиэлектролитных комплексов на основе биополимеров // ЖПХ. – 2015. – Т.88, №1. – С.109-114.
5. Shibeka L.A., Toropov V.I. Development of PEG-grafted-lignosulfonate/cationic-polyelectrolyte/poly(acrylic acid) ternary complexes // Polymer. – 2023. – V.270. – Pp.125-132.
6. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Voloshin A.I., Sahibgareev S.R. Investigation of the feasibility of obtaining a lignosulfonate reagent based on complex compounds to regulate drilling mud parameters // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2024. – V.60, №1. – Pp.14-20.
7. Агзамов Ф.А., Измухамбетов И.И. Исследование реологических показателей поликатионных буровых растворов // Вестник ЦКР Роснедра. – 2019. – №2. – С.34-39.
8. Dautzenberg H. Polyelectrolyte complex formation in highly dilute solutions: structure and behavior of the complexes // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – V.198, №1. – Pp.211-229.
9. Moraes J., Sibaja R., Polyakov M. et al. *In situ* monitoring of polyelectrolyte complexation using electrochemical impedance spectroscopy // Polymer Testing. – 2021. – V.100. – P.107241.
10. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Мустафин А.Г., Сафина А.Р. Исследование возможности получения реагента нефтегазодобычи на основе природных и синтетических полимеров // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №2. – С.50-55.
11. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированном состоянии // Успехи химии. – 2004. – Т.73, №2. – С.154-176.
12. Cardenas V., Ramos J., Schulz P. C. et al. DNA-Poly-(diallyldimethylammonium chloride) Complexation: Effect of the Cationic Charge Density // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V.114, №29. – Pp.9331-9342.
13. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
14. Кабанов, В. А., Zubov, В. П., Евдаков, В. П. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
15. Dautzenberg H., Jaeger G. Polyelectrolyte Complex Formation in the Presence of NaCl // Macromolecules. – 1997. – V.30, №24. – Pp.7519-7525.
16. Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Кудашева Ф.Х., Максютлова Э.И., Тихонова А.А. Импедансометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т.22, №2. – С.367-273.
4. Palamarchuk I.A., Brovko O.S., Bogolitsyn K.G., Boitsova T.A., Ladesov A.V., Ivakhnov A.D. [Relationship of the structure and ion-exchange properties of polyelectrolyte complexes based on biopolymers]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol.88, no.1, pp.103-109.
5. Shibeka L.A., Toropov V.I. [Development of PEG-grafted-lignosulfonate/cationic-polyelectrolyte/poly(acrylic acid) ternary complexes]. *Polymer*, 2023, vol.270, pp.125-132.
6. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Voloshin A.I., Sahibgareev S.R. [Investigation of the feasibility of obtaining a lignosulfonate reagent based on complex compounds to regulate drilling mud parameters]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2024, vol.60, no.1, pp.14-20.
7. Agzamov F.A., Izmukhambetov I.I. *Issledovaniye reologicheskikh pokazateley polikationnykh burovyykh rastvorov* [Study of rheological parameters of polycationic drilling fluids]. *Vestnik TSKR Rosnedra* [Bulletin of the Central Control Center of Rosnedra], 2019, no.2, pp.34-39.
8. Dautzenberg H. [Polyelectrolyte complex formation in highly dilute solutions: structure and behavior of the complexes]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997, vol.198, no.1, pp.211-229.
9. Moraes J., Sibaja R., Polyakov M. et al. [*In situ* monitoring of polyelectrolyte complexation using electrochemical impedance spectroscopy]. *Polymer Testing*, 2021, vol.100, p.107241.
10. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Sidelnikov A.V., Mustafin A.G., Safina A.R. *Issledovaniye vozmozhnosti polucheniya reagenta neftegazodobychi na osnove prirodnnykh i sinteticheskikh polimerov* [Study of the possibility of obtaining an oil and gas production reagent based on natural and synthetic polymers]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.2, pp.50-55.
11. Kabanov V.A. *Polyelectrolyte complexes in solution and in the condensed state* [Polielektrolitnye komplekсы v rastvore i v kondensirovannom sostoyanii]. *Uspekhi khimii*, 2004, vol.73, no.2, pp.154-176.
12. Cardenas V., Ramos J., Schulz P. C. et al. [DNA-Poly-(diallyldimethylammonium chloride) Complexation: Effect of the Cationic Charge Density]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol.114, no.29, pp.9331-9342.
13. Nikitin V. M., Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P. *Chemistry of wood and cellulose* [Khimiya drevesiny i tsellyulozy]. Moscow, Lesnaya Promyshlennost Publ., 1978, 368 p.
14. Kabanov V. A., Zubov V. P., Evdakov V. P. *Kompleksno-radikal'naya polimerizatsiya* [Complex-radical polymerization]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 256 p.
15. Dautzenberg H., Jaeger G. [Polyelectrolyte Complex Formation in the Presence of NaCl]. *Macromolecules*, 1997, vol.30, no.24, pp.7519-7525.
16. Sidelnikov A.V., Dubrovsky D.I., Kudasheva F.Kh., Maksyutova E.I., Tikhonova A.A. *Impedansometricheskoye opredeleniye kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv metodom titrovaniya* [Impedancemetric determination of cationic surfactants by titration]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2017, vol.22, no.2, pp.367-273.