

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Химические процессы и промышленная экология»



Ким Виктория Анатольевна

«Новое полимерное поверхностно-активное вещество: синтез и
исследование свойств»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Образовательная программа:
7М07110 – «Химические процессы и производство химических
материалов»

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 661.185-036.6 На правах рукописи

Ким Виктории Анатольевны

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации: «Новое полимерное поверхностно-активное
вещество: синтез и исследование свойств»

Направление подготовки: «7М07110 – «Химические процессы и производство
химических материалов».

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор

А. Абдиев Абдиев К.Ж.
«05» 06 2025 г.

Рецензент:

Доктор философии Ph.D.

А. Толендина Толендина А.К.
«09» 06 2025 г.

Нормоконтроль:

Доктор химических наук, профессор

А. Абдиев Абдиев К.Ж.
«05» 06 2025 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Кандидат технических наук,
ассоциированный профессор

Заведующая кафедрой «ХПиПЭ»,
И. Кубекова Кубекова Ш.Н.
«17» 06 2025 г.

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова

Кафедра «Химические процессы и промышленная экология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой
«ХПиПЭ»

кандидат технических наук,
ассоциированный профессор

 Кубекова Ш.Н.

«17» 06 2025 г.

ЗАДАНИЕ

На выполнение магистерской диссертации

Магистранту Ким Виктории Анатольевне

Тема: Новое полимерное поверхностно-активное вещество: синтез и
исследование свойств

Утверждена приказом Проректора по академическим вопросам № 548 от
«4» дек 2023 г.

Срок сдачи магистерской диссертации: 13.06.2025

Исходные данные к магистерской диссертации: синтезировать поли-ПАВ на
основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и N-[(3-
триметил-амино)пропил]метакриламида (ТМАПМА). Исследовать физико-
химические свойства полученного сополимера.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Провести обзор актуальной научной литературы по вопросам синтеза и
исследования сополимеров.
- б) Подобрать методы синтеза и исследования поли-ПАВ для работы.
- в) Оценить состав, флокулирующие свойства, термоустойчивость и
структуру.

Рекомендуемая основная литература:

- 1) Титов В.А., Толмачев И.В. — Полимеры с ПАВ-свойствами: синтез и
свойства. — Казань: Казанский университет, 2011.
- 2) Synthesis and Characterization of Copolymer of Dimethyldiallylammonium
Chloride and Acrylamide
- 3) A cationic polyacrylamide dispersion synthesis by dispersion polymerization in
aqueous solution

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Анализ научной литературы по тематике магистерской диссертации.	сентябрь 2023 г. – март 2024 г.	<i>Анализ</i>
Синтез сополимеров ДМДААХ-ТМАПМА.	апрель 2024г. – сентябрь 2024 г.	<i>Анализ</i>
Определение мольного и функционального состава синтезированных сополимеров. Исследование физико-химических и флокулирующих свойств сополимеров.	октябрь 2024 г. – февраль 2025г.	<i>Анализ</i>
Исследование свойств сополимеров с помощью ИК-спектроскопии и сканирующего электронного микроскоп.	март 2025 г. – апрель 2025 г.	<i>Анализ</i>
Проведение термогравиметрического анализа синтезированных сополимеров.	апрель 2025 г. – май 2025 г.	<i>Анализ</i>

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, Ф.И.О. (ученая степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Абдиев К.Ж., доктор химических наук, профессор	12.06.2025г.	<i>Анализ</i>

Научный руководитель

Задание принял к исполнению магистрант

Дата

Анализ Абдиев К.Ж.

Р.А. Ким В.А.

«3» 01 2024 г.

АННОТАЦИЯ

В данной магистерской диссертации был проведен обзор литературы, а также осуществлён подбор оптимальных методов синтеза, обработки и исследования полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ). Цель данной работы - синтез и исследование свойств сополимера на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и N-[(3-триметил-амино)пропил]метакриламида (ТМАПМА). и сополимера на основе жирных карбоновых кислот (ЖКК) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Сейчас все чаще становятся востребованы экологически чистые и универсальные флокулянты. Синтезированные флокулянты обладают высокоэффективными флокулирующими свойствами, высокой термической стабильностью, а также отличается экономической и экологической целесообразностью использования.

ABSTRACT

This master's thesis presents a literature review and the selection of optimal methods for the synthesis, processing, and investigation of polymeric surfactants (polymeric surfactants, or poly-SAs). The aim of this work is the synthesis and study of the properties of a copolymer based on N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride (DMDAAC) and N-[(3-trimethylammonio)propyl]methacrylamide (TMAPMA) and copolymer based on fatty carboxylic acids (FCA) and polyethylene glycol (PEG). Environmentally friendly and versatile flocculants are increasingly in demand. The synthesized flocculants demonstrate highly efficient flocculating properties, high thermal stability, as well as economic and environmental feasibility for practical application.

АНДАТПА

Осы магистрлік диссертацияда әдебиеттерге шолу жасалып, полимерлі беттік-активті заттарды (поли-БАЗ) синтездеу, өңдеу және зерттеу бойынша оңтайлы әдістер таңдалды. Жұмыстың мақсаты - N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлориді (ДМДААХ) мен N-[(3-үшметиламмоний)пропил]метакриламид (ТМАПМА) негізінде сополимер және майлы карбон қышқылдары (МКК) мен полиэтиленгликоль (ПЭГ) негізінде сополимер синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу. Қазіргі таңда экологиялық таза және әмбебап флокулянттар барған сайын сұранысқа ие болуда. Синтезделген флокулянттар жоғары тиімді флокуляция қасиеттеріне, жоғары термиялық тұрақтылыққа ие, сонымен қатар оларды қолдану экономикалық және экологиялық жағынан тиімді болып табылады.

Реферат

Выпускная квалификационная работа выполнена на 100 страницах, содержит 29 рисунков, 20 таблиц, 35 источников, 3 приложения.

Объект исследования – поли-ПАВ ДМДААХ-ТМАПМА и ЖКК-ПЭГ, полученные методом свободнорадикальной сополимеризации.

Цель – синтез новых поли-ПАВ и исследование их свойств.

Актуальность работы заключается в получении новых более эффективных флокулянтов для очистки сточных вод.

В ходе работы был синтезирован сополимер ДМДААХ-ТМАПМА и ЖКК-ПЭГ и исследованы их флокулирующие свойства, термическая устойчивость и поверхностная структура.

В результате исследований установлено, что полученные флокулянты обладают хорошими флокуляционными способностями.

Степень внедрения: данные, полученные в ходе выполнения работы, планируется использовать в качестве методических указаний в дальнейшем создании новых поли-ПАВ.

Область применения: водоподготовка, медицина, нефтяная промышленность, косметика, бумажная и текстильная промышленность.

Экономическая эффективность работы: текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности является выгодным и перспективным с точки зрения ресурсопотребления.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Классификация и общие сведения о поверхностно-активных веществах	12
1.1.1 Основные типы ПАВ	12
1.1.2 Механизм действия ПАВ на межфазной границе	13
1.1.3 Физико-химические свойства, определяющие активность ПАВ	13
1.2 Полимерные поверхностно-активные вещества (поли-ПАВ): особенности и значение	14
1.2.1 Отличие поли-ПАВ от обычных ПАВ	14
1.2.2 Архитектура поли-ПАВ	15
1.2.3 Преимущества поли-ПАВ	15
1.2.4 Обзор применений поли-ПАВ	16
1.3 Методы синтеза полимерных ПАВ	17
1.3.1 Основные мономеры: ДМДААХ, ТМАПМА, акриловые производные, ПЭГ	17
1.3.2 Радикальная полимеризация и возможность RAFT/ATRP для контроля архитектуры	17
1.4. Структура и молекулярно-массовые характеристики поли-ПАВ	18
1.4.1 Методы анализа: гель-проникающая хроматография, ДСК, ПЭМ	18
1.4.2 Влияние молекулярной массы на флокулирующие и поверхностно-активные свойства	19
1.4.3 Особенности структуры ДМДААХ-ТМАПМА — амфифильность, заряд, длина цепи	19
1.5 Физико-химические свойства и их исследование	20
1.5.1 Поверхностное натяжение, ККМ	20
1.5.2 Сольватация, агрегатное поведение в водной среде	20
1.5.3 ζ -потенциал (дзета - потенциал), электропроводность	20
1.5.4 Флокуляционные свойства поли-ПАВ	21
1.5.5 Методы исследования: тензиметрия, DLS, потенциометрия, спектрофотометрия и др.	21
1.6 Применение полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ)	22
1.7 Текущие вызовы и перспективы исследований полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ)	23
1.7.1 Масштабирование синтеза поли-ПАВ с заданными свойствами	23
1.7.2 Биосовместимость и биоразлагаемость катионных поли-ПАВ	23
1.7.3 Перспективы создания адаптивных поли-ПАВ на основе ДМДААХ	23

1.7.4 Необходимость стандартизации методов оценки флокуляции и поверхностной активности	24
1.8 Особенности мономеров ДМДААХ и ТМАПМА и синтез флокулянта на их основе	24
1.8.1 Химическая структура и свойства мономеров	24
1.8.2 Синтез сополимеров ДМДААХ-ТМАПМА и ЖКК-ПЕГ	25
1.8.3 Современные исследования и перспективы	25
2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ОСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ	27
2.1 Характеристика исходных материалов для синтеза	27
2.1.1 ДМДААХ	27
2.1.2 ТМАПМА	28
2.1.3 ПСА	29
2.1.4 Аргон	30
2.1.5 Нитрат серебра	31
2.1.6 ПЭГ и ЖКК	32
2.2 Методы синтеза, осаждения и исследования	32
2.2.1 Методы синтеза	32
2.2.2 Методы осаждения поли-ПАВ	34
2.2.3 Методы титрования поли-ПАВ.	36
2.2.4 Методы исследования флокуляции поли-ПАВ	38
2.2.5 ИК спектроскопия поли-ПАВ	40
2.2.6 ТГА поли-ПАВ	41
2.2.7 Электронная микроскопия поли-ПАВ	43
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
3.1 Синтез	45
3.2 Осаждение и сушка	47
3.3 Титрование	50
3.4 ИК спектроскопия	51
3.5 Исследование флокуляции	54
3.6. Исследование флокулирующих свойств сополимера жирные карбоновые кислоты-полиэтиленгликоль	58
3.7 Термогравиметрический анализ	63
3.8 Снимки СЭМ	64
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	70
4.1 Потенциальные потребители результатов исследования	70

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	72
4.3 Диаграмма Исикавы	73
4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	73
4.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	75
4.6 Цели и результат проекта	75
4.7 Иерархическая структура работ проекта	77
4.8 Бюджет научного исследования	77
4.9 Оценка сравнительной эффективности исследования	83
Выводы по разделу	85
5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	86
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	87
5.1.1 Правовые нормы трудового законодательства	87
5.1.2 Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны	88
5.2 Производственная безопасность	88
5.3 Экологическая безопасность	93
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	95
Выводы по разделу	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

Современные поверхностно-активные вещества должны соответствовать принципам "зеленой химии". Традиционные ПАВ, особенно на основе нефтехимии, могут быть токсичны, слаборазлагаемыми и накапливаться в окружающей среде. Разработка биоразлагаемых, экологически безопасных ПАВ — это ответ на ужесточающиеся экологические нормы и запросы общества. ПАВ используются в самых разных отраслях: пищевая промышленность, медицина, фармацевтика, нефтедобыча, косметика, сельское хозяйство, текстиль и др. Для каждой отрасли необходимы специфические свойства — например, в медицине важна биосовместимость, а в нефтедобыче — высокая термостойкость. Это требует постоянной модификации и создания новых структур ПАВ.

Новые полимерные ПАВ могут обеспечивать: лучшую эмульгируемость, более высокую пенообразующую способность или, наоборот, пено-подавление, устойчивость к экстремальным условиям (температура, pH) и более низкую критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), что позволяет сократить затраты на сырье. Для ряда стран, разработка собственных полимерных ПАВ — это путь к снижению зависимости от импортной продукции, особенно в условиях санкционного давления и нестабильности мировых рынков.

Полимерные ПАВ обладают рядом преимуществ по сравнению с низкомолекулярными аналогами:

- высокая эффективность при низких концентрациях
- способность к самоорганизации в мицеллы и другие наноструктуры
- устойчивость к экстремальным условиям (pH, температура, солевой состав).

Это делает их особенно ценными для применения в сложных средах (например, в нефтедобыче, медицине, нанотехнологиях). Благодаря широкому арсеналу методов полимерной химии возможно тонкое варьирование структуры ПАВ:

- Изменение гидрофобных и гидрофильных блоков
- Введение функциональных групп
- Синтез "умных" ПАВ с откликом на внешние стимулы (температура, свет, pH).

Разработка новых полимерных ПАВ — актуальное и перспективное направление, объединяющее фундаментальные исследования и прикладные задачи. Это связано как с необходимостью повышения эффективности существующих технологических процессов, так и с ростом интереса к экологически безопасным, интеллектуальным и многофункциональным материалам. Современное состояние исследований в области разработки новых полимерных поверхностно-активных веществ характеризуется высокой научной и прикладной активностью, что обусловлено широким

спектром их применения — от медицины и фармацевтики до нефтедобычи, сельского хозяйства и моющих средств.

Часть исследований - ИК спектроскопия и электронная микроскопия были проведены в Томске во время стажировки.

Апробация работы была проведена на пятой международной конференции “Коллоиды и поверхности - 2025”. По теме диссертации были опубликованы тезисы в сборнике: ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ V Международной научной конференции «КОЛЛОИДЫ И ПОВЕРХНОСТИ - 2025» г. Алматы, 3-5 июня 2025 года. - Алматы: Издательство «Арда» –2025г. 107 с.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19678114).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Классификация и общие сведения о поверхностно-активных веществах

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — это особый класс органических соединений, обладающих способностью снижать поверхностное натяжение на границах раздела фаз. Такая активность обусловлена уникальной молекулярной структурой, включающей гидрофобную (водоотталкивающую) и гидрофильную (водолюбивую) части. За счет этой двойственной природы ПАВ концентрируются на межфазных границах, обеспечивая изменение физико-химических свойств системы и способствуя стабилизации эмульсий, пены и дисперсий. Эти вещества широко применяются в промышленности, медицине, экологии и бытовой химии [1, 2].

1.1.1 Основные типы ПАВ

Согласно классификации, ПАВ подразделяются на четыре основные группы в зависимости от природы гидрофильной части молекулы:

- Анионные ПАВ — содержат отрицательно заряженные функциональные группы, такие как сульфанаты, карбонаты или сульфаты. Они широко применяются в моющих средствах и добыче нефти благодаря высокой растворимости и способности снижать поверхностное натяжение. Однако анионные ПАВ чувствительны к жесткости воды, что ограничивает их эффективность в некоторых условиях [1, 2].
- Катионные ПАВ — имеют положительно заряженные группы, например, аммониевые. Благодаря сильному электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными поверхностями (например, коллоидными частицами или биологическими мембранами) они используются как флокулянты, антисептики и кондиционеры. Катионные ПАВ проявляют высокую селективность и устойчивость в сложных средах [1, 2].
- Неионогенные ПАВ не несут электрического заряда; их гидрофильность обеспечивается полярными группами, такими как полиэтиленгликолевые цепи. Они характеризуются низкой пенообразующей способностью, высокой стабильностью в жестких условиях и малой токсичностью, что делает их незаменимыми в косметике и фармацевтике [1, 2].
- Амфотерные ПАВ обладают как положительными, так и отрицательными зарядами в молекуле, что обеспечивает им уникальные адаптивные свойства, включая изменение заряда в зависимости от pH

среды. Это делает их эффективными в широком диапазоне условий и сред [1, 2].

1.1.2 Механизм действия ПАВ на межфазной границе

Основной механизм действия ПАВ связан с их адсорбцией на границе раздела фаз. Гидрофобные части молекулы стремятся минимизировать контакт с водой и располагаются в сторону неполярной фазы, тогда как гидрофильные группы взаимодействуют с водной средой. Такая ориентация снижает поверхностное натяжение, облегчая процессы смачивания, диспергирования и эмульгирования [1, 2]. При достижении определенной концентрации — критической концентрации мицеллообразования (ККМ) — молекулы ПАВ начинают формировать агрегаты, называемые мицеллами. Эти структуры играют ключевую роль в растворении и транспортировке гидрофобных веществ, стабилизации коллоидных систем и воздействии на межфазные процессы [2].

1.1.3 Физико-химические свойства, определяющие активность ПАВ

Активность ПАВ определяется комплексом параметров, среди которых основными являются:

- Длина и структура гидрофобного хвоста — увеличение длины обычно снижает ККМ и повышает эффективность адсорбции, но снижает растворимость.
- Химическая природа и заряд гидрофильной группы — влияет на взаимодействие с ионами и поверхностями, что особенно важно для процессов флокуляции и коагуляции.
- Температурный режим и состав раствора — жесткость воды, концентрация электролитов и pH среды могут существенно менять свойства ПАВ и их поведение на интерфейсах [1, 3].

Гибкость и пространственное расположение функциональных групп также определяют кинетику адсорбции и формирование мицелл, а значит — и эффективность ПАВ в различных технологических процессах [3].

Классические низкомолекулярные ПАВ, такие как натриевая соль лаурил сульфоновой кислоты (аналог анионных ПАВ), бензалкония хлорид (катионный ПАВ) и полиэтиленгликоль-додециловый эфир (неионогенный), обладают широкой сферой применения в бытовой химии, медицине и промышленности. Однако их функциональность ограничена рядом факторов. Среди них — низкая селективность действия, недостаточная устойчивость к жесткой воде и сложным загрязнителям, а также потенциальная токсичность продуктов биodeградации. В связи с этим растет интерес к полимерным ПАВ, которые способны сочетать поверхностно-активные свойства с улучшенными эксплуатационными характеристиками и экологической безопасностью [1, 4].

1.2 Полимерные поверхностно-активные вещества (поли-ПАВ): особенности и значение

Полимерные поверхностно-активные вещества (поли-ПАВ) представляют собой особый класс макромолекул, сочетающих в себе свойства традиционных поверхностно-активных соединений и полимеров. Благодаря амфифильной структуре и высокой молекулярной массе, поли-ПАВ демонстрируют уникальные физико-химические характеристики, значительно отличающиеся от свойств низкомолекулярных аналогов. Их способность одновременно снижать поверхностное натяжение и обеспечивать многофункциональное взаимодействие с жидкими и твердыми фазами делает эти вещества особенно ценными для разнообразных областей, таких как водоочистка, нефтедобыча, медицина и нанотехнологии [2, 3].

1.2.1 Отличие поли-ПАВ от обычных ПАВ

Главное отличие поли-ПАВ от традиционных поверхностно-активных веществ заключается в их молекулярной массе, конфигурации макромолекул и возможности точного управления архитектурой. Тогда как низкомолекулярные ПАВ состоят из одной гидрофобной и одной гидрофильной части, поли-ПАВ представляют собой сложные макромолекулы, способные включать разнообразные гидрофильные и гидрофобные фрагменты, функциональные группы, зарядовые центры и структурные блоки. Полимерные поверхностно-активные вещества способны формировать устойчивые мицеллы, наноструктуры, гели и поверхностные пленки, причем их поведение зависит от молекулярной архитектуры и внешних условий (рН, температуры, ионной силы и др.). Кроме того, в отличие от обычных ПАВ, они обладают повышенной устойчивостью к температурным, химическим и механическим воздействиям, что особенно важно при эксплуатации в агрессивных средах [2, 3].

Особенностью поли-ПАВ также является более «мягкое» взаимодействие с биологическими и чувствительными субстратами. Благодаря распределению амфифильных групп по всей длине цепи и высокой гибкости макромолекул, такие вещества обеспечивают деликатное, но эффективное воздействие, что делает их востребованными в биомедицинских и экологических технологиях, в том числе при очистке сточных вод от коллоидных и микрочастиц [3].

1.2.2 Архитектура поли-ПАВ

Архитектура полимерных ПАВ оказывает решающее влияние на их поверхностную активность, способность к самоорганизации и функциональные свойства. В зависимости от порядка расположения мономерных звеньев в цепи и особенностей разветвления, выделяют следующие основные типы архитектуры:

- Блок-сополимеры — состоят из отдельных блоков мономеров различной химической природы, например, чередующихся гидрофобных и гидрофильных сегментов. Такая структура способствует самоорганизации в мицеллы, сферические или цилиндрические агрегаты, что используется в эмульгировании, капсулировании и стабилизации наночастиц.
- Статистические сополимеры — характеризуются случайным чередованием различных мономеров в цепи. Эти поли-ПАВ проявляют большую гибкость структуры и способны адаптироваться к изменениям внешней среды, что делает их универсальными для широкого спектра задач, в том числе в флокуляции и диспергировании.
- Разветвленные поли-ПАВ — включают в себя звездчатые, гребенчатые, дендритные и другие структуры с множеством боковых цепей. Такие ПАВ имеют высокую площадь контакта с поверхностью и способны формировать пространственно развитые флокулы, а также обеспечивать повышенную стабильность коллоидных систем [3, 4].

Выбор типа архитектуры и соотношения гидрофильных и гидрофобных сегментов определяется исходя из целевого назначения вещества. Например, для флокулянтов критично наличие заряженных фрагментов и способности к межчастичному связыванию, в то время как для носителей лекарств важны биосовместимость и способность к мицеллизации. Таким образом, поли-ПАВ — это высокотехнологичные материалы, обладающие сложной и настраиваемой структурой, что открывает широкие возможности для их целенаправленного применения в различных отраслях науки и промышленности.

1.2.3 Преимущества поли-ПАВ

Полимерные ПАВ выгодно отличаются от низкомолекулярных аналогов по ряду ключевых характеристик:

- Повышенная термическая и химическая стабильность. Благодаря прочной полимерной матрице и возможности включения устойчивых функциональных групп, поли-ПАВ сохраняют активность в экстремальных условиях — при высоких температурах, в агрессивных кислотнo-щелочных средах и при наличии окислителей. Это делает их идеальными для использования в нефтегазовой отрасли, тяжелой промышленности и очистке сточных вод.

- Экологичность и биосовместимость. Современные подходы к синтезу поли-ПАВ предполагают использование биоразлагаемых и нетоксичных мономеров, что снижает нагрузку на окружающую среду и открывает перспективы применения в медицине, фармацевтике и пищевой промышленности.
- Селективность взаимодействия. За счет возможности точной настройки структуры (длины цепи, зарядовой плотности, наличия специфических функциональных групп), поли-ПАВ способны избирательно взаимодействовать с определенными типами загрязнителей, поверхностей или биомолекул. Это важно для создания «умных» систем доставки, сорбентов и селективных флокулянтов.
- Эффективность при низких дозировках. В силу кооперативного взаимодействия полимерных цепей с частицами и поверхностями, поли-ПАВ могут проявлять высокую активность даже при минимальных концентрациях, что экономически выгодно и снижает вторичное загрязнение [2, 3, 5].

1.2.4 Обзор применений поли-ПАВ

Одним из наиболее перспективных и широко распространенных направлений применения поли-ПАВ является флокуляция — процесс агрегации и осаждения взвешенных частиц из водных сред. Полимерные ПАВ, благодаря совмещению поверхностной активности и способности к межчастичному связыванию, эффективно дестабилизируют коллоидные системы, способствуя образованию крупных флокул. Катионные поли-ПАВ находят особое применение в очистке сточных вод, особенно содержащих частицы глин, ила, органических и неорганических загрязнителей. Они превосходят по эффективности традиционные флокулянты за счет селективного взаимодействия с анионными примесями, устойчивости к колебаниям pH и наличию многофункциональных фрагментов в составе макромолекулы [2, 5]. Кроме флокуляции, поли-ПАВ широко применяются в качестве стабилизаторов эмульсий и пен, агентов доставки лекарственных веществ, компонентов для синтеза наноматериалов, модификаторов поверхности и реагентов в нефтедобыче. Их универсальность делает их незаменимыми во многих наукоемких и промышленных процессах [6].

Среди катионных поли-ПАВ особое внимание привлекают материалы на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ). Этот мономер характеризуется высокой плотностью положительного заряда, что обеспечивает сильное электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными частицами загрязнений. Его химическая структура позволяет получать водорастворимые полимеры с высокой катионной активностью и контролируемыми свойствами.

Сополимеризация ДМДААХ с другими функциональными мономерами, например, N-[(3-триметил-амино)пропил]метакриламид

(ТМАПМА), и ЖКК с ПЭГ позволяет получать флокулянты, обладающие улучшенной растворимостью, регулируемой молекулярной массой и возможностью направленного взаимодействия с различными типами загрязнителей. Такие сополимеры демонстрируют высокую эффективность в флокуляции минеральных суспензий (например, каолина), устойчивость к солевому и pH-фактору, а также перспективы промышленного применения в водоочистке и переработке сточных вод [7, 8, 9].

1.3 Методы синтеза полимерных ПАВ

Синтез полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ) представляет собой сложный многоступенчатый процесс, требующий точного выбора исходных мономеров, условий полимеризации и последующей функционализации. От качества синтеза напрямую зависят молекулярно-массовые характеристики, архитектура и, как следствие, функциональные свойства поли-ПАВ.

1.3.1 Основные мономеры: ДМДААХ, ТМАПМА, акриловые производные, ПЭГ

В основе синтеза катионных поли-ПАВ широко используются мономеры с аммонийными группами, обладающие устойчивостью и высокой полярностью. Среди них выделяется N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ДМДААХ), характеризующийся двухкратной аллильной функцией, что обеспечивает возможность образования сшитых структур и высокую плотность заряда в полимере [7, 10]. Другие важные компоненты - N-[(3-триметиламино)пропил]метакриламид (ТМАПМА), жирные карбоновые кислоты (ЖКК) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) мономеры с катионной и гидроксильной группой на боковой цепи, который при сополимеризации с ДМДААХ позволяет регулировать гидрофильность, длину цепи и зарядовую плотность сополимеров [7, 8]. Кроме того, для придания дополнительных свойств используют акриловые мономеры, такие как акриламид, метакриловая кислота и их производные, которые позволяют тонко настраивать взаимодействия поли-ПАВ с поверхностями и частицами загрязнений.

1.3.2 Радикальная полимеризация и возможность RAFT/ATRP для контроля архитектуры

Классический метод — свободнорадикальная полимеризация — широко применяется из-за простоты и доступности, однако он часто сопровождается широким распределением молекулярных масс и ограниченным контролем архитектуры. Современные методы контролируемой или свободной радикальной полимеризации, такие как RAFT

(реверсивная аддитивно-фрагментативная цепная передача) и ATRP (атомно-переносная радикальная полимеризация), позволяют значительно улучшить точность синтеза, обеспечивая узкое распределение молекулярных масс и возможность создания блок-сополимеров, разветвленных и звездчатых структур [10, 11]. Это особенно важно для создания поли-ПАВ с заданными свойствами, так как структура полимера напрямую влияет на его поведение на межфазных границах и в коллоидных системах.

После основной полимеризации поли-ПАВ часто подвергаются дополнительной химической обработке — функционализации, которая позволяет варьировать гидрофильность, степень заряда и распределение амфифильных сегментов. Например, введение боковых групп с гидроксильными, карбоксильными или амино-функциональными группами может улучшить совместимость поли-ПАВ с конкретными средами и увеличить селективность действия. Функционализация позволяет повысить устойчивость флокулянтов в агрессивных средах, таких как солевые растворы или щелочные стоки [7, 9].

1.4. Структура и молекулярно-массовые характеристики поли-ПАВ

Понимание структуры и молекулярно-массовых характеристик полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ) является ключевым моментом для предсказания и контроля их функциональных свойств. В частности, методы анализа, такие как гель-проникающая хроматография (ГПХ), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), позволяют детально изучить молекулярную массу, распределение и морфологию полимеров, что критично для разработки эффективных флокулянтов на основе ДМДААХ и ТМАПМА, и ЖКК и ПЭГ.

1.4.1 Методы анализа: гель-проникающая хроматография, ДСК, ПЭМ

Гель-проникающая хроматография (ГПХ) — один из наиболее распространенных методов для определения молекулярно-массового распределения полимеров. Метод основан на разделении молекул по размеру при прохождении через полимерный гель. При этом крупные молекулы выходят из колонки первыми, а мелкие задерживаются, что позволяет оценить среднюю молекулярную массу (M_w), число среднюю массу (M_n) и полидисперсность (PDI) [3, 7]. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) используется для исследования термических переходов полимеров, включая стеклование, кристаллизацию и деградацию. Данные ДСК помогают понять термостабильность поли-ПАВ и особенности молекулярной структуры, что важно для их применения в различных температурных режимах [4]. Просвечивающая электронная микроскопия

(ПЭМ) позволяет визуализировать морфологию и агрегатное состояние полимерных поли-ПАВ. С помощью ПЭМ можно наблюдать структуру коллоидных частиц, агрегацию и размеры образующихся флокулов, что особенно важно для оценки эффективности флокулянтов [5].

1.4.2 Влияние молекулярной массы на флокулирующие и поверхностно-активные свойства

Молекулярная масса полимеров оказывает существенное влияние на их поведение в водных системах. Повышение молекулярной массы обычно способствует увеличению вязкости раствора и улучшению механизма флокуляции за счет образования длинных цепей, способных связывать частицы загрязнений в более крупные агрегаты [2, 3]. Однако существует оптимальный диапазон молекулярных масс для флокулянтов: слишком высокая молекулярная масса может привести к чрезмерному увеличению вязкости и затруднению диффузии, что снижает эффективность флокуляции. Низкомолекулярные поли-ПАВ могут плохо удерживать частицы, так как их цепи недостаточно длинные для образования прочных мостиков [3, 6].

Поверхностно-активные свойства также зависят от молекулярной массы. Например, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и снижение поверхностного натяжения обычно улучшаются при увеличении длины полимерной цепи, что повышает эффективность поли-ПАВ в процессах эмульгирования и стабилизации коллоидов [2].

1.4.3 Особенности структуры ДМДААХ-ТМАПМА — амфифильность, заряд, длина цепи

Сополимер на основе ДМДААХ и ТМАПМА обладает уникальными структурными особенностями, которые определяют его амфифильность и катионный характер. Амфифильность обусловлена наличием гидрофобных аллильных сегментов ДМДААХ и гидрофильных катионных групп ТМАПМА, что обеспечивает способность молекул поли-ПАВ ориентироваться на межфазной границе и эффективно взаимодействовать с загрязняющими частицами [7, 9]. Катионный заряд, локализованный на аммонийных группах, обеспечивает электростатическое притяжение к отрицательно заряженным поверхностям, таким как частицы каолина или органические загрязнения. Этот заряд является ключевым фактором для повышения селективности и эффективности флокуляции [9, 12].

Длина цепи сополимера регулируется условиями синтеза и сополимеризации. Оптимальная длина цепи обеспечивает баланс между прочностью адсорбции и гибкостью молекулы, что способствует формированию устойчивых агрегатов и эффективному осаждению взвешенных частиц [7, 8]. В целом, сочетание амфифильности, высокой плотности катионного заряда и контролируемой длины цепи делает

ДМДААХ-ТМАПМА перспективным материалом для создания высокоэффективных поли-ПАВ с заданными свойствами.

1.5 Физико-химические свойства и их исследование

Физико-химические свойства полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ) во многом определяют их функциональные возможности в различных приложениях. Особенно важны такие параметры, как поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), сольватация, агрегатное поведение, ζ -потенциал и электропроводность. Их комплексное изучение позволяет получить глубокое понимание механизмов действия поли-ПАВ и оптимизировать условия их применения, в частности для флокуляции.

1.5.1 Поверхностное натяжение, ККМ

Измерение поверхностного натяжения растворов поли-ПАВ — ключевой метод оценки их способности снижать межфазное натяжение и стабилизировать эмульсии. Снижение поверхностного натяжения свидетельствует о способности молекул адсорбироваться на границе раздела фаз, уменьшая энергию взаимодействия между жидкостями или жидкостью и воздухом [1, 6].

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) — минимальная концентрация, при которой молекулы поли-ПАВ начинают формировать агрегаты (мицеллы). Для поли-ПАВ на основе ДМДААХ и ТМАПМА и ЖКК-ПЭГ ККМ зависит от молекулярной массы, степени заряда и соотношения мономеров в сополимере. Оптимальная ККМ важна для эффективного действия в низких концентрациях, что уменьшает расход реагента и снижает экологическую нагрузку [2, 9].

1.5.2 Сольватация, агрегатное поведение в водной среде

Сольватация (гидратация) полимерных цепей влияет на их конформацию и межмолекулярные взаимодействия в растворе. Высокая гидрофильность способствует расширению цепей, улучшая их способность охватывать и связывать загрязняющие частицы [3, 5]. Агрегатное поведение изучается с помощью динамического светорассеяния (DLS) и электронных микроскопий. поли-ПАВ могут образовывать разного рода ассоциации: от малых агрегатов до крупных сетчатых структур. Размер и форма этих агрегатов влияют на эффективность флокуляции, поскольку крупные агрегаты лучше способствуют осаждению взвесей [7, 10].

1.5.3 ζ -потенциал (дзета - потенциал), электропроводность

ζ -потенциал отражает зарядовое состояние поверхности частиц или полимерных агрегатов в растворе и служит индикатором стабильности коллоидных систем. Для катионных поли-ПАВ, таких как ДМДААХ-ТМАПМА, высокий положительный ζ -потенциал свидетельствует о сильном электростатическом отталкивании, препятствующем агрегации до добавления флокулянта, и наоборот — о возможности эффективного связывания отрицательно заряженных частиц при взаимодействии [3, 12]. Измерения электропроводности дополнительно характеризуют ионную природу растворов поли-ПАВ и степень их диссоциации, что влияет на стабильность и поведение флокулянтов в различных водных средах [4].

1.5.4 Флокуляционные свойства поли-ПАВ

Флокуляция — процесс агрегации мелких частиц в более крупные флокулы, способствующий их осаждению и удалению из воды. Эффективность поли-ПАВ как флокулянтов определяется их способностью адсорбироваться на поверхности частиц и формировать прочные мостики между ними. Поли-ПАВ на основе ДМДААХ и ТМАПМА и ЖКК-ПЭГ показывают высокую эффективность в осаждении каолиновой суспензии благодаря сочетанию катионного заряда и оптимальной молекулярной массы, что позволяет эффективно нейтрализовать отрицательный заряд каолина и связывать частицы [9, 12].

1.5.5 Методы исследования: тензиметрия, DLS, потенциометрия, спектрофотометрия и др.

Тензиметрия используется для измерения поверхностного натяжения и определения ККМ, что дает представление о сорбционных свойствах поли-ПАВ [1].

- Динамическое светорассеяние (DLS) позволяет оценить размер распределения частиц и агрегатов в растворе, что важно для понимания поведения поли-ПАВ в коллоидных системах [7].
- Потенциометрия применяется для измерения ζ -потенциала и электропроводности, что отражает электростатическую природу взаимодействий в системе [3].
- Спектрофотометрия используется для количественного определения концентрации полимеров и мониторинга процессов адсорбции и осаждения, а также для оценки эффективности очистки [10].

Таким образом, комплексное применение этих методов позволяет глубоко исследовать физико-химические характеристики поли-ПАВ и оптимизировать их состав и структуру для конкретных практических задач.

1.6 Применение полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ)

Полимерные поверхностно-активные вещества благодаря своим уникальным свойствам нашли широкое применение в различных сферах промышленности и науки. Их функциональная универсальность связана с высокой молекулярной массой, архитектурной гибкостью и возможностью тонкой настройки химического состава.

Одним из наиболее значимых применений поли-ПАВ является водоочистка, в частности флокуляция и коагуляция взвешенных частиц. Благодаря катионным свойствам, поли-ПАВ на основе ДМДААХ эффективно взаимодействуют с отрицательно заряженными загрязнениями, такими как глинистые минералы, коллоиды и органические соединения, способствуя их агрегации и последующему удалению [9, 12]. Применение таких флокулянтов улучшает качество очистки, снижает количество химических реагентов и минимизирует образование осадков. Благодаря возможностям регулирования молекулярной массы и плотности заряда, свойства поли-ПАВ можно адаптировать под конкретные задачи, что повышает их эффективность и экологическую безопасность [3, 10].

В нефтедобывающей промышленности поли-ПАВ применяются для стабилизации эмульсий, снижения вязкости буровых растворов и улучшения процессов разделения нефтяных фракций. Катионные поли-ПАВ улучшают разделение нефти и воды за счет изменения поверхностных свойств и взаимодействия с загрязняющими компонентами [6, 7]. Кроме того, полимерные ПАВ используются в процессах флотации — методе разделения минеральных частиц на основе различий в смачивании, что важно в обогащении полезных ископаемых и переработке руд [8].

Современные исследования демонстрируют перспективность поли-ПАВ в биомедицинских приложениях, включая доставку лекарственных препаратов и создание биоразрушаемых носителей. Высокая биосовместимость, возможность модификации структуры и контролируемое высвобождение активных веществ делают поли-ПАВ привлекательными для фармакологии и биотехнологии [4, 11]. Особенно важны амфифильные свойства сополимеров, позволяющие взаимодействовать с клеточными мембранами и улучшать транспортировку гидрофобных и гидрофильных лекарств [5].

Поли-ПАВ находят применение и в нанотехнологиях, где они выступают в роли стабилизаторов и контролируют морфологию наносистем. Их способность формировать устойчивые коллоидные растворы позволяет управлять размером и формой наночастиц, что критично для создания функциональных материалов с заданными свойствами [2, 6].

1.7 Текущие вызовы и перспективы исследований полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ)

Развитие полимерных ПАВ сопровождается рядом научно-технических вызовов, которые требуют комплексного подхода для их успешного преодоления. Одновременно открываются новые перспективы, связанные с созданием адаптивных и экологически безопасных материалов.

1.7.1 Масштабирование синтеза поли-ПАВ с заданными свойствами

Одним из ключевых вызовов является перевод лабораторных методов синтеза поли-ПАВ в промышленные масштабы при сохранении контролируемой молекулярной массы, полидисперсности и архитектуры полимеров. Особенно сложной задачей остается воспроизводимость свойств сополимера ДМДААХ-ТМАПМА, поскольку незначительные изменения условий полимеризации могут существенно влиять на конечные характеристики [9, 10]. Разработка методов контролируемой радикальной полимеризации (RAFT, ATRP) открывает новые возможности для точного управления структурой поли-ПАВ, однако интеграция этих технологий в промышленное производство требует оптимизации процессов и снижения себестоимости [8].

1.7.2 Биосовместимость и биоразлагаемость катионных поли-ПАВ

Рост внимания к экологической безопасности материалов обуславливает необходимость разработки биоразлагаемых и биосовместимых поли-ПАВ. Катионные сополимеры, несмотря на высокую эффективность, часто обладают токсичностью и низкой степенью разложения в природных условиях, что ограничивает их широкое применение [3, 7]. Исследования направлены на синтез новых типов поли-ПАВ с использованием природных мономеров или с введением функциональных групп, ускоряющих биоразложение, что позволит снизить экологическую нагрузку и расширить области применения, включая биомедицину и агротехнологии [4, 11].

1.7.3 Перспективы создания адаптивных поли-ПАВ на основе ДМДААХ

Современные тенденции связаны с разработкой адаптивных поли-ПАВ, способных изменять свои свойства под воздействием внешних факторов (температуры, pH, ионной силы). Такие материалы обладают потенциалом для умных систем очистки, управления доставкой веществ и создания самоорганизующихся наноструктур [6, 12]. Соплимеры на основе ДМДААХ и ТМАПМА являются хорошей платформой для внедрения таких свойств

благодаря возможности введения дополнительных функциональных блоков и точному контролю структуры полимера [9].

1.7.4 Необходимость стандартизации методов оценки флокуляции и поверхностной активности

Отсутствие единых стандартов и методик измерения ключевых характеристик поли-ПАВ, таких как эффективность флокуляции, критическая концентрация мицеллообразования и электрофоретический потенциал, затрудняет сравнение результатов разных исследований и внедрение новых материалов в промышленность [1, 3]. Создание международно признанных протоколов испытаний позволит повысить качество исследований, ускорить разработку новых поли-ПАВ и обеспечит их более широкое и успешное применение в различных отраслях.

1.8 Особенности мономеров ДМДААХ и ТМАПМА и синтез флокулянта на их основе

В современной химии полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ) ключевое значение имеют мономеры, обеспечивающие необходимые физико-химические свойства, такие как заряд, гидрофильность и архитектура полимера. Среди них особое место занимают катионные мономеры — N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ДМДААХ) и N-[(3-триметил-амино)пропил]метакриламид (ТМАПМА) и ПЭГ. Эти соединения широко применяются в синтезе катионных сополимеров с улучшенными флокуляционными и поверхностно-активными характеристиками.

1.8.1 Химическая структура и свойства мономеров

ДМДААХ — это катионный мономер с двойной аллильной связью и кватерниевым аммониевым центром, обеспечивающим постоянный положительный заряд вне зависимости от pH среды. Такая структура способствует сильному электростатическому взаимодействию с анионными загрязнителями и частицами, что повышает эффективность флокулянтов на его основе [3, 7]. Кроме того, наличие аллильных групп позволяет проводить радикальную полимеризацию, образуя линейные или блок-сополимеры с высокой молекулярной массой [8, 9].

ТМАПМА содержит метакрилатный функционал и кватерниевый аммоний, что придает полимеру более жесткую архитектуру и способствует формированию сополимеров с улучшенной растворимостью и стабильностью в водных растворах. Метакрилатный блок обеспечивает контроль над гидрофильностью, а триметиламмонийная группа — положительный заряд,

что критично для взаимодействия с отрицательно заряженными частицами в суспензиях [4, 13].

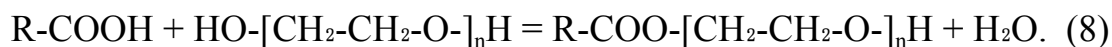
1.8.2 Синтез сополимеров ДМДААХ-ТМАПМА и ЖКК-ПЭГ

Сополимеризация ДМДААХ с ТМАПМА реализуется преимущественно радикальными методами, включая традиционную свободно радикальную полимеризацию и более современные контролируемые методы, такие как RAFT и MADIX, которые позволяют точно регулировать молекулярную массу и полидисперсность [8, 9]. Это обеспечивает получение полимеров с заданной архитектурой — блоковых, статистических или с разветвлениями, что влияет на их функциональность.

Выбор условий полимеризации — раствор, температура, инициаторы — оказывает существенное влияние на свойства конечного продукта. Например, исследование показало, что полимеризация в водных растворах с использованием персульфатов как инициаторов позволяет получить высокомолекулярные сополимеры с хорошей растворимостью и устойчивостью к соли [10, 14].

Синтез неионогенного сополимера (флокулянта) из смеси жирных карбоновых кислот (ЖКК) и полиэтиленгликоля (ПЭГ)

Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, термометром и насадкой Дина–Старка для удаления воды из реакционной среды. В колбу вводили 0,45 моль ПЭГ и катализатор (п-толуолсульфокислота, 1% от общей массы). После смешивания катализатора с ПЭГ добавляли необходимое количество смеси ЖКК. Молярное соотношение реагентов ЖКК:ПЭГ в реакционной среде составляло 1:1,2. Реакцию конденсации проводили в колбе с нагревателем при температуре 140–150 °С в течение 3 часов при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. В результате реакции образовался эфир жирных кислот с ПЭГ:



Реакцию проводили до достижения постоянного кислотного числа смеси. Количество образовавшегося в ходе реакции эфира (выход реакции) рассчитывали по объему воды, собранной в насадке Дина–Старка, и кислотному числу смеси.

1.8.3 Современные исследования и перспективы

Работы последних лет демонстрируют возможность дальнейшей функционализации сополимеров на основе ДМДААХ и ТМАПМА, включая введение дополнительных гидрофобных или биоразлагаемых сегментов, что позволяет создавать «умные» флокулянты с адаптивными свойствами [11, 18].

Особое внимание уделяется изучению влияния молекулярной массы и плотности заряда на эффективность флокуляции и поверхностно-активные свойства [13, 15]. Также изучается синтез дисперсий полимеров с использованием методов дисперсионной полимеризации, что позволяет получить готовые к применению водные системы с оптимальными реологическими и биоцидными свойствами, востребованными в нефтедобывающей отрасли и водоочистке [7, 12].

Таким образом, мономеры ДМДААХ и ТМАПМА образуют основу для создания эффективных и универсальных катионных флокулянтов с широким спектром применения, чья функциональность и экологичность активно исследуются и совершенствуются в современной полимерной химии [1, 3, 7, 15].

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ОСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исходных материалов для синтеза

2.1.1 ДМДААХ

N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ДМДААХ) представляет собой водорастворимый катионный мономер с химической формулой $C_8H_{16}ClN$. Структурно он содержит два аллильных (винильных) фрагмента, сопряженных с центральным четвертичным атомом азота, замещенным двумя метильными группами. Такая структура обуславливает его высокую реакционную способность в условиях радикальной полимеризации, а также устойчивую положительную зарядность в широком диапазоне pH, что делает его особенно ценным в области синтеза полиэлектролитов.

Основные характеристики:

- Тип мономера: катионный, водорастворимый
- Природа заряда: постоянный (четвертичный аммоний)
- Растворимость: легко растворим в воде
- Полимеризационная активность: высокая, за счет наличия двух аллильных групп
- Устойчивость: химически стабилен в щелочной и кислой среде, устойчив к гидролизу

Роль в полимерной химии:

ДМДААХ широко используется как мономер при получении катионного полиакриламида, гомо- и сополимеров с акриламидом, акриловой кислотой, метакрилатами, виниловыми производными и другими функциональными мономерами. Его ключевое преимущество заключается в способности придавать полимерной цепи постоянный положительный заряд, не зависящий от ионной силы раствора или pH, что особенно важно для процессов флокуляции, коагуляции, стабилизации эмульсий и адсорбции загрязнителей.

Механизм полимеризации:

ДМДААХ полимеризуется по механизму свободнорадикальной сополимеризации, зачастую в водной фазе, при температуре 50–80 °C в присутствии водорастворимых инициаторов (например, персульфата аммония или AIBN). За счет наличия двух аллильных групп он образует циклические структуры в полимере, что может влиять на жесткость и плотность упаковки макромолекулы. При этом, благодаря его высокой реакционной способности, он хорошо сочетается с широким спектром других винильных мономеров.

Области применения:

Полимеры на основе ДМДААХ используются:

- в очистке сточных вод (флокулянты, коагулянты),

- в бумажной промышленности (для повышения прочности влажной бумаги),
- в текстильной и косметической промышленности (антистатика, кондиционеры),
- в нефтехимии (демульгаторы, стабилизаторы буровых растворов).

Для синтеза использовался мономер ДМДААХ - 65% водный раствор. Имеет высокую плотность положительного заряда, благодаря его высокой степени субстансивности к волосам, он эффективно используется в шампунях, средствах для завивки и красках, обеспечивая прекрасные кондиционирующие свойства.

- Внешний вид: Бесцветная жидкость.
- Плотность раствора: 1,183 г/мл.
- Молекулярная масса: 161,67 г/моль.

2.1.2 ТМАПМА

N-[(3-триметиламино)пропил]метакриламид (ТМАПМА) представляет собой водорастворимый катионный мономер, обладающий высокой реакционной способностью благодаря наличию метакриламидной группы, а также постоянным положительным зарядом, обеспечиваемым четвертичной аммониевой солью. Этот мономер применяется в синтезе полимеров с высокоорганизованной структурой, обладающих флокуляционными, адсорбционными и биоактивными свойствами.

Химические характеристики ТМАПМА:

- Тип мономера: Катионный, водорастворимый, на основе метакриламида
- Функциональные группы: Метакриламид (активен в радикальной полимеризации), четвертичный аммоний ($N^+(CH_3)_3$)
- Растворимость: Полностью растворим в воде и полярных растворителях
- Полимеризационная активность: Высокая, благодаря метакриламидной группе
- Стабильность заряда: Постоянно катионный, не зависит от pH, устойчив к гидролизу

Механизм участия в полимеризации:

Мономер способен вступать в радикальную сополимеризацию с другими винил- или акриламидными мономерами. Его амидная связь обеспечивает устойчивость к гидролизу, а четвертичная аммониевая группа — стабильный положительный заряд, не зависящий от кислотно-щелочных условий. Это делает ТМАПМА особенно подходящим для синтеза катионных сополимеров, применяемых в агрессивных средах, включая сточные воды, содержащие анионные загрязнители.

Типичные области применения ТМАПМА:

1. Водоочистка и флокуляция

Полимеры на основе ТМАПМА демонстрируют высокую флокуляционную активность за счет сильных электростатических взаимодействий между катионными центрами макромолекул и анионными загрязнителями, включая:

- коллоидные частицы,
- растворенные органические вещества (например, гумус),
- анионные ПАВ,
- красители и микропластик.

Сополимеризация ТМАПМА с ДМДААХ, акриламидом, метакриловой кислотой или другими мономерами позволяет синтезировать флокулянты с высокой молекулярной массой и контролируемой зарядовой плотностью, адаптированной под конкретные условия очистки.

2. Бумажная и текстильная промышленность

Используется для модификации волокон, повышения устойчивости бумаги во влажном состоянии, а также в качестве антистатика и кондиционера текстильных материалов.

3. Биоактивные полимеры и биомедицина

Благодаря своей заряженной природе и биосовместимости, ТМАПМА применяется в синтезе гидрогелей для доставки лекарств, многослойных покрытий (PEMs) и мембран для гемодиализа и биосенсоров.

4. Модификация поверхности и мембран

Полимеры, содержащие ТМАПМА, активно используются для модификации мембран и твердых поверхностей, чтобы повысить их гидрофильность, зарядовую селективность и устойчивость к загрязнению.

ТМАПМА сочетает в себе высокую гидрофильность, стабильность заряда и возможность создания биосовместимых полимеров, что делает его предпочтительным мономером в задачах, требующих строгого контроля над полярностью, зарядом и архитектурой макромолекулы.

Для синтеза был использован мономер ТМАПМА - 50% водный раствор. Бесцветная, подвижная, гигроскопичная жидкость с запахом, напоминающим запах аммиака, но менее резким.

- Внешний вид: Бесцветная жидкость.
- Плотность раствора: 1,0530 г/мл.
- Молекулярная масса: 220,74 г/моль.
- Химическая формула: $C_{10}H_{21}ClN_2O$

2.1.3 ПСА

Персульфат аммония (аммоний персульфат, ПСА) — это один из наиболее часто используемых инициаторов свободнорадикальной полимеризации, особенно в водных системах. Его свойства и механизм действия делают его очень эффективным для синтеза полимеров, в том числе катионных сополимеров, таких как на основе ДМДААХ и ТМАПМА.

Основные характеристики и роль персульфата аммония:

1. Химическая формула: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
2. Тип инициатора: термический инициатор свободнорадикальной полимеризации
3. Механизм: при нагревании (обычно 50–70 °С) персульфат аммония диссоциирует с образованием двух сульфат-радикалов ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), которые являются сильными окислителями и способны инициировать процесс полимеризации.

Механизм действия – персульфат аммония распадается на два сульфатных радикала: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_4^{\bullet-}$. Сульфат-радикал реагирует с винильной группой мономера (например, у ДМДААХ или ТМАПМА), отрывая атом водорода или присоединяясь к двойной связи, тем самым образуя макрорадикал, который запускает цепную радикальную сополимеризацию.

Преимущества использования ПСА:

- Высокая скорость инициации: обеспечивает быстрый запуск полимеризации
- Растворимость в воде: хорошо работает в водных системах, что особенно важно для гидрофильных мономеров
- Отсутствие металлических загрязнений: в отличие от некоторых других инициаторов
- Контроль молекулярной массы: при правильном подборе условий реакции позволяет получить полимеры с нужной молекулярной массой и распределением

Применение в синтезе сополимеров ДМДААХ-ТМАПМА:

- ПСА хорошо подходит для инициации радикальной сополимеризации этих мономеров из-за их водорастворимости и стабильности в кислой и нейтральной среде.
- Высокая реакционная способность сульфат-радикалов способствует формированию макромолекул с хорошей контролируемой молекулярной массой и степенью сополимеризации.

Это позволяет получить функциональные катионные сополимеры, обладающие высокой флокулирующей активностью.

Для синтеза использовался персульфат аммония (ПСА). Бесцветные моноклинные кристаллы, хорошо растворимые в воде. ПСА является сильным окислителем, в присутствии воды разлагается с выделением кислорода и озона, в сухом виде хранится неограниченно долго.

- Плотность: 1,982 г/см³.
- Молекулярная масса: 228,18 г/моль.
- Температура разложения: 120 градусов цельсия.

2.1.4 Аргон

Аргон — инертный газ, широко применяемый при проведении радикальной сополимеризации и других реакций, чувствительных к кислороду и другим газам атмосферы. Его использование играет важную роль в обеспечении высокой эффективности и контролируемости процесса полимеризации.

Необходимость использования аргона:

1. Удаление кислорода:

Кислород является ингибитором радикальной полимеризации, поскольку взаимодействует с радикалами, образуя пероксидные радикалы, которые значительно замедляют или полностью прекращают процесс роста полимерной цепи. Продукты реакции кислорода с радикалами менее реакционноспособны, что ведет к снижению выхода полимера и ухудшению его характеристик.

Продувка реакционной смеси аргоном удаляет растворенный кислород, тем самым предотвращая ингибирование.

2. Обеспечение инертной атмосферы:

Аргон — газ без цвета, запаха и химической активности, не вступает в реакции с мономерами, инициаторами и радикалами, что исключает побочные реакции и деградацию компонентов.

3. Стабилизация процесса:

Поддержание атмосферы, свободной от кислорода и влаги, помогает получить полимеры с более узким молекулярным распределением и предсказуемыми свойствами.

Практическое применение:

- Перед запуском полимеризации реакционную смесь и аппарат часто продувают аргоном в течение определенного времени (например, 20–30 минут).
- В некоторых случаях над реакционной системой поддерживается постоянный небольшой поток аргона для сохранения инертной атмосферы в течение всего процесса.
- Использование аргона особенно важно при синтезе высокомолекулярных и специализированных сополимеров, где точность контроля над параметрами реакции критична.

2.1.5 Нитрат серебра

Нитрат серебра (AgNO_3) — широко используемый реактив для титрования, особенно в анализе веществ, содержащих анионы, например, галогениды (Cl^- , Br^- , I^-), сульфиды, цианиды и другие.

Принцип титрования с нитратом серебра:

1. Образование нерастворимых осадков:

При добавлении AgNO_3 к раствору, содержащему галогенид-ионы

(например, Cl^-), происходит реакция осаждения малорастворимого хлорида серебра. Это явление используется для количественного определения концентрации галогенидов или других анионов, образующих с Ag^+ труднорастворимые соединения.

2. Индикаторы:

Часто применяют индикаторы, которые меняют цвет при достижении точки эквивалентности. Например, в классическом методе Mohr используют хромат калия (K_2CrO_4), который в избытке AgNO_3 образует красный осадок хромата серебра (Ag_2CrO_4), указывая на конец титрования.

В контексте полимеров и флокуляции:

Если в процессе флокуляции или при анализе сточных вод нужно определить концентрацию галогенидов, нитрат серебра может применяться для их количественного анализа.

В синтезе нитрат серебра был использован для определения мольного состава синтезированных сополимеров методом кондуктометрического титрования.

- Внешний вид: Бесцветные кристаллы.
- Плотность: $4,352 \text{ г/см}^3$.
- Молекулярная масса: $169,87 \text{ г/моль}$.
- Температура плавления: $209,7^\circ\text{C}$.

2.1.6 ПЭГ и ЖКК

Для синтеза неионогенного сополимера (флокулянта) из смеси жирных карбоновых кислот в качестве гидрофильных реагентов были выбраны полигликоли: полиэтиленгликоль-300 (ПЭГ-300), полиэтиленгликоль-600 (ПЭГ-600) и полиэтиленгликоль-1000 (ПЭГ-1000). Смесь жирных карбоновых кислот была получена из отхода процесса производства подсолнечного масла.

Основной причиной выбора ПЭГ стала возможность варьировать молярное количество этиленоксидных (гидрофильных) фрагментов в структуре образующегося эфира ($\text{R}-\text{CO}-[\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4]_n-\text{OH}$). Регулируя количество этиленоксидных групп, можно изменять гидрофильность образующегося неионогенного флокулянта. Как правило, с увеличением количества этиленоксидных фрагментов улучшается растворимость флокулянта в воде и увеличивается значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Следовательно, изменяя содержание оксида этилена в составе сополимера, можно регулировать флокулирующее свойство сополимера.

2.2 Методы синтеза, осаждения и исследования

2.2.1 Методы синтеза

Существует несколько основных методов синтеза полимерных поверхностно-активных веществ, различающихся по механизму полимеризации, условиям проведения реакции и контролю над структурой и свойствами получаемого полимера. Выбор метода зависит от желаемой архитектуры полимера, наличия функциональных групп, условий применения (например, водоочистка) и экономических факторов.

1. **Свободнорадикальная сополимеризация** (FRP – Free Radical Polymerization)

Наиболее распространенный метод, применяемый для синтеза поли-ПАВ промышленного и лабораторного масштаба.

- Суть: Реакция происходит с участием свободных радикалов, инициируемых термически, светом или химически (инициаторы: пероксиды, персульфат аммония).
- Условия:
 - Водная или органическая среда
 - Температура 40–80 °C
 - Атмосфера инертного газа (аргон, азот)
- Применяется для:
 - Сополимеризации ДМДААХ, ТМАПМА, акриламида, акриловой кислоты и др.
 - Синтеза как линейных, так и сшитых поли-ПАВ.

Плюсы:

- Простота и дешевизна
- Универсальность
- Широкий выбор мономеров

Минусы:

- Ограниченный контроль над молекулярной массой
- Широкое распределение цепей

2. **Контролируемая радикальная сополимеризация** (CRP, например, RAFT, ATRP, NMP)

Позволяет синтезировать полимеры с узким распределением молекулярной массы, заданной архитектурой (звездчатые, блок-сополимеры и др.) и высокой степенью функционализации.

RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)

- Используются RAFT-агенты (тиоэфиры) для контроля роста цепи.
- Особенно эффективна для ионных мономеров (например, ДМДААХ, МЕТА, ТМАПМА).
- Позволяет синтезировать блок-сополимеры с четко заданной последовательностью.

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)

- Основан на обратимом переходе радикала в неактивное состояние с участием меди(I/II)-комплексов.
- Применяется реже для водных систем, но дает высокую степень контроля.

Преимущества:

- Точная архитектура полимера
- Узкое распределение по молекулярной массе
- Возможность создания функциональных блоков

Недостатки:

- Требуются дорогостоящие реагенты
- Более сложная очистка
- Менее экономичны для масштабного производства

3. Эмульсионная и микроэмульсионная полимеризация

Используется для синтеза полимеров в виде латексов или дисперсий, часто с ПАВ или стабилизаторами.

Преимущества:

- Устойчивая коллоидная форма
- Высокая скорость реакции
- Подходит для получения флокулянтов в дисперсной форме

Недостатки:

- Сложность очистки
- Наличие остаточных ПАВ

4. Дисперсионная полимеризация

Вариант гетерогенной полимеризации, при которой продукт образует коллоидно-устойчивую дисперсию в среде, где он частично нерастворим. Применяется, например, при синтезе катионных полиакриламидов. В этом методе используется стабилизатор и водная фаза.

Плюсы:

- Упрощает применение — не нужно растворять
- Удобство хранения и дозирования

Минусы:

- Требуется точного подбора условий и стабилизаторов

5. Сополиконденсация

Иногда для получения поли-ПАВ применяют реакции поликонденсации, например между амином и кислотным хлоридом. Менее распространенный путь. Дает сетчатые структуры или полимеры со специфическими звеньями.

6. Ионный полимер-обмен и модификация готовых полимеров

Методы, основанные на модификации уже синтезированного полимера с введением ионных групп. Например модификация полиакриламида четвертичными аммониевыми группами или присоединение ТМАПМА к полимерной цепи через функциональные группы

Преимущества:

- Возможность использования промышленных полимеров как основы
- Гибкость в выборе функциональных групп

2.2.2 Методы осаждения поли-ПАВ

Осаждение поли-ПАВ является важным этапом их выделения и очистки после синтеза. Эффективное выделение полимеров необходимо для получения продукта с заданными характеристиками и для дальнейшего использования в промышленных и научных целях. Основные методы осаждения поли-ПАВ:

1. *Осаждение растворителем*

Осаждение поли-ПАВ из раствора проводится с помощью добавления не смешивающегося с водой органического растворителя, например, ацетона, этанола или метанола. При этом снижается растворимость полимера, и он выпадает в осадок.

Преимущества:

- Простота и быстрота метода.
- Возможность регулирования размера и структуры осадка за счет выбора растворителя и условий добавления.

Недостатки:

- Требуется последующая очистка от растворителя.
- Возможны изменения структуры полимера при резком изменении среды.

2. *Осаждение солями (сольватация)*

Добавление в раствор высококонцентрированных солей, например, натрия хлорида или сульфата аммония, приводит к изменению солевого баланса и снижению растворимости полимера за счет эффекта сольватации.

- Преимущества:
 - Отсутствие органических растворителей.
 - Хорошо подходит для полимеров с ионогенными группами.
- Недостатки:
 - Возможность коагуляции и слияния частиц.
 - Необходимость удаления солей из конечного продукта.

3. *Температурное осаждение*

Некоторые поли-ПАВ обладают так называемой температурой обратной растворимости (LCST или UCST), при достижении которой полимер выпадает из раствора. Использование температурных переходов позволяет контролировать процесс осаждения.

Преимущества:

- Контролируемость процесса температурой.
- Возможность повторного растворения и регенерации полимера.

Недостатки:

- Метод применим не ко всем типам поли-ПАВ.
- Требуется точный контроль температуры.

4. *Электролитное осаждение*

При введении электролитов, особенно тех, которые изменяют ионную силу среды, происходит коагуляция полимерных цепей и выпадение осадка. Часто применяется при работе с полиэлектролитами.

Преимущества:

- Хорошо сочетается с процессами очистки воды и флокуляции.
- Простота проведения.

Недостатки:

- Возможность образования крупных агрегатов с низкой дисперсностью.

5. *Осаждение с использованием антиполимеров или реагентов*

Введение в раствор веществ, взаимодействующих с поли-ПАВ (например, с противоположным зарядом), может приводить к осаждению за счет образования нерастворимых комплексов. Например: коагуляция катионного полиэлектролита с анионными полимерами.

Преимущества:

- Высокая селективность осаждения.
- Возможность целенаправленного выделения.

Недостатки:

- Требуется тщательный подбор реагентов.
- Возможна необходимость дополнительной очистки.

Выбор метода осаждения поли-ПАВ зависит от их химической природы, условий синтеза и требований к конечному продукту. Наиболее универсальными и часто используемыми являются осаждение растворителями и электролитное осаждение. Важно учитывать влияние метода на структуру, растворимость и функциональные свойства поли-ПАВ, чтобы сохранить их эффективность в последующих применениях, например, в качестве флокулянтов или поверхностно-активных веществ.

2.2.3 Методы титрования поли-ПАВ.

Методы титрования поли-ПАВ используются для определения их концентрации, степени ионности, молекулярной массы, катионной плотности и других характеристик. Такие методы особенно важны при исследовании флокулянтов, стабилизаторов и реагентов для очистки воды. Ниже рассмотрены основные подходы.

1. *Турбидиметрическое титрование (турбидиметрия)*

Суть метода: Основан на измерении помутнения раствора, возникающего при взаимодействии катионного полиэлектролита с анионным реагентом (или наоборот), с образованием нерастворимых комплексов. Часто для этого используется пара: катионный поли-ПАВ + анионный индикатор.

Преимущества:

- Высокая чувствительность.
- Быстрое определение точки эквивалентности.

- Не требует сложного оборудования.

Недостатки:

- Требуется калибровка.
- Зависит от ионной силы и pH среды.

2. Кондуктометрическое титрование

Суть метода: Определение точки эквивалентности по изменению электрического потенциала раствора при добавлении титранта. Например: титрование катионного полиэлектролита нитратом серебра (AgNO_3) — применяется для определения четвертичных аммониевых групп.

Преимущества:

- Высокая точность и воспроизводимость.
- Не зависит от окраски или помутнения раствора.

Недостатки:

- Требуется электродная система (обычно стеклянный и хлорсеребряный электрод).
- Более длительное проведение по сравнению с другими методами.

3. Колориметрическое титрование

Суть метода: Изменение цвета раствора при взаимодействии полиэлектролита с индикатором. Например, с использованием анионного красителя оранжевый метил, который комплексируется с катионным полиэлектролитом.

Преимущества:

- Быстрое визуальное определение.
- Удобен для ориентировочных анализов в полевых условиях.

Недостатки:

- Зависит от субъективной оценки точки перехода.
- Низкая точность.

4. Обратное титрование (титрование избыточного реагента)

Суть метода: В раствор с полиэлектролитом добавляют известный избыток стандартного реагента противоположного заряда, затем титруют его избыток. Например: катионный поли-ПАВ + избыточный анионный реагент (например, K_2SO_4), затем титруется его избыток другим реагентом.

Преимущества:

- Позволяет анализировать вещества, медленно реагирующие напрямую.
- Повышает точность в случае медленных взаимодействий.

5. Титрование по методу Поляка (использование анионных красителей)

Суть метода: Титрование поли-ПАВ анионным красителем, таким как тетрафенилборат натрия или натриевая соль бензолсульфоновой кислоты. Метод широко используется в текстильной и водоочистной промышленности.

Преимущества:

- Хорошо подходит для высокомолекулярных полиэлектролитов.

- Может проводиться спектрофотометрически для повышения точности.

6. Ионная хроматография и комплексонометрия (совмещенные методы)

Используются как вспомогательные для верификации титрования. Могут использоваться комплексоны при наличии металлов-сопряженных групп, либо хроматографическое разделение с последующим определением поли-ПАВ.

Выбор метода титрования поли-ПАВ зависит от:

- природы полимера (катионный или анионный),
- молекулярной массы,
- требуемой точности,
- доступности оборудования.

Наиболее универсальные и точные методы: потенциометрическое титрование (особенно с AgNO_3 для катионных групп) и турбидиметрия.

Для экспресс-анализа подойдут колориметрические и обратные методы.

2.2.4 Методы исследования флокуляции поли-ПАВ

Методы исследования флокуляции поли-ПАВ направлены на количественную и качественную оценку способности флокулянта агрегировать и осаждать дисперсные частицы в растворах. Такие исследования позволяют оценить эффективность флокулянта, определить оптимальные дозировки, механизмы взаимодействия и устойчивость образующихся флокул.

1. Измерение остаточной мутности (турбидиметрия)

Суть метода: Оценивается остаточная мутность раствора после добавления флокулянта, обычно с помощью турбидиметра или спектрофотометра (на длине волны 400–600 нм). Чем ниже мутность — тем эффективнее флокуляция. При применении легко оценить эффективность флокуляции и подобрать оптимальную дозу флокулянта.

Преимущества:

- Быстро и просто.
- Высокая воспроизводимость.

Недостатки:

- Не различает механизмы флокуляции.
- Зависит от типа частиц и оптических свойств суспензии.

2. Измерение скорости осаждения (седиментационные тесты)

Суть метода: Измеряется время, за которое осадок образуется или достигает определенного уровня в цилиндре. Часто используют метод падающего уровня в пробирках или стеклянных колонках.

Преимущества:

- Прост в реализации.
- Подходит для полевых испытаний.

Недостатки:

- Трудно контролировать повторяемость.
- Зависит от плотности и формы флокул.

3. Измерение объема осадка (объемный анализ)

Суть метода: После флокуляции оценивают объем осевших флокул в мерном цилиндре (мл/100 мл раствора), как показатель агрегации и коагуляции. Можно легко сравнительно оценить разные флокулянты и определить избыточную дозу.

4. Определение заряда частиц (дзета-потенциал)

Суть метода: Оценивается изменение электрокинетического потенциала частиц в дисперсии при добавлении поли-ПАВ. При эффективной флокуляции наблюдается снижение или нейтрализация заряда.

Преимущества:

- Дает представление о механизме флокуляции (нейтрализация заряда, связывание).
- Высокая чувствительность.

Недостатки:

- Требуется специализированное оборудование (электрофоретический анализатор).
- Не всегда коррелирует с мутностью.

5. Оптическая микроскопия и визуальный контроль

Суть метода: Наблюдение флокул под микроскопом позволяет оценить их форму, размер, агрегатное состояние и степень агломерации. Легко определить размер и морфологию флокул, а также динамику агрегации во времени.

6. Гравиметрический метод

Суть метода: После флокуляции раствор фильтруется, а осажденные флокулы высушиваются и взвешиваются. Основные показатели: масса осадка (мг/л) и сравнение с исходной концентрацией.

Недостатки:

- Трудоемкий.
- Не дает информации о структуре флокул.

7. Определение остаточного содержания загрязнителя

Например после флокуляции с каолином можно отфильтровать раствор и определить остаточную концентрацию алюминия или кремния в сверхнатанте с помощью:

- Атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС),
- ИК-спектроскопии,
- Фотоколориметрии.

8. Определение остаточного флокулянта

Иногда важно определить остаточное количество поли-ПАВ в очищенной воде. Метод включает:

- Титрование нитратом серебра (для катионных ПАВ),
- Ионную хроматографию,

- УФ-спектрофотометрию (если ПАВ содержит хромофорные группы).

2.2.5 ИК спектроскопия поли-ПАВ

ИК-спектроскопия (инфракрасная спектроскопия, ИК-Фурье) широко применяется для идентификации и подтверждения структуры синтезированных полимерных ПАВ (табл. 2.1). Она позволяет выявить наличие функциональных групп в структуре полимера, подтвердить протекание реакции сополимеризации и проанализировать степень модификации.

Цели применения ИК-спектроскопии при анализе поли-ПАВ:

1. Подтверждение структуры мономеров и полимера
2. Контроль за протеканием реакции сополимеризации
3. Оценка степени катионизации / модификации
4. Сравнение с исходными мономерами (например, ДМДААХ, ТМАПМА)

Таблица 2.1 - Основные характеристики полос поглощения, которые можно наблюдать в ИК-спектре катионного сополимера, полученного из ДМДААХ и ТМАПМА:

Частота, см ⁻¹	Группа	Описание
3400–3200	$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{O-H})$	Валентные колебания амидных и гидроксильных групп
2950–2850	$\nu(\text{C-H})$	Валентные колебания алкильных цепей
1650–1630	$\nu(\text{C=O})$	Валентные колебания карбонильной группы амидов (из ДМДААХ и ТМАПМА)
1450–1480	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$	Деформационные колебания метиленов
1400–1380	$\delta(\text{C-N}^+)$	Присутствие четвертичных аммониевых групп (ТМАПМА)
1250–1150	$\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-O})$	Колебания связей C–N аминогрупп и C–O (если есть эфиры/спирты)
1050–1030	$\nu(\text{C-N}^+)$	Характерный пик катионного центра (четвертичный азот)

950–900	=C–H	Возможный остаток винильных групп (незавершенная полимеризация)
---------	------	---

Спектральные признаки катионной природы:

- Четвертичные аммониевые группы ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$):

Характерная полоса около $1030\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C--N^+), а также деформационные колебания CH_3 около 1480 см^{-1} (табл.1).

- Сравнение с мономерами:

У исходного ТМАПМА можно наблюдать аналогичные пики, но при полимеризации уменьшаются пики кратных связей ($\text{C}=\text{C} \sim 1635\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), что указывает на участие мономера в реакции.

ИК-спектроскопия — это эффективный способ:

- Подтвердить наличие функциональных групп ($\text{C}=\text{O}$, C--N^+ , N--H);
- Проследить степень превращения мономеров в полимер;
- Убедиться в наличии четвертичных аммониевых групп, ответственных за катионные свойства поли-ПАВ;
- Подтвердить структурную идентичность и стабильность полученного полимера.

2.2.6 ТГА поли-ПАВ

Термогравиметрический анализ (ТГА) — это важный метод исследования термической стабильности полимеров, в том числе полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ). Он позволяет количественно определить потери массы материала в зависимости от температуры (табл. 2.2), что дает представление о составе, степени деградации, остаточной влаге, термостойкости и содержании неорганических остатков (например, солей).

Цели ТГ-анализа поли-ПАВ:

1. Оценка термической стабильности полимера
2. Определение температуры начала термического разложения
3. Выделение стадий разложения: органика, вода, соли и т.п.
4. Измерение остаточного содержания (например, хлорида или аммония)
5. Сравнение стабильности различных составов сополимеров (например, ДМДААХ, ТМАПМА)

Типичная термограмма поли-ПАВ на основе ДМДААХ–ТМАПМА

Таблица 2.2 - Стадии снижения массы:

Температурный интервал	Процесс	Потери массы (%)
30–150 °C	Испарение воды (свободная и связанная)	5–10%

150–250 °C	Деструкция боковых групп (в основном аммониевых)	10–20%
250–400 °C	Разложение основного полимерного скелета (полиакриламидная/полиакриловая цепь)	40–60%
>500 °C	Образование остатка (углеродистые остатки, соли)	85-95%

Особенности термического поведения поли-ПАВ:

- Низкотемпературный участок (до 150 °C):
 - Потеря адсорбированной и гидратированной воды
 - Особенно выражена у гидрофильных ПАВ
- Среднетемпературная стадия (150–250 °C):
 - Деструкция четвертичных аммониевых групп ТМАПМА и ДМДААХ
 - Образование летучих аминов, аммиака, а также фрагментов метакриламида
- Высокотемпературная стадия (250–450 °C):
 - Распад основной цепи сополимера
 - Образование углеродистой фазы и неорганических остатков (например, Cl^- , SO_4^{2-})
- Остаточная масса при 600–800 °C:
 - Зависит от наличия солей, таких как сульфаты (от инициатора), хлориды (из ДМДААХ, ТМАПМА)

Чем выше температура начала потери массы, тем более термостабилен полимер. Сдвиг термограммы при модификации (например, увеличении доли ТМАПМА) может указывать на:

- Повышение термостойкости (за счет образования более плотной структуры)
- Увеличение количества термически неустойчивых четвертичных групп (если масса уходит раньше)

Условия проведения ТГА:

- Темп нагрева: 10 °C/мин
- Атмосфера: азот или аргон (инертная среда), иногда воздух (для изучения окисления)
- Температурный диапазон: от комнатной до 600–800 °C

Термогравиметрический анализ поли-ПАВ на основе ДМДААХ–ТМАПМА:

- Показывает многоступенчатое разложение, отражающее сложную структуру полимера
- Подтверждает наличие гидрофильных компонентов и аммониевых групп

- Дает информацию о термостойкости и термическом профиле, что важно при выборе условий хранения, сушки и применения в промышленных процессах

2.2.7 Электронная микроскопия поли-ПАВ

Снимки с электронного микроскопа — важный инструмент в морфологическом исследовании полимерных поверхностно-активных веществ (поли-ПАВ). Они позволяют визуализировать структуру поверхности, размер частиц, степень агрегации, а также взаимодействие поли-ПАВ с моделируемыми загрязнителями (например, каолином). Наиболее часто используются следующие методы:

1. Сканирующая электронная микроскопия (SEM).

Предоставляет трехмерное изображение поверхности.

- Позволяет оценить:
 - Размер и форму частиц поли-ПАВ
 - Микроскопическую неоднородность поверхности
 - Образование агрегатов и флоккул при взаимодействии с частицами (например, каолина)
- Применяется при:
 - Сравнении структуры до и после флокуляции
 - Исследовании морфологических изменений при модификации состава сополимера

2. Просвечивающая электронная микроскопия (TEM).

Обеспечивает изображение внутренней структуры на наноуровне.

- Используется для:
 - Изучения ультратонких пленок поли-ПАВ
 - Визуализации распределения заряженных групп
 - Анализа морфологии полимерных мицелл или частиц в водной дисперсии

Особенности TEM для поли-ПАВ:

- Необходима контрастировка (например, солями тяжелых металлов)
- Возможно изучение индивидуальных макромолекул или наночастиц поли-ПАВ
- Подходит для подтверждения формирования структур типа ядро–оболочка, если поли-ПАВ самособирается

3. Энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ (EDS) при SEM.

Позволяет определить элементный состав поверхности.

- Применим для:
 - Подтверждения присутствия азота и хлора (свидетельствует о наличии четвертичных аммониевых групп)
 - Наблюдения за сорбцией частиц каолина (Al, Si)

- Анализа степени покрытия загрязнителей поли-ПАВ

Снимки SEM и TEM поли-ПАВ на основе ДМДААХ–ТМАПМА позволяют:

- Подтвердить морфологическую структуру сополимера
- Визуализировать процесс флокуляции на микро- и наноуровне
- Установить степень покрытия и взаимодействия с загрязнителями
- Сравнивать влияние мономерного состава на форму и поведение агрегатов.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Синтез

Для начала были рассчитаны соотношения компонентов для синтеза. Всего было синтезировано 5 образцов с различными концентрациями. Для расчета было подобрано примерное количество вещества (n). Исходя из этого можно рассчитать массу с помощью формулы:

$$m=n*M$$

Где М - молекулярная масса (г/моль); m - масса (г); n - количество вещества (моль).

Так как ДМДААХ и ТМАПМА хранятся в виде водных растворов, необходимо рассчитать массу именно растворов (табл 3.1) используя пропорцию.

Таблица 3.1 - Значения масс и количества вещества.

Номер образц а	Количест во вещества Д, моль	Количест во вещества Т, моль	Общее количест во вещества , моль	Масса Д, г	Масса Т, г	Масса раство ра Д, г	Масса раствор а Т, г
1	0,02	0,046	0,066	3,23	10,15	4,97	20,3
2	0,046	0,02	0,066	7,44	4,41	11,45	8,82
3	0,025	0,025	0,05	4,04	5,52	6,21	11,04
4	0,005	0,045	0,05	0,8	9,93	1,23	19,86
5	0,045	0,005	0,05	7,27	1,1	11,18	2,2

Узнав массы растворов необходимо рассчитать объемы растворов, воды и массы инициаторов (табл. 3.2). Формула для расчета объема растворов:

$$V= m/p$$

Где V - Объем (мл); m - масса (г); p - плотность (г/мл).

Масса инициатора - 0,05% от общей массы растворов ДМДААХ и ТМАПМА.

Таблица 3.2 - Необходимые объемы и массы инициатора.

Номер образца	Соотношение концентраций (Д/Т)	Объем Д, мл	Объем Т, мл	Объем воды, мл	Общий объем раствора, мл	Масса инициатора, мг
1	30:70	4,2	19,27	2,93	26,4	7
2	70:30	9,68	8,38	8,34	22,4	6
3	50:50	5,25	10,48	3,27	20	5
4	10:90	1,04	18,86	0,1	20	5
5	90:10	9,45	2,09	8,46	20	4

Ампулы объемом 50 миллилитров (рис. 1) были промыты и просушены в сушильном шкафу. После при помощи пипеток в них были влиты растворы ДМДААХ, ТМАПМА вода и инициатор, предварительно растворенный в воде. Инициатор взвешивался на атомных весах (рис. 2). Так как для четвертого образца необходима лишь одна десятая миллилитра, для растворения было дополнительно использовано три миллилитра раствора ТМАПМА.

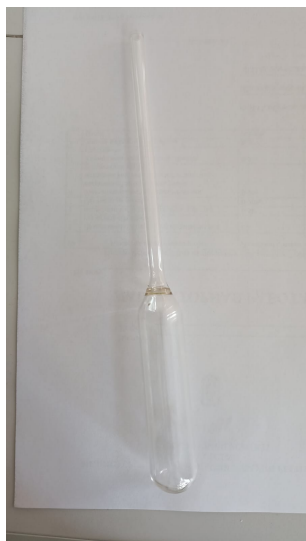


Рисунок 1 - Ампула

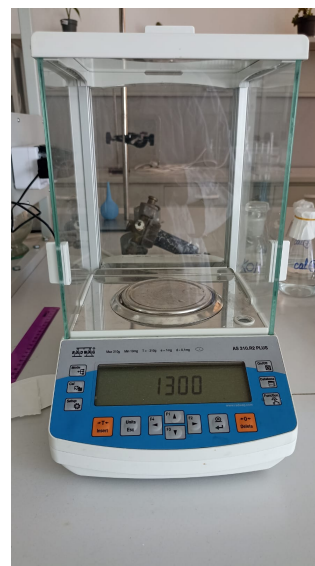


Рисунок 2 - Атомные весы

Заполненные ампулы необходимо продуть аргоном в течение 5 - 10 минут (рис. 3) для того чтобы достичь инертной среды. В процессе необходимо погрузить трубку в раствор и выставить оптимальное давление, необходимо следить за интенсивностью пузырьков аргона и регулировать ее.



Рисунок 3 - Процесс продувания раствора аргоном

После продувки ампул аргоном нужно немедленно их запаять с помощью горелки. Когда все ампулы будут запаяны, можно приступить к нагреву. Ампулы подвергались температуре 70 градусов цельсия в течение 3-х часов в водяной бане. В результате влияния температуры происходит реакция полимеризации. Это можно заметить благодаря изменению цвета и консистенции. Некоторые образцы в зависимости от концентрации становятся гуще, что говорит о большом количестве прореагировавших компонентов. Также они могут приобрести желтоватый цвет. Внешний вид после сополимеризации:

- Первый образец: густой, гелеобразный, имеет слегка заметный желтый оттенок.
- Второй образец: жидкий, немного гуще воды, желтый оттенок не наблюдается.
- Третий образец: густой, слегка жиже первого образца, желтый оттенок наблюдается, менее интенсивный чем у первого образца
- Четвертый образец: самый густой, тягучий, клейкий, самый яркий желтый оттенок.
- Пятый образец: самый жидкий, почти неотличим от воды, полностью прозрачен.

3.2 Осаждение и сушка

Осаждение проводится чтобы удалить остатки не прореагировавших компонентов и получить сополимер в более твердом виде (рис. 4). Для проведения реакции осаждения нужно подготовить три стакана, стеклянную палочку для перемешивания и чашу петри. В первом стакане подготавливается смесь для промывки, затем часть наливается во второй стакан. Ампулу необходимо разбить и влить четверть содержимого во второй стакан при этом интенсивно перемешивая. В процессе перемешивания раствор сополимера постепенно твердеет за счет того, что вымываются непрореагировавшие компоненты. Загустевший сополимер помещается в третий стакан. После промывки всего раствора из ампулы необходимо растворить затвердевший сополимер в небольшом количестве воды и повторно промыть в смеси осадителя. Переосаждение проводится не менее двух раз после чего образцы помещаются в чашку петри (рис 4,5).

Первый образец: Промывали в смеси ацетона и диоксана (50:50), которая оказалась самой эффективной. Помимо этого были попытки осаждения в чистом этиловом спирте (осаждался очень плохо), эфире диэтиловом (осаждался очень плохо).

Второй образец: Промывали в этиловом спирте, диоксане, ацетоне, смеси диоксана и ацетона (50:50), смеси этилового спирта и диоксана (50:50) и смеси ацетона и этилового спирта (50:50). Самой эффективной оказалась смесь ацетона и этилового спирта.

Третий образец: Промывали в этиловом спирте, смеси диоксана и ацетона (50:50), смеси ацетона и этилового спирта(50:50). Наиболее эффективная смесь - ацетон и этиловый спирт.

Четвертый образец: Промывали в этиловом спирте, смеси диоксана и ацетона(50:50), ацетона и этилового спирта (50:50). Наиболее эффективная смесь - ацетон и этиловый спирт.

Пятый образец: Промывали в этиловом спирте, смеси диоксана и ацетона (50:50), смеси ацетона и этилового спирта (50:50). Наиболее эффективная смесь - ацетон и этиловый спирт.



Рисунок 4 - Осажденные сополимеры

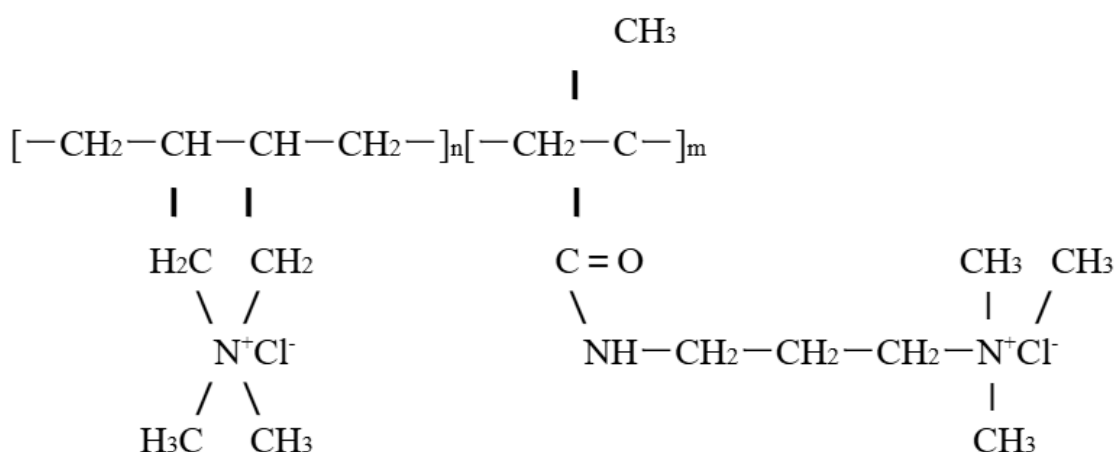


Рисунок 5 - Структурная формула синтезированного флокулянта

После осаждения последним этапом проводится сушка сополимеров для избавления от излишков осадителя. Сушка осуществлялась на воздухе в течение 48 часов. Дополнительно была проведена сушка в вакуумной печи (рис. 6) при 40 градусах, для полного фиксирования постоянной массы.

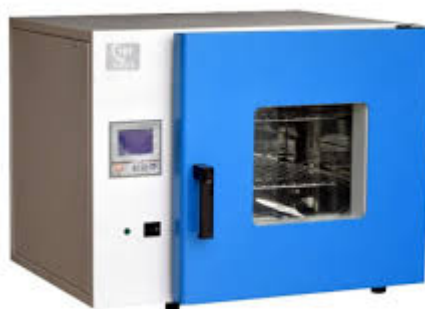


Рисунок 6 - Вакуумная печь лабораторная

3.3 Титрование

Для определения состава было проведено кондуктометрическое титрование. Для титрования были подготовлены растворы 0,01% и выдержаны сутки для полного растворения сополимера в воде. Измерения каждого образца проводится не менее трех раз.

Титрование проводится следующим образом. Сенсор кондуктометра (рис. 7) опускается в стакан с раствором сополимера объемом 30 мл, порционно с помощью бюретки в этот же раствор добавляется нитрат серебра по 0,1 мл. Необходимо зафиксировать интервал понижения значений при добавлении определенного количества нитрата серебра, после чего можно рассчитать соотношения мономеров в флокулянте.



Рисунок 7 - Кондуктометр FiveEasy F30

Результаты титрования и выхода реакции показаны в таблице 3.3. Выход реакции рассчитывался по массе.

Таблица 3.3 - Результаты титрования и выход реакции.

Состав в смеси (ДМДААХ-ТМАПМА)	Состав сополимеров	Выход
90:10	71:29	1,5%
70:30	27:73	23,9%
50:50	18:82	42,5%
30:70	7:93	57,6%
10:90	4:96	92,2%

Результаты титрования показывают, что ТМАПМА является более активным мономером, так как его всегда больше чем изначальной смеси. Помимо этого можно выделить что выход реакции возрастает с количеством ТМАПМА в смеси.

3.4 ИК спектроскопия

Помимо титрования для определения состава была проведена ИК спектроскопия. Анализ проходил следующим образом:

- Была попытка исследования материала, спрессованного в таблетку. Фоном был выбран калий бром. Сначала были сняты спектры отдельно спрессованного калий брома. Далее образец с соотношением 70:30 было необходимо смешать с калий бромом. Спектры данного образца были не точными, большое количество пиков, выходящих за границы графика. Это говорило, что таблетка спрессована неравномерно, в связи с неоднородностью измельченных частиц испытуемого образца.
- Исходя из вышесказанного было принято решение снять спектры не спрессованного порошкообразного образца. Таким образом было снято 3 образца с разными соотношениями. Так как пики на данных графиках не были четкими, было решено попробовать снять спектры вещества растворенного в воде.
- В конечном измерении фоном служила вода. Предварительно растворенный в воде сополимер помещается на предметное стеклышко и накрывается вторым. При необходимости удаляются пузырьки воздуха и края запечатываются парафиновой пленкой, после чего данная конструкция помещается в специальную насадку (рис. 8) и вставляется в спектрофотометр (рис. 9).



Рисунок 8 - Зажим для предметного стеклышка

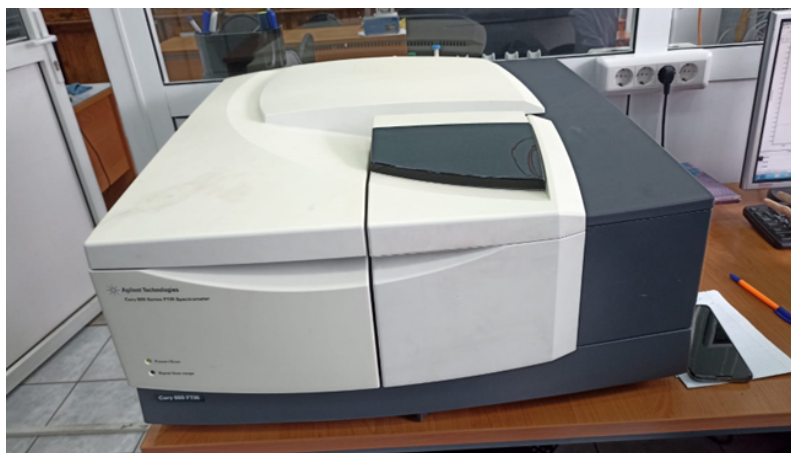


Рисунок 9 - ИК спектрометр Agilent 660 FTIR

Анализ проводился для четырех составов ДМДААХ-ТМАПМА. Результаты ИК спектроскопии показаны на графиках 1-4.

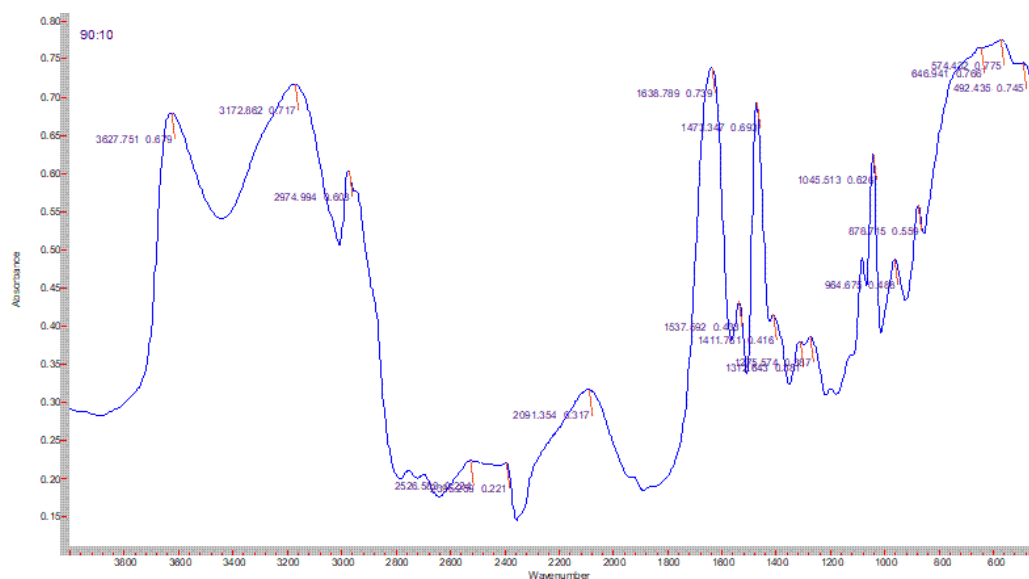


График 1 - ИК спектры состава соотношением 90:10

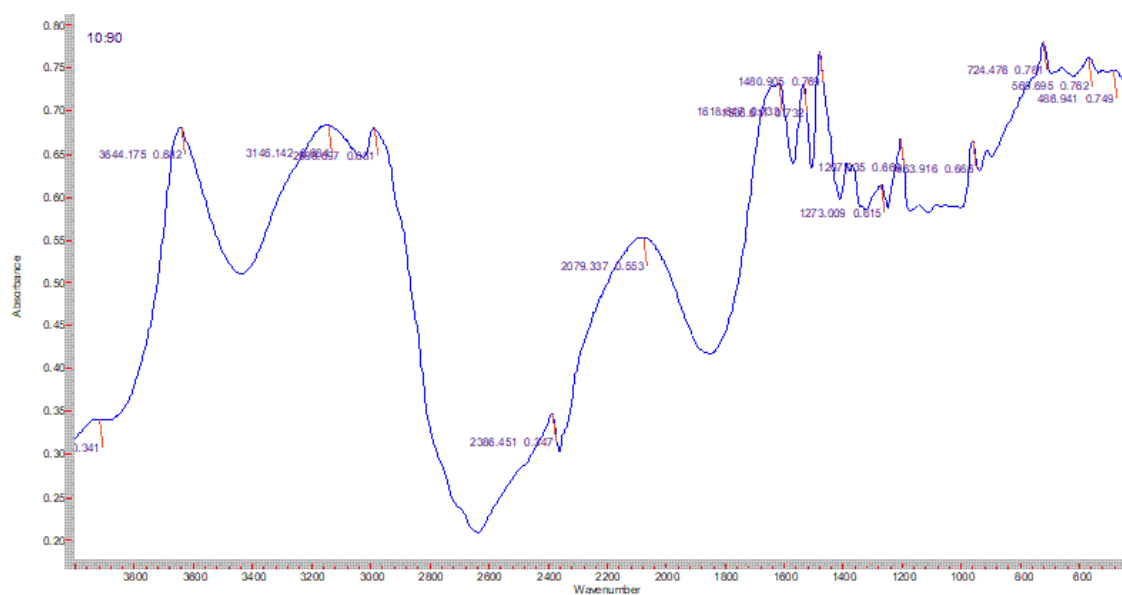


График 2 - ИК спектры состава соотношением 10:90

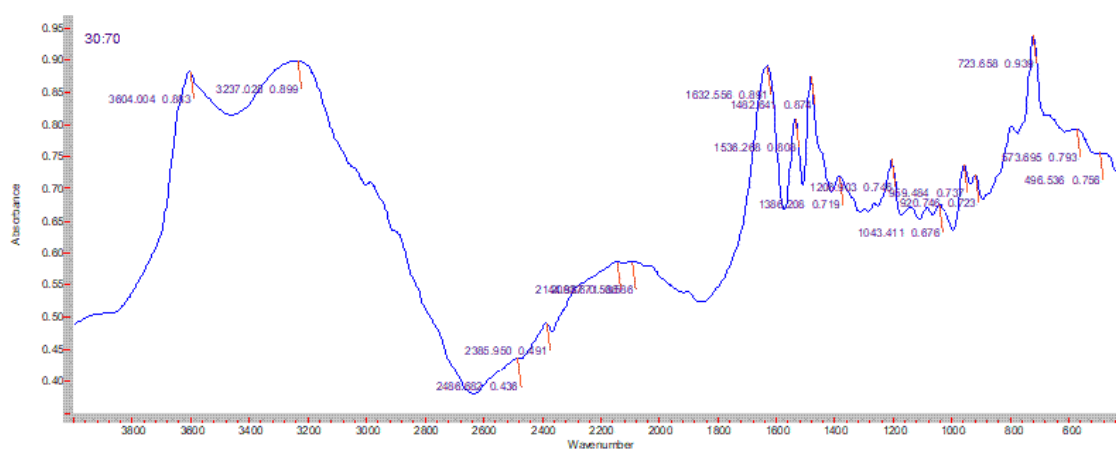


График 3 - ИК спектры состава соотношением 30:70

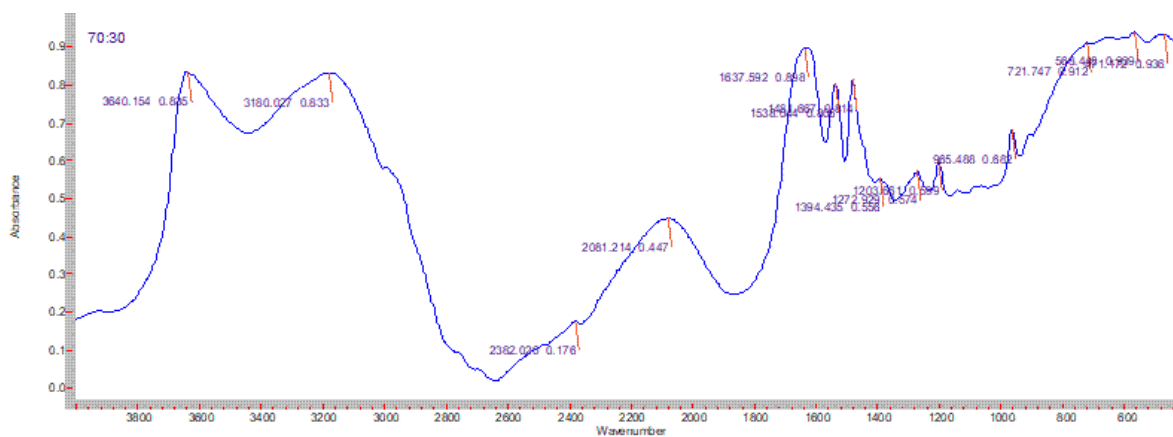


График 4 - ИК спектры состава соотношением 70:30

На получившихся снимках можно различить широкую полосу при значениях примерно от 3600 до 3200 характерную для NH группы вторичного амида и третичной аминогруппы ТМАПМА, а также четвертичной аммониевой группы ДМДААХ. На каждом графике выражен пик около 1600 характерный для карбонильной группы С=О мономера ТМАПМА. Полосы поглощения от 1500 до 500 относятся к валентным колебаниям простых С-С и деформационным колебаниям простых С-Н и N-Н связей.

3.5 Исследование флокуляции

Анализ флокуляции проводился с помощью спектрофотометра (рис 10). Предварительно были приготовлены растворы сополимеров 0,2% и суспензия каолина 0,3%.



Рисунок 10 - Спектрофотометр УФ 1800.

Для каждого состава проводилось по пять измерений оптической плотности с увеличением концентрации. В 1-ом измерении на 10 мл каолина приходилось 0,5 мл флокулянта, во втором 1 мл и так до 2,5 мл флокулянта на 10 мл каолина. Далее смесь встряхивается, заливается в кювету (рис. 11) и вставляется в спектрофотометр. Длина волны - 546 нм, время проведения - 30 минут.



Рисунок 11 - Кювета после проведения анализа

Для хорошего анализа был изучен состав каолина используемого в эксперименте. На рисунках 12, 13 представлены данные состава каолина.

No.	Component	Result	Unit				
1	MgO	ND	mass%	28	RuO2	ND	mass%
2	Al2O3	38.9	mass%	29	Rh2O3	ND	mass%
3	SiO2	58.8	mass%	30	PdO	ND	mass%
4	P2O5	0.0639	mass%	31	Ag2O	0.0004	mass%
5	SO3	0.0212	mass%	32	CdO	ND	mass%
6	Cl	0.0023	mass%	33	In2O3	ND	mass%
7	K2O	0.446	mass%	34	SnO2	0.0049	mass%
8	CaO	0.0837	mass%	35	Sb2O3	ND	mass%
9	TiO2	0.522	mass%	36	TeO2	0.0022	mass%
10	V2O5	0.0228	mass%	37	I	(0.0005)	mass%
11	Cr2O3	0.0068	mass%	38	Cs2O	ND	mass%
12	MnO	0.0060	mass%	39	BaO	0.0028	mass%
13	Fe2O3	1.04	mass%	40	La2O3	ND	mass%
14	Co2O3	0.0040	mass%	41	CeO2	ND	mass%
15	NiO	0.0069	mass%	42	Pr6O11	ND	mass%
16	CuO	0.0041	mass%	43	Nd2O3	ND	mass%
17	ZnO	0.0062	mass%	44	HfO2	0.0095	mass%
18	Ga2O3	0.0088	mass%	45	Ta2O5	ND	mass%
19	GeO2	0.0003	mass%	46	WO3	0.0011	mass%
20	As2O3	ND	mass%	47	Ir2O3	(0.0008)	mass%
21	SeO2	0.0004	mass%	48	PtO2	ND	mass%
22	Br	ND	mass%	49	Au2O	ND	mass%
23	Rb2O	0.0049	mass%	50	HgO	ND	mass%
24	SrO	0.0038	mass%	51	Tl2O3	(0.0002)	mass%
25	Y2O3	0.0038	mass%	52	PbO	0.0091	mass%
26	Nb2O5	0.0025	mass%	53	Bi2O3	ND	mass%
27	MoO3	0.0009	mass%	54	ThO2	ND	mass%
				55	U3O8	ND	mass%

Рисунок 12 - Табличные данные состава каолина

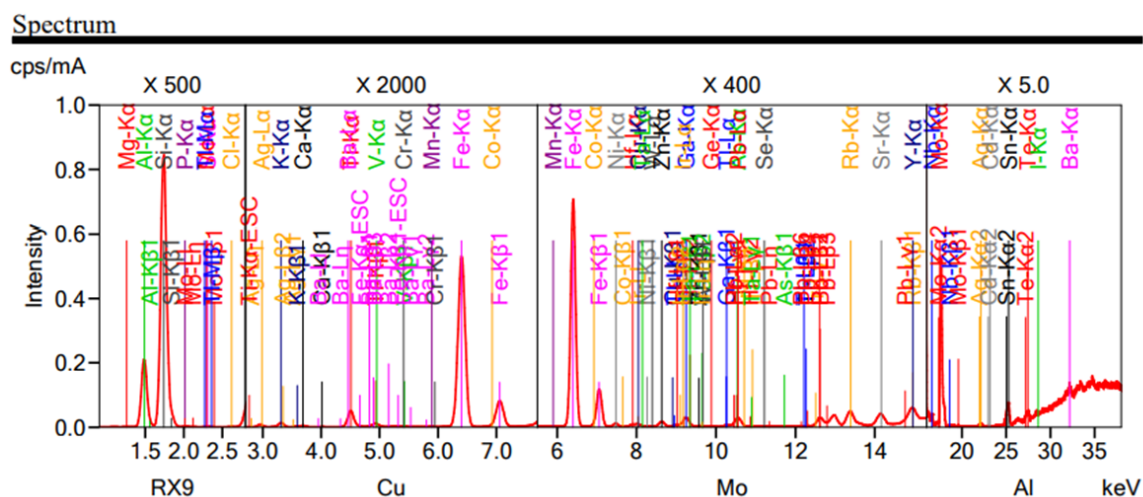


Рисунок 13 - График состава каолина

По данным можно сказать, что в используемом каолине примеси не играют значительной роли и не искажают результатов флокуляции. Результаты флокуляции показаны на графиках 5-9.

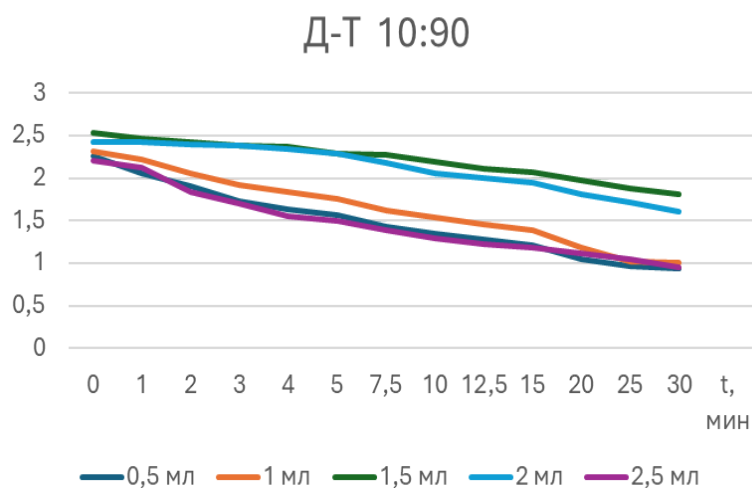


График 5 - Анализ флокуляции состава 10:90

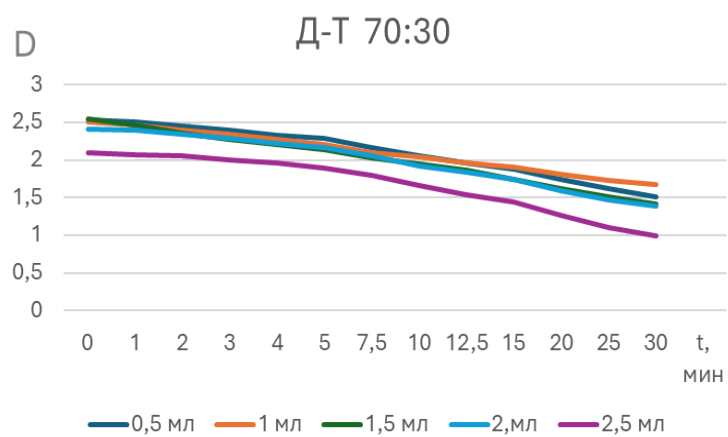


График 6 - Анализ флокуляции состава 70:30

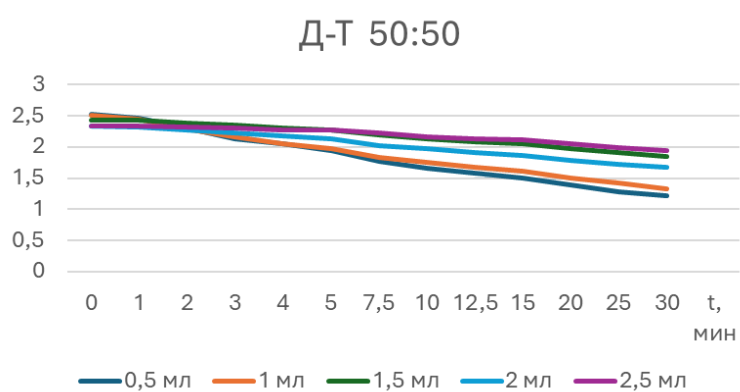


График 7 - Анализ флокуляции состава 50:50

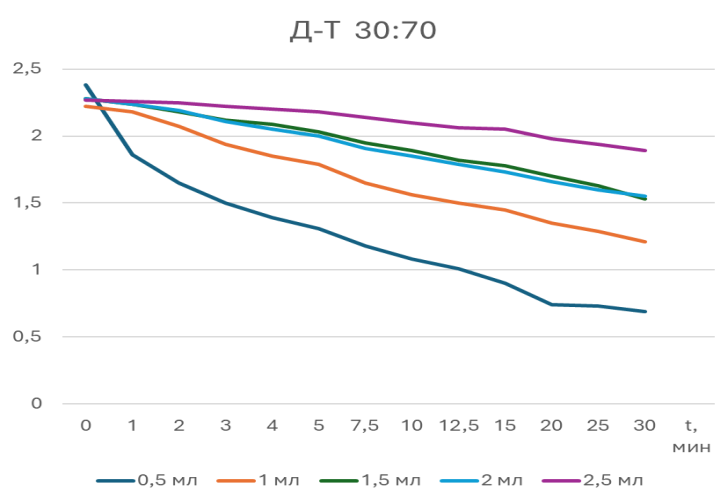


График 8 - Анализ флокуляции состава 30:70

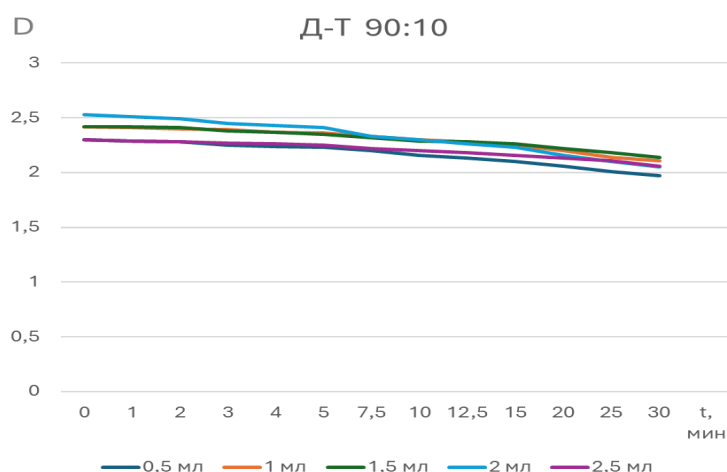


График 9 - Анализ флокуляции состава 90:10

По полученным результатам можно выявить закономерность того, что чем больше ТМАПМА в составе тем меньше требуется флокулянта. В то же время чем больше ДМДААХ в составе тем больше требуется флокулянта. Это очень хорошо выражено на графиках 30:70 и 70:30. Самым эффективным соотношением является 30:70.

3.6. Исследование флокулирующих свойств сополимера жирные карбоновые кислоты-полиэтиленгликоль

В данной работе исследованы флокулирующие свойства неионогенных сополимеров жирных карбоновых кислот с полиэтиленгликолем (ЖКК-ПЭГ). Изучено влияние молекулярной массы ПЭГ (300, 600 и 1000) на флокулирующие свойства сополимера ЖКК-ПЭГ.

Флокулирующие свойства сополимера изучали в суспензиях бентонитной глины Таганского месторождения (Восточный Казахстан). Реологические и технологические характеристики бентонитной глины: плотность – 1,04 г/см³, содержание песка – 1,0%, влажность глинистого порошка – 14%, pH суспензии – 7, относительная вязкость – 25 с, выход глинистого раствора – 16–20 м³/т, индекс тиксотропности – 2 мгс/(см·мин).

На начальном этапе эксперимента бентонитную глину измельчали в мельнице со скоростью 300 об/мин в течение 10 минут, после чего полученный порошок пропускали через сито с диаметром пор 0,1 мм. Затем взвешивали 0,3 г порошка и заливали 99,7 мл дистиллированной воды (0,3 мас.%). Полученную суспензию оставляли набухать в закрытой емкости на 24 часа. Перед использованием суспензию перемешивали в течение 3 минут со скоростью 100 об/мин. Затем в каждую пробирку разливали по 10 мл суспензии, добавляли необходимое количество раствора флокулянта и интенсивно перемешивали.

Седиментацию (флокуляцию) частиц бентонита в присутствии сополимера изучали путем измерения оптической плотности (ОП) суспензии.

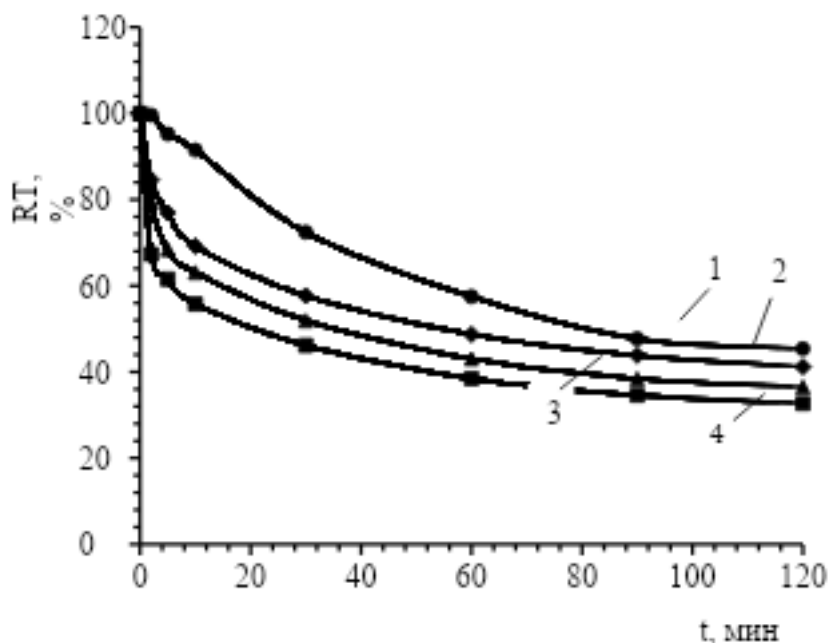
Оптическую плотность измеряли при длине волны 546 нм на спектрометре OD i3 UV-VIS (Китай). В качестве стандарта использовали бидистиллиро-ванную воду. Остаточную мутность (residual turbidity, RT, %) рассчитывали по следующей формуле [33]

$$RT = (OD_{546s} / OD_{546i}) \times 100\%,$$

где OD_{546s} – оптическая плотность суспензии после добавления флокулянта, OD_{546i} – оптическая плотность суспензии без добавления флокулянта.

Электрокинетический (дзета) потенциал (ζ) частиц суспензии при комнатной температуре измеряли с помощью прибора Zetasizer Advance Series ZSU3200-Pro (Blue Label, Malvern Panalytical). Погрешность измерения не превышала 1%. Среднее значение брали из трех измерений.

Результаты исследования представлены на рисунках 14–16. Как видно из рисунков, частицы бентонитной глины оседают очень медленно, и только через два часа степень осветления (очистки) суспензии (т.е. осаждения частиц) достигает около 55% (кривая 1, рисунок 14).



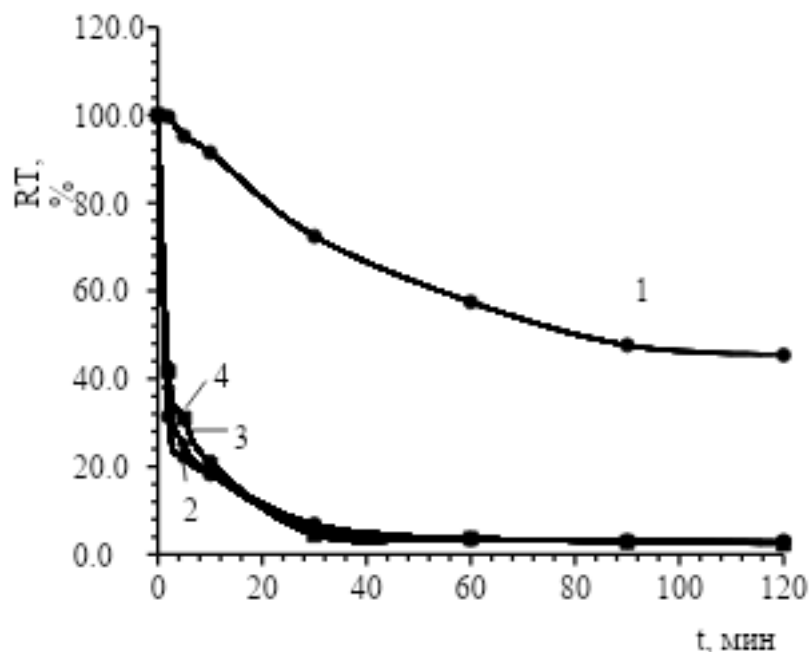
Расход флокулянта, мг/г бентонита: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3) и 0,4 (4).
 $C(\text{суспензии}) = 0,3 \text{ мас.}\%$

Рисунок 14 - Влияние сополимера ЖКК-ПЭГ-300 на скорость флокуляции частиц бентонитной суспензии

Добавление ПЭГ-1000 в суспензию лишь незначительно ускоряет осаждение частиц, однако через два часа степень очистки воды все еще остается низкой, достигая всего 69% (кривая 2, рисунок 16).

Напротив, в присутствии сополимера ЖКК-ПЭГ процесс седиментации протекает значительно быстрее. При этом скорость седиментации зависит от молекулярной массы ПЭГ и с увеличением молекулярной массы

полиэтилен-гликоля в составе сополимера ЖКК-ПЭГ флокулирующая способность последнего растет.



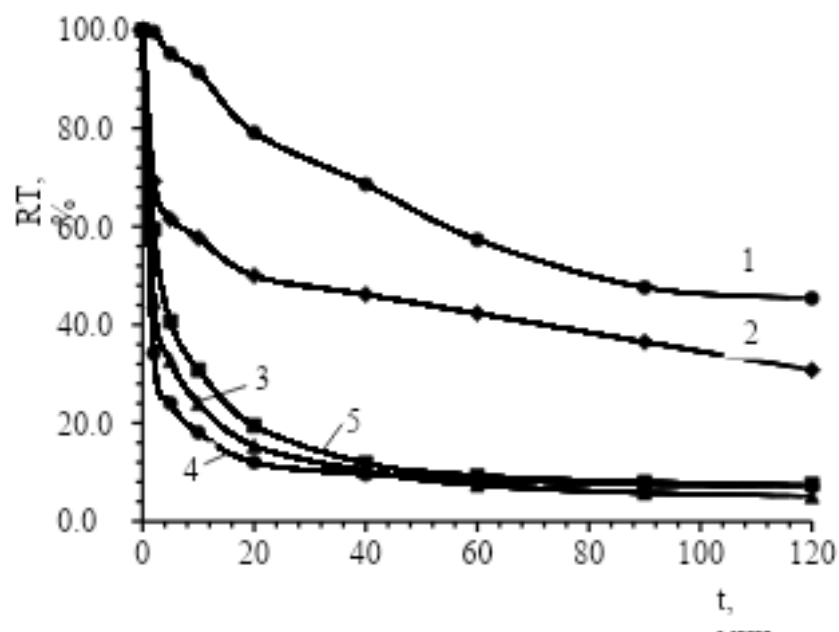
Расход флокулянта, мг/г бентонита: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); и 0,4 (4).
 $C(\text{суспензии}) = 0,3 \text{ мас.}\%$.

Рисунок 15 - Влияние сополимера ЖКК-ПЭГ-600 на скорость флокуляции частиц бентонитной суспензии

При этом более быстрое осаждение частиц суспензии наблюдается в присутствии сополимера ЖКК-ПЭГ-600. Например, в этом случае через 30 минут седиментация суспензии составляет, примерно, 96%.

Согласно результатам элементного анализа, проведенного с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии, бентонитная глина состоит в основном (более 99%) из диоксида кремния (73,3%), оксида алюминия (18,0%), оксида железа (III) (6,20%), оксида кальция (0,88%) и диоксида титана (0,72%) (таблица 13). Соответственно, бентонитную глину можно рассматривать как смесь солей кремниевой кислоты (силикатов металлов). Следовательно, можно предположить, что в результате диссоциации силикатов металлов в суспензии на поверхности дисперсных частиц образуется отрицательный заряд.

С целью выяснения механизма флокуляции частиц было изучено влияние концентрации ЖКК-ПЭГ-1000 в суспензии на дзета-потенциал частиц бентонитной глины (рисунок 17). Как видно из рисунка, частицы суспензии имеют отрицательный заряд, дзета-потенциал составляет -38 мВ .



Расход флокулянта, мг/г бентонита: 0 (1); 0,1 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); и 0,4 (5).
 $C(\text{суспензии}) = 0,3 \text{ мас. \%}$.

Рисунок 16 - Влияние ПЭГ-1000 (2) и сополимера ЖКК-ПЭГ-1000 (3–5) на скорость флокуляции частиц бентонитной суспензии

Таблица 3.4 Результаты анализа вещественного состава бентонитной глины, полученного с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

№	Компонент	Состав, мас. %	№	Компонент	Состав, мас. %
1.	MgO	-	9.	Fe ₂ O ₃	6,20
2.	Al ₂ O ₃	18,0	10.	Br	0,0006
3.	SiO ₂	73,3	11.	I	-
4.	P ₂ O ₅	0,022	12.	Na ₂ O	-
5.	Cl	0,492	13.	Sc	-
6.	K ₂ O	0,0271	14.	Y	0,0015
7.	CaO	0,879	15.	V	0,0119
8.	TiO ₂	0,716	16.	Cr	0,0064

В работе [34] установлено, что дзета-потенциал частиц бентонитной глины зависит не только от pH среды, но и от концентрации электролита. Например, в деминерализованной воде при изменении pH от 2 до 11 дзета-потенциал частиц уменьшается от -21 мВ до -33 мВ. В питьевой воде такое же изменение кислотности приводит к снижению дзета-потенциала от -13 мВ до -18 мВ.

Авторы работы [33] обнаружили, что дзета-потенциал частиц суспензии бентонитной глины составляет -25 мВ. Небольшие различия в

дзета-потенциале бентонитных глин из разных месторождений могут быть связаны с различиями в их составе.

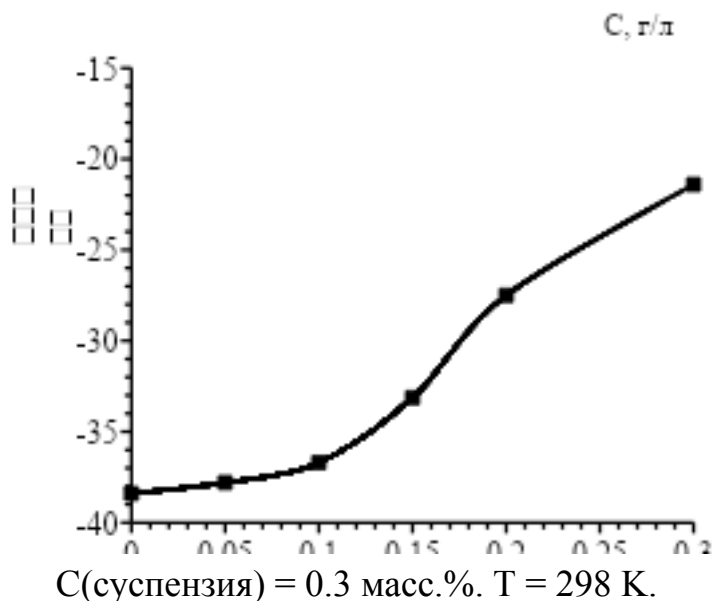


Рисунок 17 - Влияние концентрации ЖКК-ПЭГ-1000 на дзета-потенциал частиц суспензии бентонита

Как видно из рисунка 17, отрицательный заряд (дзета-потенциал) частиц суспензии неуклонно уменьшается с увеличением концентрации супполимера ЖКК-ПЭГ-1000 в суспензии. При концентрации супполимера 0,3 г/л дзета-потенциал увеличивается до -21 мВ.

Следовательно, принимая во внимание химический состав бентонитной глины, полученные экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. Основным компонентом бентонитной глины (более 73,3%) является диоксид кремния. Согласно таблице 3.4 мольное соотношение диоксида кремния к оксидам металлов составляет, приблизительно, 1:0,4. Мольное количество диоксида кремния в глине в 2,5 раза превышает мольное количество оксидов металлов. Следовательно, примерно, 40–50 мол. % диоксида кремния может реагировать с оксидами металлов с образованием металлосиликатов, а остальная часть (~50 мол.%) находится в свободном состоянии.

В водной среде свободный диоксид кремния поглощает воду и превращается в кремниевую кислоту:



Кремниевая кислота – слабая двухосновная кислота (константы диссоциации: $K_1=2 \times 10^{-10}$, $K_2=2 \times 10^{-12}$) [35]. Кислота диссоциирует на ионы, образуя катионы водорода и силикат-анион:



В результате этого на поверхности частиц бентонитной глины появляется отрицательный заряд.

При добавлении в суспензию сополимера ЖКК-ПЭГ, диссоциация молекул кремниевой кислоты замедляется, и равновесие в последнем уравнении смещается в сторону образования кремневой кислоты. В результате этого поверхностный отрицательный заряд (дзета-потенциал) частиц уменьшается, а при достижении дзета-потенциала «критического» значения частицы суспензии теряют устойчивость и происходит их флокуляция (образование крупных частиц).

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что сополимеры ЖКК-ПЭГ обладают флокулирующими свойствами и могут быть использованы в качестве флокулянта для очистки сточных вод от частиц бентонитных глин.

3.7 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с целью выявления термической устойчивости данного флокулянта. Анализ проходил в течение 42 минут при использовании 31,25 мг сополимера. Подготовленный образец помещался в ТГ анализатор (рис. 18) с интенсивностью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Результаты ТГА представлены на графике 10.



Рисунок 18 - ТГ анализатор LR-TGA101

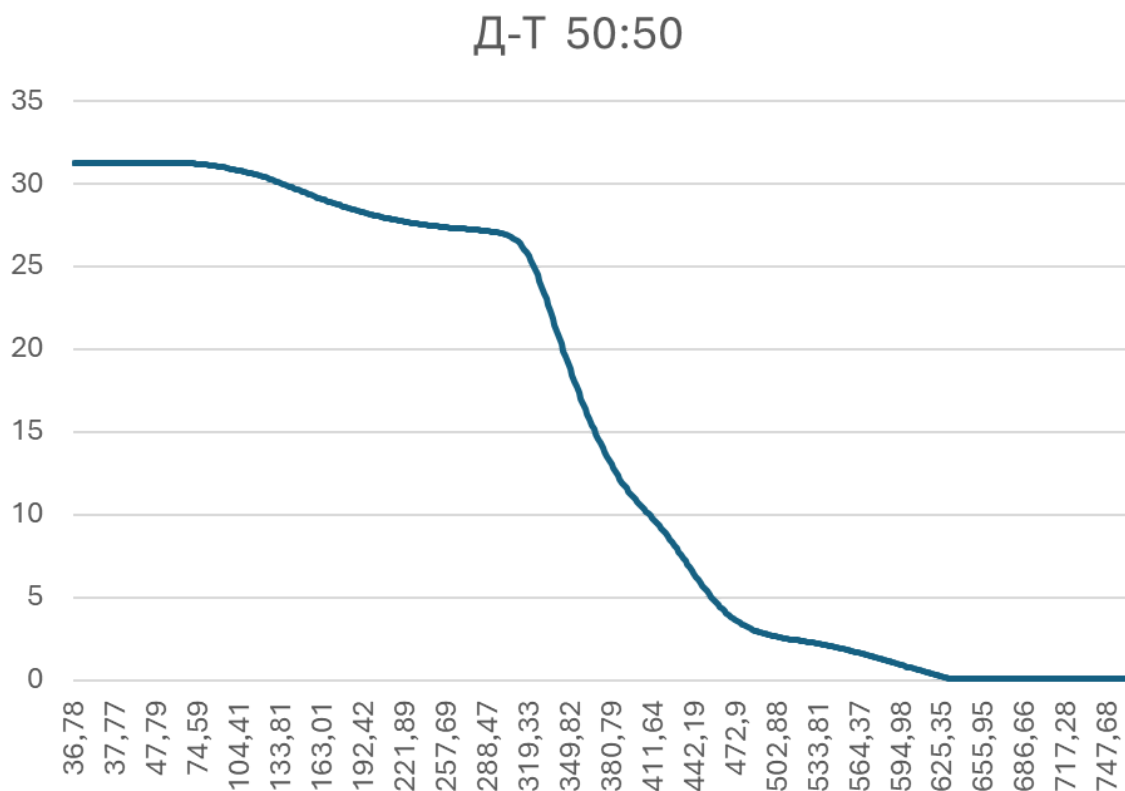


График 10 - ТГА соотношения 50:50

Первый пик в 100 градусов говорит о начале процесса испарения воды. Второй пик выявляет что он термически устойчив до отметки примерно 305°C. (85 масс %), что позволяет использование данного сополимера в агрессивных средах.

3.8 Снимки СЭМ

Для изучения поверхностных свойств были сделаны снимки образцов с помощью электронного микроскопа (рис. 19). Перед работой за микроскопом необходимо было напылить образцы проводящим ток материалом, так как полимеры не электропроводны и на снимках их поверхностей бы не было видно. В качестве напылителя было использовано золото. На стальную шайбу крепится электропроводный двухсторонний скотч на который впоследствии фиксируются образцы (рис. 20). После этого шайба помещается в напылитель (рис. 21). Далее после напыления можно помещать образцы в микроскоп.



Рисунок 19 - Сканирующий электронный микроскоп Jeol JCM – 6000



Рисунок 20 - Образцы подготовленные для напыления

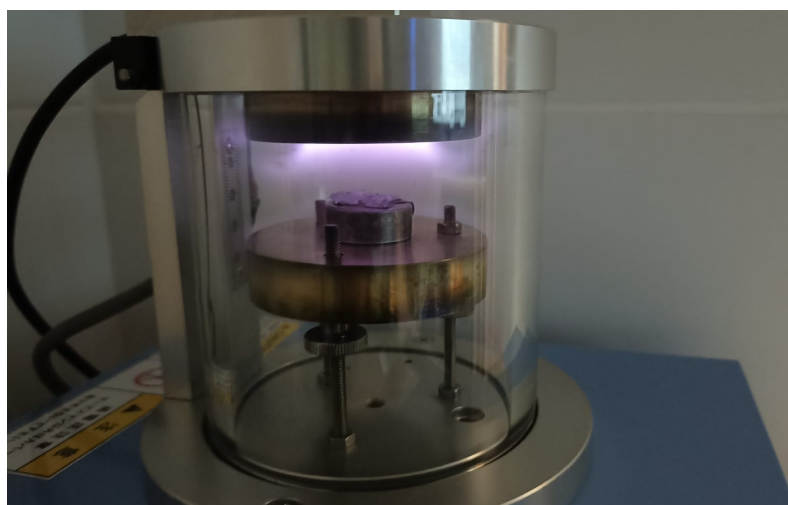


Рисунок 21 - Напылитель Smart Coater во время работы

Результаты снимков указаны на рисунках 22-26. Увеличение снятых изображений x1000.

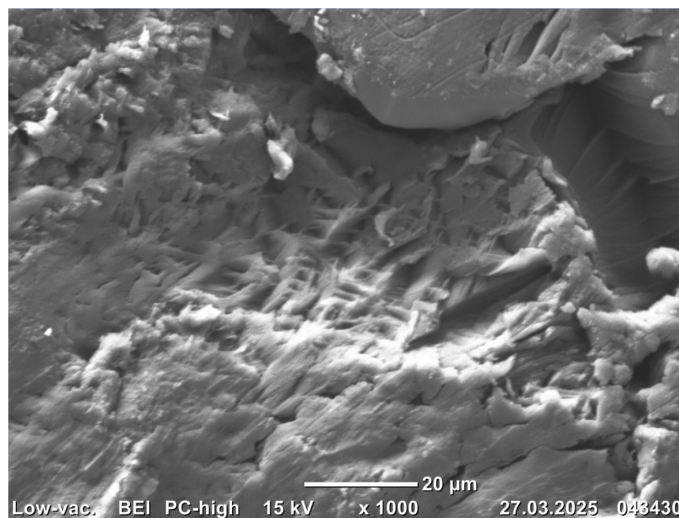


Рисунок 22 - Снимок соотношения 10:90

Структура преимущественно аморфная, без выраженных кристаллических граней. Наблюдаются агломераты с разной плотностью, что характерно для сополимеров на основе ДМДААХ. Отдельные области с губчатой или сетчатой морфологией.

Имеются пористые и рыхлые участки, которые могут указывать на гидрофильную природу. В центре и некоторых периферийных зонах заметны волокнистые и пластинчатые структуры, что возможно связано с ориентацией цепей ПАВ при осаждении.

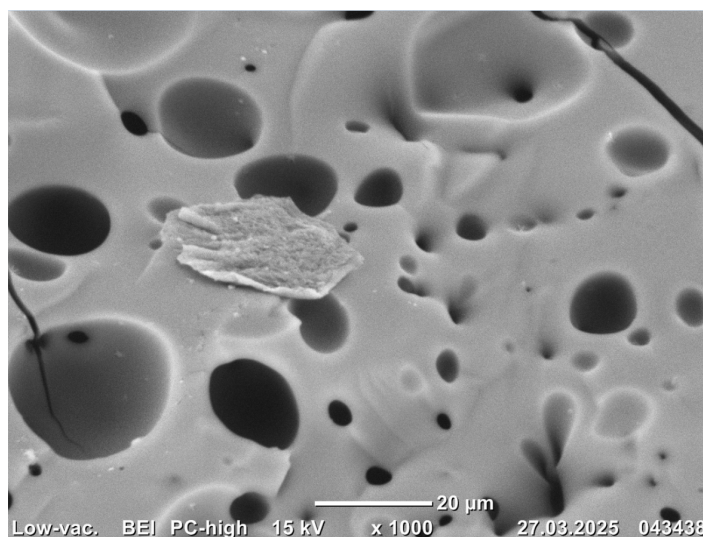


Рисунок 23 - Снимок соотношения 30:70

Форма частиц преимущественно неправильная, ближе к аморфной: не наблюдаются четкие границы или кристаллические плоскости. Структура частиц — рыхлая, местами слоистая или волокнистая, характерная для высокомолекулярных полимерных агрегатов. Частицы образуют обширные скопления с отдельными включениями более плотной структуры.

Поверхность обладает выраженной пористостью, с сетчатыми или рыхло организованными участками. Возможны признаки микроскопических каналов или пустот, что может говорить о способности поли-ПАВ удерживать воду и образовывать гели. Встречаются волокнистые образования, возможно, результат ориентации полимерных цепей или высыхания из раствора. Более пористая структура указывает на большую площадь поверхности, что повышает эффективность флокулянта за счет большего количества доступных активных центров для взаимодействия с загрязнителями.

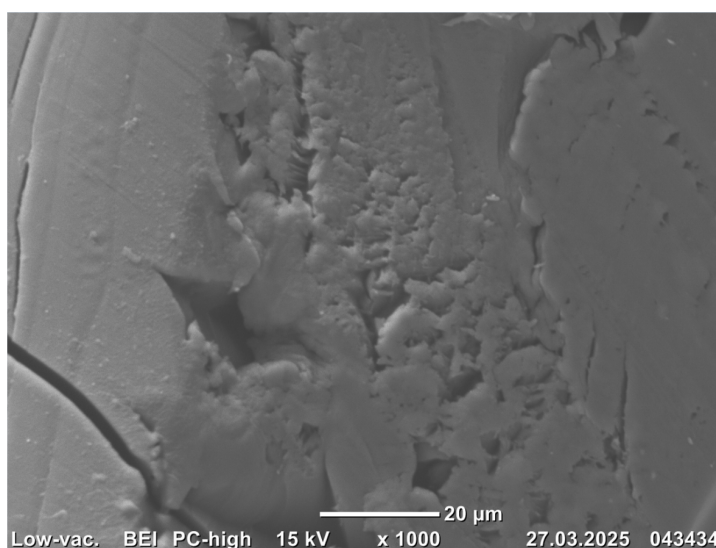


Рисунок 24 - Снимок соотношения 50:50

Поверхность отдельных частиц выглядит шероховатой, что может свидетельствовать о микропористости или неравномерном росте в процессе синтеза.

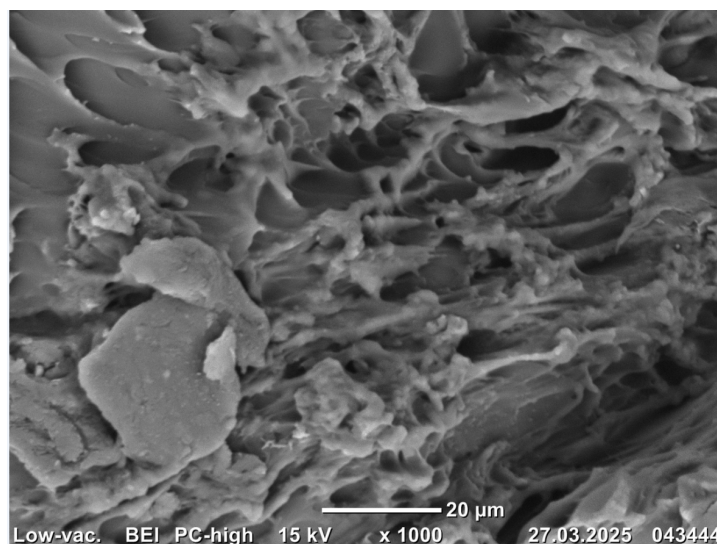


Рисунок 25 - Снимок соотношения 70:30

Поверхность представляет собой неоднородную сетчатую структуру. Наблюдаются области агрегации. Вероятная пористая гелевая структура. Возможна микрофазовая сегрегация (гидрофобные/гидрофильные блоки образуют домены), особенно если ТМАПМА придает жесткость ионной сетке, а ДМДААХ формирует более гибкие участки. Сетчатый сополимер действует как трехмерная ловушка, в которую легко попадают и удерживаются коллоидные частицы (например, каолин). Это поддерживает механизм захвата и связывания, усиливая флокуляцию.

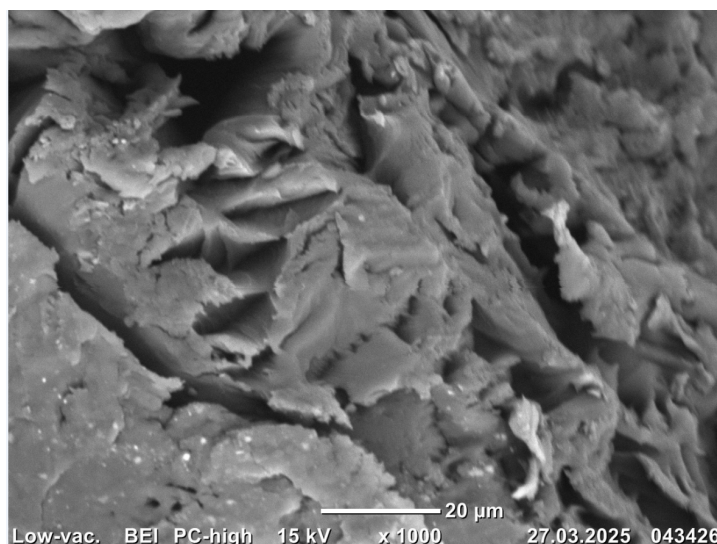


Рисунок 26 - Снимок соотношения 90:10

Поверхность визуально однородная, без выраженных ячеек или крупной пористости. Преобладает чешуйчатая структура.

В некоторых участках видны тонкие, вытянутые тени, похожие на ориентированные полимерные цепи или волокна, возможно, сформировавшиеся в процессе спекания или вытягивания материала. Чешуйчатые элементы создают развитую микро-рельефную поверхность, что может улучшать адсорбцию и электростатическое взаимодействие с загрязнителями, особенно если они мелкодисперсные.

технология его получения. В таблице 4.1 и на рисунке 27 представлена условная сегментация рынка применения флокулянтов по данным международных аналитических отчетов.

Таблица 4.1 - Сегментация рынка флокулянтов по отраслям (в %):

Сфера применения	Доля от общего рынка (%)
Очистка воды и сточных вод	45
Буровые и нефтепромысловые технологии	18
Бумажная промышленность	12
Минералообогащение	10
Текстильная промышленность	5
Производство косметических и бытовых средств	5
Синтез функциональных полимеров и гидрогелей	3
Прочее	2



Рисунок 27 – Потенциальное распределение рынка применения флокулянтов

Анализ показывает, что наибольший интерес к подобным катализаторам проявляют компании, ориентированные на очистку воды и сточных вод, а также нефтяные компании. Особенно важно отметить, что данное направление находится на стыке фундаментальной и прикладной науки, поэтому существует высокая заинтересованность со стороны НИИ, стартапов и международных программ по развитию зеленых технологий.

В рамках текущих условий в Казахстане и странах СНГ данный флокулянт пока что не получил широкого распространения, что делает его коммерчески перспективным для раннего внедрения и локализации. Кроме того, реализация данного флокулянта может стать основой для стартапа.

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

На текущий момент синтез флокулянтов за рубежом ведется в направлении повышения эффективности, селективности, а также перехода к экологически безопасным и биоразлагаемым полимерам. В то же время, в странах СНГ данное направление практически не представлено, что создает предпосылки для импортозамещения и разработки собственных эффективных методик.

- $B_{к1}$, $K_{к1}$ - Синтетический полимер ПАА (катионный);
- $B_{к2}$, $K_{к2}$ - Катионный гомополимер ПДАДМАХ.

Таблица 4.2 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		$B_{ф}$	$B_{к1}$	$B_{к2}$	$K_{ф}$	$K_{к1}$	$K_{к2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Флокулирующая активность	0,18	5	5	4	0,9	0,9	0,72
2. Скорость флокуляции	0,14	5	3	5	0,7	0,42	0,7
3. Экологичность	0,14	5	3	4	0,7	0,42	0,56
4. Универсальность	0,16	5	3	4	0,8	0,48	0,64
5. Биоразлагаемость	0,14	3	2	2	0,42	0,28	0,28
6. Стабильность при хранении	0,14	4	4	5	0,56	0,56	0,7
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Стоимость метода	0,10	3	4	5	0,3	0,4	0,5
Итого	1				4,38	3,46	4,1

На основании сравнительного анализа видно, что разрабатываемый флокулянт по уровню конкурентоспособности превосходит как синтетический полимер ПАА (катионный), так и катионный гомополимер ПДАДМАХ. Следовательно, синтезированный сополимер является перспективным.

4.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма Исикавы (также известная как "диаграмма рыбьей кости") является инструментом качественного анализа, который позволяет систематизировать возможные причины определенной проблемы. В рамках данного исследования диаграмма Исикавы была построена для выявления факторов, влияющих на качество синтезированного флокулянта (рис. 28).



Рисунок 28 - Диаграмма Исикавы

Диаграмма Исикавы показала, что наибольшее количество потенциальных проблем связано с материалами и персоналом, что подтверждает необходимость строгого контроля качества реагентов и повышения квалификации операторов.

4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для вывода результатов исследований на рынок необходимо проводить оценку готовности к коммерциализации по показателям, приведенным в таблице 4.3. Данная оценка поможет определить уровень готовности исследования и выявить моменты, требующие более тщательной проработки.

Таблица 4.3 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанно сти научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	4	3
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	5
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	3
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	4
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4

15.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
Итого баллов:		56	57

Из таблицы можно сделать вывод, что степень проработанности научного проекта находится на среднем уровне, такой показатель вызван в основном из-за того, что работа больше выполняется, как научно-исследовательская и пока что не нацелена на реализацию полученных результатов для рынка. Уровень знаний у разработчика также находится на среднем уровне. Для успешной реализации на рынке необходима дополнительная проработка всех аспектов, связанных с коммерческой стороной проекта.

4.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Задача данного раздела магистерской диссертации — выбор метода коммерциализации объекта исследования и обоснование его целесообразности с учетом научной новизны, стадии готовности технологии и рыночной целесообразности внедрения. В рамках выполненного проекта была разработан флокулянт, обладающий преимуществами по экологичности, эффективности и универсальности в использовании. Выбор метода коммерциализации проекта зависит от ряда факторов, таких как рыночная готовность, конкурентная среда, финансовые возможности. Одна из возможных стратегий коммерциализации разработки технологии получения стеклянных микросфер – это торговля патентными лицензиями. Выбор данного метода обосновывается следующими аргументами:

1. Защита интеллектуальной собственности: Получение патента на новую технологию защитит разработку и исследования от несанкционированного использования конкурентами.

2. Лицензирование технологии: после получения патента имеется возможность лицензировать свою технологию предприятиям. Лицензирование может быть оплачено в виде единовременной выплаты или регулярных отчислений. Таким образом появляется возможность получения дохода от коммерциализации своей разработки без необходимости вложения значительных ресурсов в производство и маркетинг.

3. Ускорение рыночного присутствия: Торговля патентными лицензиями позволяет быстро распространить новую технологию на рынке. Это уменьшает время на рыночное развертывание и повышает вероятность успеха проекта.

4.6 Цели и результат проекта

Определение целей является очень важным этапом в планировании, поскольку достижению поставленных целей подчинен результат проекта. В таблице 4.4 представлены цели и результаты проекта.

Таблица 4.4 - Цели и результаты проекта

Цели проекта:	Синтез флокулянта и исследование его свойств
Ожидаемые результаты проекта:	Получение эффективного флокулянта для очистки сточных вод.
Критерии приемки результата проекта:	1. Факт синтеза флокулянта. 2. Воспроизводимость и стабильность получения качественного флокулянта
Требования к результату проекта:	Требования:
	Подробная методика синтеза, осаждения и сушки
	Воспроизводимость методики
	Максимальная технологическая простота анализа

4.7 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ представлена на рисунке 29.



Рисунок 29 - Структура выполнения научной работы

4.8 Бюджет научного исследования

Бюджет научного исследования должен быть основан на достоверном и прозрачном учете всех видов расходов, связанных с выполнением проекта.

Грамотное планирование бюджета позволяет оценить совокупные затраты еще до начала экспериментов и спрогнозировать экономическую эффективность проводимой научной работы.

Планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 4.5

Таблица 4.5 - Группировка затрат по статьям

Вид статьи затрат	Сумма затрат, тенге.		
	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	75390	72835	64900
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	1573746,5	1573746,5	1573746,5
Основная заработная	4212785,5	4212785,5	4212785,5
Дополнительная заработная плата	505534,3	505534,3	505534,3
Отчисления на социальные нужды	1415495,95	1415495,95	1415495,95
Накладные расходы	2830991,9	2830991,9	2830991,9
Итого:	10613944,2	10611389,2	10603454,2

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). Результаты по данной статье представлены в таблице 4.6

Таблица 4.6 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Размер	Кол-во для всех испытаний	Цена за единицу, тг.	Сумма, тг.
Мономер ДМДААХ	250 мл	1	17250	17250
Мономер ТМАПМА	250 мл	1	18500	18500

Персульфат аммония	500 гр	1	2600	2600
Халат лабораторный	1 шт	1	10000	10000
Аргон 40 л	1 шт	1	15300	15300
Ампулы 50 мл	1 шт	5	2000	10000
Перчатки нитриловые размером S	12 шт	2	1600	3200
Канцелярские товары	1 комплект	2	1975	3950
Транспортно-заготовительные расходы (5 %)				3590
Итого по статье С_м				75390

Специальное оборудование для экспериментальных работ

В данную статью включаются затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме научного исследования.

Таблица 4.7 - Специальное оборудование

	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Цены единицы оборудования, тг.	Общая стоимость оборудования, тг.
	Аналитические весы	1	630000	630000
	Газовая горелка	1	8450	8450
	Водяная баня	1	416000	416000
	Шкаф вакуумно-сушильный	1	557500	557500
Итого				1611950

Норма амортизации определяется по следующей формуле:

$$H_A = \frac{1}{n}$$

где n – срок полезного использования в годах.

Амортизация определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{H_A \cdot I}{12} \cdot m$$

Где I – итоговая сумма, тыс. тг.;

m – время использования, мес.

Таблица 4.8 - Расчет затрат по статье специальное оборудование (амортизационные отчисления)

№ п/п	Наименование оборудования	Срок полезно го использ ования, лет	Время исп., мес.	H_A	Цена оборудо вания, тг.	Аморти зация
1	2	3	4	5	6	7
2	Аналитические весы	7	1	0,14	630000	7350
3	Газовая горелка	4	1	0,25	8450	176
4	Водяная баня	5	1	0,2	416000	66933,3
	Шкаф вакуумно-сушил ьный	5	1	0,2	557500	9291,65
Итого:						23750,95

Расчет затрат на заработную плату

Основная заработная плата.

Данный раздел включает основную заработную плату работников, которые заняты выполнением научно-исследовательской работы. Величина расходов по заработной плате рассчитывается, опираясь на трудоемкость выполняемых работ, а также действующей системы оплаты труда.

Зарботная плата сотрудников рассчитывается как:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}},$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, тг.;

$З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, тг.

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}},$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, тг.;

$T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим сотрудником, раб. дн.;

$З_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, тг.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, тг.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение 5 мес.:

– при отпуске в 28 раб.дня $M = 1$ месяц, 5–дневная рабочая неделя;

– при отпуске в 18 раб. дней $M = 0,5$ месяца, 6–дневная рабочая неделя.

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технических сотрудников, раб. дн. (табл. 4.9).

Таблица 4.9 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
– выходные дни,	44	48
– праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени:		
– отпуск,	56	28
– невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени, F_d	251	275

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p$$

Z_b – базовый оклад, тг.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент равный 0,3 (т.е. 30 % от Z_b) (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от $Z_{тс}$);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3.

1) Расчет месячного должностного оклада:

$$Z_{м(рук.)} = 241500 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 470925 \text{ тг.}$$

$$Z_{м(маг.)} = 139000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 271050 \text{ тг.}$$

2) Расчет среднедневной заработной платы:

$$Z_{дн(рук.)} = (470925 \cdot 11,2) / 251 = 21013,4 \text{ тг.}$$

$$Z_{дн(маг.)} = (271050 \cdot 11,2) / 275 = 11039,1 \text{ тг.}$$

3) Расчет основной заработной платы учитываем, что рабочий период был с 2023 по 2025 год:

$$Z_{осн(рук.)} = 21013,4 \cdot 35 = 753469 \text{ тг.}$$

$$Z_{осн(маг.)} = 11039,1 \cdot 315 = 3477316,5 \text{ тг.}$$

Таблица 4.10 - Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _б , тг.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , тг.	З _{дн} , тг.	Т _{рд, раб. дн.}	З _{осн} , тг.
Руководитель	241500	0,3	0,2	1,3	470925	21013,4	35	753469
Магистрант (инженер – исследователь)	139000	0,3	0,2	1,3	271050	11039,1	315	3477316,5
Затраты по заработной плате, тг.								4212785,5

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде (оплата очередных и дополнительных отпусков, оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей), в среднем 12 % от суммы основной заработной платы.

Дополнительная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}$$

где, $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, тг.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, тг.

$$З_{\text{доп}} = 842\,557,1 \cdot 0,12 = 101\,106,86 \text{ тг.}$$

Таблица 4.11 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Магистрант	Руководитель
Основная зарплата	735469	3477316,5
Дополнительная зарплата	88256,3	417278
Итого по статье С_{зн}	823725,3	3894599,5

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды

$$С_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}})$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (СФР, ФФОМС и пр.).

Для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2023 – 2024 году вводится ставка – 30 %.

$k_{\text{внеб}}$ - коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

$$З_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (4212785,5 + 505534,3) = 1415495,95 \text{ тг.}$$

Таким образом были рассчитаны затраты на выплату основной зарплаты и дополнительные затраты руководителю и магистранту в течении разработки всего проекта в рамках научно-исследовательской работы.

Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации. Их величина рассчитывается по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \cdot k_{\text{накл}},$$

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн.}} + Z_{\text{доп.}}) = 14154559,5 \text{ тг.},$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

Величина коэффициента принимается равной 0,6.

4.9 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Проведем сравнительную оценку характеристик вариантов исполнения в таблице 4.12.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

где I_{Φ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$\Phi_{\text{текущ.проект}} = 10613944,2 \text{ тг.}$; $\Phi_{\text{ан.1}} = 10611389,2 \text{ тг.}$; $\Phi_{\text{ан.2}} = 10603454,2 \text{ тг.}$

$$I_{\text{финр}}^{\text{тек.пр.}} = 10613944,2 / 10613944,2 \text{ тг} = 1$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{аналог 1}} = 10611389,2 / 10613944,2 \text{ тг} = 0,99$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{аналог 2}} = 10603454,2 / 10613944,2 \text{ тг} = 0,99$$

В результате расчета консолидированных финансовых показателей по трем вариантам разработки вариант 1 (текущий проект) с меньшим перевесом признан считается более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

Интегральный показатель ресурсоэффективности определяется по формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i$$

I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности;

a_i – весовой коэффициент проекта;

b_i – балльная оценка проекта, устанавливается экспериментальным путем по выбранной шкале оценивания.

Таблица 4.12 - Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Выход продукта	0,25	4	4	5
2. Воспроизводимость	0,2	5	5	5
3. Селективность	0,15	4	4	3
4. Активность	0,25	5	4	4
5. Универсальность	0,15	5	3	4
Итого	1	4,60	4,05	4,30

Интегральный показатель эффективности исполнения разработки ($I_{исп}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп} = I_{pi} / I_{финр}^{испi}$$

Расчет интегрального показателя эффективности исполнения разработки:

$$I_{тек.пр.} = 4,60 / 1 = 4,60; I_{аналог1.} = 4,05 / 0,99 = 4,09; I_{аналог2.} = 4,30 / 0,99 = 4,34$$

Из расчетов видно, что наиболее целесообразный вариант проекта разработки НТИ произведен в первом исполнении.

Сравнительная эффективность проекта рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{\phi}^p}{I_a^p}$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{\text{ф}}^{\text{р}}$ – интегральный показатель разработки; $I_{\text{а}}^{\text{р}}$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Сравнительная эффективность разрабатываемой системы приведена в таблице X.

Таблица 4.13 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Анал ог 1	Анал ог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,99	0,99
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,60	4,05	4,30
3	Интегральный показатель эффективности	4,60	4,09	4,34
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,00	1,14	1,07

Выводы по разделу

Итак, в разделе представлен результат комплексного анализа проведенной работы. Определена конкурентоспособность разработки, установлен объем затрат по каждой из статей, а также общий объем затрат. Все это показало, что нами создана конкурентоспособная разработка, отвечающая необходимым современным критериям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Был составлен бюджет научно-исследовательской работы, который позволяет оценить затраты для осуществления проекта, сумма составила **10613944,2** тенге.

По факту оценки эффективности научно-исследовательской работы, можно сделать следующий вывод конкурентоспособность разработки составляет 4,60, а у аналогов – 4,05 и 4,30;

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Раздел "Социальная ответственность" нацелен на разработку проектных решений, направленных на обеспечение безопасных условий труда в лабораторной практике, а также на снижение экологических и социальных рисков, связанных с проведением научных исследований. Основное внимание уделяется разработке и внедрению проектных решений, способствующих предотвращению чрезвычайных ситуаций, таких как утечки химических веществ, возгорания, неконтролируемые реакции и другие потенциально опасные инциденты, которые могут возникнуть при работе с реактивами, приборами и отходами. Кроме того, особое значение придается вопросам рационального обращения с отходами различных классов опасности, образующимися в процессе синтеза, очистки и анализа химических соединений. В рамках данного раздела рассматриваются меры по снижению токсичности, объемов и опасности отходов, а также методы их безопасной утилизации и переработки. Таким образом, раздел формирует ответственное отношение к безопасности научной деятельности и охране окружающей среды, способствует формированию устойчивых практик обращения с химическими веществами и интеграции принципов "зеленой химии" в лабораторную практику.

Объектом исследования является новое полимерное поверхностно-активное вещество на основе мономеров ДМДААХ-ТМАПМА. Областью применения поли-ПАВ ДМДААХ-ТМАПМА является очистка сточных вод. Целью исследования является синтез и последующее изучение физико-химических свойств данного сополимера. Работа проводится в лаборатории размером 5*7 метров, оборудованной следующими установками:

- атомные весы - для точного дозирования компонентов ;
- горелка - для запаивания ампул;
- водяная баня - для проведения сополимеризации;
- сушильный шкаф - для сушки вымытой тары, мерных пипеток и другого используемого оборудования;
- вытяжной шкаф - для безопасной работы с химическими реагентами;
- вакуумная печь - для сушки синтезированного поли-ПАВ;
- кондуктометр - для проведения титрования сополимера;
- спектрофотометр - для анализа флокуляции.

Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляемые в рабочей зоне:

- Синтез методом радикальной сополимеризации
- Осаждение
- Сушка
- Титрование
- Исследование флокуляции

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1 Правовые нормы трудового законодательства

Данная научно-исследовательская работа проходила в лаборатории КазНУ имени Сатпаева.

Продолжительность рабочего времени была определена по соглашению сторон работника и работодателя в соответствии с главой 16 ст. 102 ТК РФ "Работа в режиме гибкого рабочего времени"[17]. Выполнение данной работы было связано с воздействием вредных и опасных факторов производственной среды, в связи с чем, работникам бесплатно выдавались средства индивидуальной защиты и смывающие средства, в соответствии с приказом Минтруда России от 29.10.2021 N 766н "Об утверждении правил обеспечения работников средствами индивидуальной защиты и смывающими средствами" (Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2021 N 66670) [18]. Сотрудникам были выданы:

- Лабораторные халаты и перчатки – для защиты кожи от контакта с химическими реагентами;
- Защитные очки и респираторы – для предотвращения попадания агрессивных веществ в глаза и органы дыхания;
- Смывающие и нейтрализующие средства – для экстренного удаления химических загрязнений.

Заработная плата выдавалась в соответствии трудовому кодексу Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.03.2023)[19]. Все сотрудники допускаются к исполнению своих обязанностей только после вводного инструктажа о соблюдении техники безопасности, инструктажа на рабочем месте и после собеседования по вопросам техники безопасности. Проведение всех видов инструктажа фиксируется в журнале регистрации согласно установленным требованиям. Основные меры предосторожности:

- Обязательное использование средств индивидуальной защиты (СИЗ);
- Работа в лаборатории с химическими реактивами, должна проводиться только в вытяжных шкафах, что предотвращает попадание в организм токсичных испарений через дыхательные пути;
- Необходим регулярный осмотр оборудования, профилактическое обслуживание и тестирование перед эксплуатацией;
- Рабочее место должно содержаться в чистоте;
- Отходы химических веществ необходимо утилизировать в соответствии с нормативными требованиями.

Соблюдение правил безопасности в лаборатории осуществляется в соответствии с ПНД Ф 12.13.1-03 "Техника безопасности при работе в

аналитических лабораториях (общие положения) методические рекомендации"[20].

5.1.2 Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны

Рабочее место исследователя должно соответствовать техническим требованиям и санитарным нормам, обеспечивая безопасность и комфорт при выполнении лабораторных работ. Согласно ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ "Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования" [21], оборудование и рабочая зона должны обеспечивать прямое и свободное положение корпуса либо наклон вперед не более чем на 15°. Для обеспечения удобного подхода к рабочему месту или оборудованию должно быть предусмотрено свободное пространство для стоп, а при работе с органами управления установки все органы управления установок должны находиться в зоне досягаемости моторного поля.

Для обеспечения безопасных условий работы в помещении должен быть организован эффективный воздухообмен и налажена работа вытяжных шкафов. Важно поддерживать исправную работу вытяжных шкафов. Конструкции производственного оборудования должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.061-81 ССБТ "Оборудование производственное. Общие требования безопасности к рабочим местам"[22].

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по ГОСТ 12.1.007-76 "Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности"[23]. Для концентрированных растворов щелочей и аммиака должны быть предусмотрены места хранения без доступа прямых солнечных лучей. Реактивы должны храниться отдельно от кислот, в полиэтиленовой таре.

5.2 Производственная безопасность

При проведении работы в химической лаборатории на человека воздействует ряд опасных и вредных факторов. Поэтому для обеспечения безопасности необходим анализ этих опасностей. Перечень опасных и вредных факторов, характерных для выбранных объектов исследования, представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по синтезу и исследованию свойств сополимера ДМДААХ-ТМАПМА [41]

Факторы по ГОСТ 12.0.003-2015	Нормативные документы
-------------------------------	-----------------------

Повышенная концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны	ГОСТ 12.1.000-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны; СанПиН 1.2.3685-21. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
Монотонность труда вызывающая монотонию	МР 2.2.9.2311 – 07"Профилактика стрессового состояния работников при различных видах профессиональной деятельности";
Повышенный уровень шума	СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки
Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 2305-95;
Поверхности твердых объектов, о которые ударяются движущиеся части тела работающего	ГОСТ 12.2.062-81 ССБТ. Оборудование производственное. Ограждения защитные
Воздействие электрического тока	ГОСТ 12.1.038-82 Электробезопасность. допустимые уровни прикосновения и токов;

Повышенная концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны

В целях безопасности и во избежание превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в лаборатории используется общеобменная вентиляция, подающая в помещение такое количество воздуха, чтобы разбавлять газовое выделение до уровня ПДК. Запрещается проводить работы при выключенной и неисправной вентиляции. Согласно ГОСТ 12.1.000-88 ССБТ. "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" от 09.08.1988[24] и СанПиН 1.2.3685-21. "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны"[25], предельно допустимые концентрации (ПДК) для следующих веществ установлены следующим образом:

- Ацетон

- ПДК_{рз} (разовая): 200 мг/м³
- ПДК_{сс} (среднесменная): 50 мг/м³
- Класс опасности: 3 (умеренно опасное вещество)

Ацетон обладает выраженным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, может вызывать головную боль, головокружение при вдыхании паров в высоких концентрациях. Использование требует вентиляции и индивидуальных средств защиты.

- Этиловый спирт (этанол)
 - ПДК_{сс} (среднесменная): 1000 мг/м³
 - ПДК_{рз}: 3000 мг/м³
 - Класс опасности: 4 (малоопасное вещество)

Этанол в обычных условиях оказывает слабо выраженное токсическое воздействие при кратковременном воздействии. Тем не менее, при длительной ингаляции высоких концентраций может вызывать угнетение ЦНС. Требуется контроль за уровнем паров в воздухе, особенно в закрытых помещениях.

- Персульфат аммония (аммоний пероксодисульфат)
 - ПДК: 0,1 мг/м³
 - Класс опасности: 2 (высокоопасное вещество)

Персульфат аммония обладает окислительными свойствами и может вызывать раздражение дыхательных путей. Его использование требует строгого контроля концентрации в воздухе рабочей зоны.

- Нитрат серебра
 - ПДК: 0,01 мг/м³
 - Класс опасности: 1 (чрезвычайно опасное вещество)

Нитрат серебра является высокотоксичным веществом, способным вызывать серьезные поражения кожи и слизистых оболочек. Его применение требует особых мер предосторожности и контроля за содержанием в воздухе.

Монотонность труда вызывающая монотонию

При синтезе и исследовании свойств сополимер ДМДААХ-ТМАПМА необходим постоянный контроль технологического процесса, что создает значительную зрительную и умственную нагрузку на исследователя.

Умственная нагрузка требует высокой концентрации внимания, оперативной обработки информации и принятия ответственных решений в условиях непрерывного потока данных. Длительное напряжение приводит к снижению когнитивных функций, ухудшению внимания (концентрации, переключаемости), памяти (кратковременной и долговременной), а также увеличивает вероятность ошибок. Данные аспекты регламентируются МР 2.2.9.2311–07 "Профилактика стрессового состояния работников при различных видах профессиональной деятельности"[26].

Зрительная нагрузка связана с необходимостью точного наблюдения за процессами осаждения, титрования и анализа флокуляции. Это может вызывать усталость глаз, головные боли, снижение остроты зрения и астенопию (быстрое утомление зрительной системы). Для снижения

накопленного утомления и поддержания психофизиологического состояния рекомендуется выполнять специальные упражнения, направленные на улучшение координации движений, концентрации внимания и расслабление глазных мышц, а также использовать методы психической саморегуляции для снятия стресса и восстановления работоспособности.

Повышенный уровень шума

Шум может одновременно подавлять и активизировать определенные психические процессы в организме человека. Шум не только ухудшает самочувствие человека и снижает производительность труда на 10÷15 %, но и нередко приводит к профессиональным заболеваниям. Вследствие этого борьба с шумом имеет не только санитарно-гигиеническое, но и технико-экономические значения.

Согласно санитарным нормам СН 2.2.4/2.1.8.562-96 "Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки" [27], для лабораторий установлены следующие предельно допустимые уровни шума для:

- Общие лаборатории
 - Эквивалентный уровень звука - 60 дБ
 - Максимальный уровень звука - 75 дБ
- Лаборатории с повышенными требованиями к точности и концентрации (например, аналитические, микробиологические)
 - Эквивалентный уровень звука - 50 дБ
 - Максимальный уровень звука - 65 дБ

Эквивалентный уровень звука (дБА): среднее значение уровня звука за определенный период времени, отражающее постоянное воздействие шума на человека.

Максимальный уровень звука (дБА): наивысшее значение уровня звука, которое может кратковременно возникать в помещении.

Для лабораторий, где проводятся работы, требующие высокой точности и концентрации внимания, рекомендуется поддерживать уровень шума на минимально возможном уровне, предпочтительно не превышающем 50 дБА.

В случае использования шумного оборудования следует применять меры по снижению шума, такие как звукоизоляция, использование шумопоглощающих материалов и организация рабочего процесса с учетом акустических характеристик помещения.

Соблюдение указанных нормативов способствует обеспечению комфортных и безопасных условий труда в лабораториях, а также предотвращает негативное воздействие шума на здоровье и работоспособность персонала.

Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения

Часто персоналу лаборатории приходится работать в условиях недостаточности солнечного освещения. Длительное нахождение в условиях слабого или неправильно организованного освещения приводит к

повышенной зрительной нагрузке, что в свою очередь может вызвать развитие близорукости, снижение остроты зрения, раздражение глаз, их быструю утомляемость и сухость. Кроме того, недостаточная освещенность способствует появлению головных болей, ухудшению концентрации, повышенной утомляемости, а также стрессовых состояний.

Для минимизации рисков согласно СП 52.13330.2016 "Естественное и искусственное освещение". Актуализированная редакция СНиП 2305-95 [28] необходимо обеспечить оптимальный уровень искусственного освещения, соответствующий нормам. Это включает в себя равномерное расположение источников света, использование ламп с комфортной цветовой температурой, предотвращение ослепляющего эффекта и резких теней.

Чаще всего для общего освещения используются люминесцентные светильники типа ОД, оснащенные лампами ЛБ – 40, которые расположены в два ряда. Единицей освещенности является люкс (Лк). Показатели степени освещенности измеряются люксметром. Степень освещенности в лабораториях нормируется, норма освещения составляет 300 Лк .

Неподвижные режущие, колющие, обдирающие, разрывающие части твердых объектов, воздействующие на работающего при соприкосновении с ними.

При проведении работ существует риск механических травм, возникающих при обслуживании лабораторного оборудования. Основные источники опасности включают неисправные или неправильно эксплуатируемые приборы, а также острые края металлических деталей, стеклянную посуду и движущиеся элементы оборудования.

Для снижения риска механических повреждений используются коллективные средства защиты, такие как защитные экраны, кожухи и барьеры, предотвращающие доступ оператора к опасным зонам. Согласно ГОСТ 12.2.062-81 ССБТ. Оборудование производственное. Ограждения защитные [29], ограждения должны быть спроектированы и установлены таким образом, чтобы исключить возможность случайного контакта с движущимися или нагревающимися частями приборов.

Категорически запрещается работа с неисправным оборудованием или при отсутствии защитных ограждений. Для предотвращения несчастных случаев требуется плановая проверка технического состояния приборов, своевременное устранение неисправностей и регулярные инструктажи по технике безопасности.

Дополнительно необходимо использование средств индивидуальной защиты: лабораторных халатов, защитных перчаток, очков, а при работе с хрупкой стеклянной посудой – специальных экранов. В лаборатории должны быть размещены предупреждающие знаки, а опасные участки оснащены предохранительными устройствами и сигнальными индикаторами.

Воздействие электрического тока.

Основные причины воздействия тока на человека являются: случайные проникновения или приближение на опасное расстояние к токоведущим

частям, появление напряжения на металлических частях оборудования в результате повреждения изоляции и др.

Поражающее действие электрического тока зависит от значения и длительности протекания тока через тело человека, рода и частоты тока, места протекания тока, индивидуальных свойств человека. Опасной величиной тока является ток, равный 0,001 А, смертельный 0,1 А.

Устанавливаются предельно допустимые уровни (ПДУ) напряжений и токов ГОСТ 12.1.038-82 Электробезопасность. допустимые уровни прикосновения и токов [30]. Для защиты от поражения электрическим током электрические приборы должны быть обеспечены защитным заземлением.

Использование электрических приборов общего назначения в ходе выполнения данной работы не предполагает использования средств индивидуальной защиты персонала. Достаточной мерой безопасности является соблюдение общих правил при работе с электроприборами.

5.3 Экологическая безопасность

В рамках синтеза и исследования свойств используются:

- Мономер ТМАПМА - 3 класс опасности (умеренно опасные вещества);
- Мономер ДМДААХ - 3 класс опасности (умеренно опасные вещества);
- Персульфат аммония - 3 класс опасности (умеренно опасные вещества);
- Нитрат серебра - 2 класс опасности (высокоопасные вещества);
- Каолин - 4 класс опасности (малоопасные вещества) фиброгенного действия.

Указанные вещества применяются в минимальных количествах, строго дозированно, с целью минимизации воздействия на окружающую среду.

Защита селитебной зоны. Комплекс инженерных, санитарно-гигиенических и организационных мероприятий, направленных на недопущение превышения гигиенических нормативов загрязняющих веществ на границе жилой застройки. Актуальными являются летучие органические соединения (ЛОС), такие как ацетон и этиловый спирт, которые относятся к веществам 3 класса опасности и могут вызывать раздражение дыхательных путей, головные боли и другие неблагоприятные воздействия при длительном воздействии.

Мероприятия по защите селитебной зоны

- Ограничение выбросов ЛОС:
 - Применение герметичных технологических линий и оборудования.

- Установка систем локальной вытяжной вентиляции и газоочистки (адсорберы, конденсаторы, угольные фильтры).
- Замена растворителей на менее токсичные или водорастворимые аналоги.
- Мониторинг атмосферного воздуха:
 - Постоянное или периодическое наблюдение за уровнем ЛОС на границе СЗЗ.
- Информационное обеспечение и обучение персонала:
 - Инструктаж по обращению с ЛОС.
 - Журналы учета выбросов и аварийных ситуаций.

Защита селитебной зоны от ЛОС требует комплексного подхода, включающего нормативное проектирование, технические решения по снижению выбросов, контроль за качеством атмосферного воздуха и выполнение санитарных требований. Превышение нормативов может стать основанием для административных мер, приостановки деятельности или пересмотра технологического процесса.

Защита литосферы. Потенциальные загрязнители.

- Мономеры (например, ДМДААХ, ТМАПМА): обладают высокой реакционной способностью, токсичны и могут мигрировать в почву и грунтовые воды.
- Растворители (ацетон, этанол и др.): обладают высокой летучестью и проникающей способностью, токсичны для флоры и фауны, легко проникают в глубинные горизонты почвы.
- Остатки катализаторов (часто содержат тяжелые металлы и соли): стойкие, склонны к аккумуляции, опасны даже в малых концентрациях.

Принципы и меры защиты литосферы

1. Предупреждение загрязнения на стадии производства
 - Герметизация технологического оборудования, предотвращающая утечки мономеров и растворителей.
 - Использование замкнутых циклов.
 - Организация локальных накопителей и безопасных складов для хранения химикатов.
2. Утилизация и обезвреживание отходов.
 - Выделение опасных отходов (отходы I–III класса опасности).
 - Применение технологий нейтрализации (химической, термической, сорбционной).
 - Передача отходов специализированным организациям, имеющим лицензии на обращение с опасными веществами.
3. Инженерная защита почвы и грунта
 - Противофильтрационные экраны (глиняные замки, геомембраны) под емкостями, реакторами и резервуарами.

Защита гидросферы. Потенциальную опасность для водных ресурсов представляет попадание остатков мономеров, растворителей и инициаторов в сточные воды при их несанкционированном сливе. Это может привести к

изменению химического состава воды, повышению токсичности и нарушению экологического баланса. Для предотвращения загрязнения водоемов необходимо:

- Строго контролировать процесс утилизации отходов.
- Собирать и нейтрализовать химические отходы перед их удалением, используя методы сорбции и химической нейтрализации.
- Контролировать уровень pH сточных вод (в пределах 6,5-8,5) и предотвращать попадание загрязняющих веществ в канализационные системы.

Защита атмосферы. Основным источником загрязнения воздуха является выброс летучих органических соединений через вентиляционные системы лаборатории.

Для снижения вредного влияния необходимо:

- Использовать фильтры в вентиляционных установках, задерживающие пыль и газообразные отходы.
- Проводить регулярную очистку вентиляционных каналов для предотвращения накопления загрязняющих веществ.
- Устанавливать локальные системы очистки воздуха, такие как адсорбционные фильтры и скрубберы, для минимизации выбросов вредных веществ в атмосферу.

Таким образом, рациональное управление отходами, строгий контроль за выбросами и утилизацией химических веществ, а также применение современных методов фильтрации помогут минимизировать негативное влияние научно-исследовательской деятельности на окружающую среду.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В процессе проведения научно-исследовательских работ в лабораторных условиях возможно возникновение различных чрезвычайных ситуаций, обусловленных как техногенными причинами, так и воздействием внешних природных факторов. Подобные инциденты могут представлять серьезную угрозу для жизни и здоровья персонала, целостности оборудования и материалов, а также для окружающей среды. В данном разделе анализируются наиболее вероятные типы чрезвычайных ситуаций, их возможные источники, меры по их предупреждению, регламент действий в аварийных условиях и основные подходы к ликвидации их последствий.

Возможные чрезвычайные ситуации

- Взрыв легковоспламеняющихся органических растворителей – при разливе таких веществ, как этиловый спирт, а также при попадании их паров в зоны с повышенной температурой или наличием искрового разряда. В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 "Пожарная безопасность. Общие требования" [31]
- Искрообразование при работе с электрооборудованием – может быть вызвано неисправностью контактов, перегревом или

неправильной эксплуатацией электрических устройств. Согласно ГОСТ 12.1.019-79 "Электробезопасность. Общие требования" [32]

- Замыкание или перегрев электропроводки – возможно при перегрузке сети, неправильном подключении оборудования или физическом повреждении изоляции проводов. Регулируется ПТЭЭП (Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей)

Наиболее вероятная ЧС

Среди всех возможных чрезвычайных ситуаций наиболее вероятным является возгорание в зоне испытаний, что связано с использованием электроприборов, химических реактивов и вентиляционных систем. Воспламенение может произойти по различным причинам, в том числе из-за разлива легковоспламеняющихся жидкостей, перегрева оборудования или неисправности электропроводки.

Источники возникновения возгорания:

1. Легковоспламеняющиеся вещества, используемые в лаборатории (этиловый спирт, органические жидкости,).
2. Нагрев лабораторного оборудования, работающего при повышенных температурах.
3. Неисправная электропроводка, короткое замыкание или перегрузка сети.
4. Искры или открытый огонь, возникающие при неправильной эксплуатации приборов.
5. Нарушение правил хранения химических веществ, приводящее к их утечке и испарению.

Превентивные меры по предотвращению возгорания

Для предотвращения возможных возгораний и связанных с ними рисков необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

1. Контроль за хранением химических веществ – легковоспламеняющиеся жидкости должны находиться в специальных герметичных емкостях, расположенных вдали от нагревательных элементов и электроприборов.
2. Использование огнестойких материалов. Лабораторные столы, покрытия и оборудование должны быть выполнены из негорючих или слабогорючих материалов.
3. Регулярный осмотр и техническое обслуживание электрооборудования – необходимо проверять состояние проводки, розеток, разъемов, блоков питания и приборов.
4. Запрет работы с открытым огнем рядом с органическими растворителями и другими химическими веществами.
5. Использование вытяжных шкафов и мощных вентиляционных систем – для предотвращения накопления горючих паров в лабораторном помещении.
6. В лаборатории должны находиться огнетушители класса В, а также противопожарные покрытия (асбестовые полотна, песок).

7. Обучение персонала мерам пожарной безопасности – регулярные инструктажи, учебные тревоги и обучение действиям в случае возникновения пожара.

Выводы по разделу

В данном разделе были рассмотрены вопросы производственной безопасности, экологической безопасности, безопасности в чрезвычайных ситуациях, правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при синтезе и исследовании поли-ПАВ в лабораторных условиях. Также разработаны действия по предотвращению воздействия на здоровье работников лаборатории опасных и вредных факторов. Значение всех производственных факторов на рабочем месте соответствует нормам, которые были рассмотрены в ходе написания раздела.

Категория помещения «по электробезопасности», согласно ПУЭ, соответствует категории «помещения без повышенной опасности».

Согласно правилам по охране труда при эксплуатации электроустановок персонал должен обладать I группой допуска по электробезопасности. Для присвоения данной группы для персонала проводится инструктаж, который завершается проверкой знаний в форме устного опроса, а также производится оформление работника в журнале.

Помещение лаборатории по взрывопожарной и пожарной опасности относится к категории группы Г (умеренная пожароопасность).

Рассмотренными объектами, оказывающими незначительное негативное воздействие на окружающую среду, являются испарения органических соединений, возникающие в процессе осаждения флокулянта. По критериям отнесения объектов к классам опасности, рассматриваемые объекты, относятся к объектам 3 и 4 категории, оказывающих незначительное негативное воздействие на окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом радикальной сополимеризации в присутствии инициатора синтезирован новый флокулянт - сополимер N,N-диметил-N,N-диал-лиламмоний хлорида (ДМДААХ) и N-[(3-триметил-амино)пропил]метакрил-амида (ТМАПМА) с различным мольным составом. Определены оптимальные условия синтеза сополимера.

С помощью реакции этерификации смеси жирных карбоновых кислот полиэтиленгликолем с различной молекулярной массой получен сополимер ЖКК-ПЭГ. Определены оптимальные условия реакции этерификации.

Установлено, что сополимеры ЖКК-ПЭГ обладают флокулирующими свойствами и могут быть использованы для очистки сточных от механических примесей.

Методами ИК-спектроскопия и кондуктометрического титрования определены мольный и структурный состав синтезированных сополимеров. Установлено, что в реакции радикальной сополимеризации более реакционноспособным является мономер ТМАПМАХ. По этой причине полученные сополимеры ДМДААХ-ТМАПМА всегда обогащены мономером ТМАПМАХ.

Проведен термогравиметрический анализ синтезированных сополимеров. Показано, что сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ термически устойчивы до 300°C. Это открывает широкую перспективу применения указанных сополимеров в промышленных процессах, протекающих при высоких температурах.

Для изучения поверхностных свойств были сделаны снимки образцов сополимера с помощью сканирующего электронного микроскопа. Установлено, что структура сополимера ДМДААХ-ТМАПМАХ преимущественно аморфная, без выраженных кристаллических граней. Присутствуют агломераты с разной плотностью, что характерно для сополимеров на основе ДМДААХ. Отдельные области с губчатой или сетчатой морфологией. Имеются пористые и рыхлые участки, которые указывают на гидрофильную природу сополимера.

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» была проведена оценка эффективности научно-исследовательской работы, которая показала, что конкурентоспособность разработки составляет 4,38, что является выше, чем рассматриваемые аналоги.

В разделе «Социальная ответственность» были рассмотрены вопросы производственной безопасности, экологической безопасности, безопасности в чрезвычайных ситуациях, правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при синтезе и исследовании свойств сополимера ДМДААХ-ТМАПМА.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплов Ю.А. Поверхностно-активные вещества: химия, физика, применение. М.: Химия, 2001.
2. Holmberg K. et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Wiley, 2003.
3. Титов В.А., Толмачев И.В. Полимеры с ПАВ-свойствами: синтез и свойства. Казань: Казанский университет, 2011.
4. Хомутов Г.Б. Современные методы модификации поверхностей и синтеза функциональных полимеров. М.: Наука, 2014.
5. Synthesis and Characterization of Copolymer of Dimethyldiallylammonium Chloride and Acrylamide
6. A cationic polyacrylamide dispersion synthesis by dispersion polymerization in aqueous solution
7. Tadros T. Applied Surfactants: Principles and Applications. Wiley-VCH, 2005.
8. A Novel Cationic Polymer Surfactant for Regulation of the Rheological and Biocidal Properties of the Water-Based Drilling Muds.
9. Biery A. R., Knauss D. Recent advances in the synthesis of diallylammonium polymers. Mater. Today Chem. 26 (2022) 101251. DOI:10.1016/j.mtchem.2022.101251.
10. Carayon C., Charreyre M.-T., Boutevin B. Aqueous MADIX/RAFT polymerization of diallyldimethylammonium chloride: extension to the synthesis of poly(DADMAC)-based block copolymers. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 48(5) (2010) 789–799. DOI:10.1002/pola.24314.
11. Jia X., Qian M., Peng W., Xu X., Zhang Y., Zhao X. Synthesis and demulsification properties of poly(DMDAAC-co-DAMBAC) (9:1) copolymer. Polymers 15(3) (2023) 562. DOI:10.3390/polym15030562.
12. Тельманова Н. С., Габдуллин А. Г., Кусаимов Б. Б. Синтез и исследование свойств нового сополимера на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и [(3-метакрилоиламино)пропил]триметиламмоний хлорида. Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана, № 2(3) (2020)
13. Zhang P., Zhao D. Q. Characterization and dimethyl phthalate flocculation performance of the cationic polyacrylamide flocculant P(AM–DMDAAC) produced by microwave-assisted synthesis. Molecules 25(3) (2020) 624. DOI:10.3390/molecules25030624.
14. Su Q., Wang Y., Sun W., Liang J., Meng S., Wang Y., Li Z. Synthesis and characterization of a cyclodextrin-based acrylamide polymer flocculant (AM- β -CD-DMDAAC) for adsorbing dyes from wastewater. R. Soc. Open Sci. 7(1) (2020) 191519. DOI:10.1098/rsos.191519.
15. Yang Z., Hou J., Wu M., Miao L., Wu J., Li Y. A novel co-graft tannin-based flocculant for the mitigation of harmful algal blooms (HABs): effect of

- charge density and molecular weight. *Sci. Total Environ.* 806 (2022) 150518. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.150518.
16. Sun W., Zhou S., Sun Y., Xu Y. Synthesis and evaluation of cationic flocculant P(DAC-MAPTAC-AM) for flocculation of coal chemical wastewater. *J. Environ. Sci. (China)* 99 (2021) 239–248. DOI:10.1016/j.jes.2020.07.001.
17. 16 ст. 102 ТК РФ Работа в режиме гибкого рабочего времени
18. Приказ Минтруда России от 29.10.2021 N 766н Об утверждении Правил обеспечения работников средствами индивидуальной защиты и смывающими средствами (Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2021 N 66670).
19. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.03.2023)
20. ПНД Ф 12.13.1-03 Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) методические рекомендации.
21. ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования.
22. ГОСТ 12.2.061-81 ССБТ Оборудование производственное. Общие требования безопасности к рабочим местам.
23. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
24. ГОСТ 12.1.000-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны от 09.08.1988.
25. СанПиН 1.2.3685-21. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
26. МР 2.2.9.2311–07 Профилактика стрессового состояния работников при различных видах профессиональной деятельности.
27. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
28. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 2305-95.
29. ГОСТ 12.2.062-81 ССБТ. Оборудование производственное. Ограждения защитные.
30. ГОСТ 12.1.038-82 Электробезопасность. допустимые уровни прикосновения и токов.
31. ГОСТ 12.1.004-91 "Пожарная безопасность. Общие требования".
32. ГОСТ 12.1.019-79 "Электробезопасность. Общие требования".
33. Abdiyev K.Zh., Toktarbay Zh., Zhenissova A.Zh., Zhursumbaeva M.B., Kainazarova R.N., Nurxat Nuraje. The New effective Flocculants – Copolymers of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and N,N-dimethylacrylamide // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* - 2015. - V. 480. - P. 228–235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.025>

34. Li J., Song X., Pan J., Zhong L., Jiao Sh., Ma Q. Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight // *Int. J. Biol. Macromol.* - 2013. - V. 62. - P. 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.009>
35. https://www.chem-astu.ru/chair/study/anchem/r_pril_4.htm

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
САТПАЕВ УНИВЕРСИТЕТ

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

Магистерской диссертационной работы

Ким Виктории Анатольевны

Специальность: «7М07110 – Химические процессы и производство химических материалов».

Тема диссертационной работы: «Новое полимерное поверхностно-активное вещество: синтез и исследование свойств».

В последнее время качество промышленной и природной сточной воды постоянно ухудшается и достигает таких уровней загрязнения, что использование такой воды в разных целях становится небезопасным для здоровья человека. Вместе со сточными водами часто в реки и водохранилища попадают промышленные отходы, удобрения, пестициды и продукты жизнедеятельности человека. Ограниченные запасы пресных вод заставляют людей думать о разработке эффективных технологий очистки промышленных сточных вод с целью повторного использования их в бытовых нуждах. Поэтому создание эффективных флокулянтов и разработка технологий очистки сточных вод с помощью флокулянтов является важной и актуальной задачей.

Магистерская диссертационная работа В.А. Ким посвящена созданию нового флокулянта на основе доступных промышленных мономеров, производных метакриламида.

В диссертационной работе В.А. Ким методом радикальной сополимеризации в присутствии инициатора получен новый флокулянт – сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и [3-(метакрилоиламино)пропил]триметил аммоний хлорида (ДМДААХ-ТМАПМАХ) с различным мольным составом. Определено оптимальное условие синтеза сополимера. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и кондуктометрического титрования определены мольный состав и структура синтезированных сополимеров. Показано, что в реакции радикальной сополимеризации более реакционноспособным является мономер ТМАПМАХ. По этой причине полученные сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ всегда обогащены мономером ТМАПМАХ. Определены термические свойства сополимеров ДМДААХ-ТМАПМАХ. Показано, что сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ термически устойчивы до 300°C.

Исследованы флокулирующие свойства синтезированных сополимеров. Установлено, что сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ обладают флокулирующими свойствами и могут быть использованы в качестве флокулянтов для очистки промышленных и природных сточных вод от высокодисперсных частиц различных механических примесей.

В ходе выполнения диссертационной работы В.А. Ким проявила себя инициативной сотрудницей, способной решать самостоятельно сложные экспериментальные задачи. Считаю, что данная магистерская диссертационная работа выполнена на достаточно высоком научном уровне и соответствует всем требованиям, предъявляемым к ней, а ее автор заслуживает оценку «отлично».

Руководитель магистерской
диссертационной работы
д.х.н., профессор



Абдиев К.Ж.

05 июня 2025 года.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертационную работу магистрантки кафедры «Химические процессы и промышленная экология» НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Ким Виктории Анатольевны

Специальность: «7М07110 – «Химические процессы и производство химических материалов».

Тема диссертационной работы: «Новое полимерное поверхностно-активное вещество: синтез и исследование свойств».

Магистерская диссертационная работа В. Ким посвящена синтезу и исследованию физико-химических и флокулирующих свойств нового полимерного поверхностно-активного вещества (поли-ПАВ) – сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и [3-(метакрилоиламино)пропил]триметил аммоний хлорида (ДМДААХ-ТМАПМАХ) с различным мольным составом.

Актуальность данной работы заключается в том, что среди химических реагентов, широко применяемых в процессах водоподготовки, нефтегазодобычи ионогенные водорастворимые полимеры играют важную роль, начиная со строительства скважин, затем в технологиях интенсификации добычи нефти, повышения нефтегазоотдачи пласта и завершая промысловой подготовкой нефти и воды. В работе представлены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств нового поли-ПАВ, обладающего флокулирующими действиями.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, анализа экспериментальных результатов, заключения и списка литературы.

Диссертантом методом радикальной сополимеризации в присутствии инициатора синтезирован новый флокулянт – сополимер ДМДААХ-ТМАПМАХ. С помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии и методом кондуктометрического титрования определены мольный состав и структура синтезированных сополимеров. Установлено, что в реакции радикальной сополимеризации наиболее активным является мономер ТМАПМАХ по сравнению с ДМДААХ. По этой причине синтезированные сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ всегда обогащены вторым мономером.

Проведен термогравиметрический анализ синтезированных сополимеров. Показано, что сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ термически устойчивы до 300°C.

Изучены поверхностно-активные и флокулирующие свойства синтезированных сополимеров. Показано, что сополимеры ДМДААХ-ТМАПМАХ обладают хорошими флокулирующими действиями и могут быть применены в качестве флокулянтов для очистки промышленных и природных сточных вод от высокодисперсных частиц различных механических примесей.

Считаю, что работа В. Ким выполнена квалифицировано и соответствует всем требованиям, предъявляемым к магистерским диссертационным работам, а ее автор заслуживает оценку «отлично».

Рецензент:

Кандидат химических наук,
сеньор-лектор АО «Казахстанско-
Британский технический университет»

«09» июня 2025 года



Толендина А.К.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Ким Виктория Анатольевна

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Новое полимерное поверхностно-активное вещество: синтез и исследование свойств

Научный руководитель: Қалдыбек Әбдиев

Коэффициент Подобия 1: 9.6

Коэффициент Подобия 2: 3.4

Микропробелы: 25

Знаки из здругих алфавитов: 34

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата 17.06.2025г.

Заведующий кафедрой КРиДЗ
Куденова Ш.В. Кул

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Ким Виктория Анатольевна

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Новое полимерное поверхностно-активное вещество: синтез и исследование свойств

Научный руководитель: Қалдыбек Әбдиев

Коэффициент Подобия 1: 9.6

Коэффициент Подобия 2: 3.4

Микропробелы: 25

Знаки из здругих алфавитов: 34

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- ☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- ☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- ☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- ☐ Обоснование:

Дата 17.06.2025

проверяющий эксперт

Абдиев К.Ж. Акаев