

СИНТЕЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОНИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Нурмонов Сувонкул Эрхонович,

Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

nurmonov_se@mail.ru

Асранова Умида Хамиджон кизи,

Андижанский машиностроительный институт, Андижан,

Узбекистан asranovaumida23@gmail.com

***Введение.** Освоение глубоких высокотемпературных скважин Узбекистана требует создания отечественных термостойких реагентов на основе местного возобновляемого сырья [1, 2]. Хлопковая целлюлоза является перспективной матрицей для сульфонирования, позволяющего повысить гидрофильность и термостабильность полимера [3, 4]. Однако для получения реагента с заданными функциональными свойствами необходимо установление количественных зависимостей между условиями синтеза и структурными параметрами – степенью замещения (DS) и молекулярной массой (Mw) [5].*

***Ключевые слова:** сульфонирующая целлюлоза, степень замещения, хлопковая целлюлоза, бисульфит натрия, математическое моделирование, оптимизация синтеза.*

Цель работы – установление оптимальных условий синтеза сульфонирующей хлопковой целлюлозы (SCel), обеспечивающих получение продукта с контролируемой степенью замещения в диапазоне 0,30–0,45 и молекулярной массой не менее 120 кДа.

Методология. Синтез SCell проводили реакцией щелочной активированной целлюлозы с бисульфитом натрия ($NaHSO_3$) в водной среде по методике, описанной в [6]. Варьировали следующие параметры: мольное отношение $NaHSO_3$:ангидроглюкозное звено (АГЗ) – от 0,5:1 до 3,0:1; концентрацию NaOH – от 4 до 12 % масс.; температуру – от 50 до 90 °С; время реакции – от 1 до 6 ч; гидромодуль – от 10:1 до 20:1 (мл/г). Степень замещения (DS) определяли методом элементного анализа (содержание серы) и подтверждали титрованием Н-формы полимера [7]. Молекулярную массу (M_w) оценивали методом гель-проникающей хроматографии (GPC). Для математического моделирования и оптимизации использовали ротатабельный центральный композиционный план (Box-Behnken) с тремя факторами: температура (X_1), концентрация NaOH (X_2), мольное отношение (X_3) [8]. Обработку данных проводили в программе Statistica.

Результаты. В ходе однофакторных экспериментов установлено, что увеличение мольного отношения $NaHSO_3$:АГЗ с 0,5:1 до 2,0:1 приводит к росту DS с 0,12 до 0,41, а дальнейшее повышение до 3,0:1 даёт незначительный прирост DS (до 0,45). Концентрация NaOH 8 % масс. (pH $\approx$ 10,5) обеспечивает максимальную DS (0,41) при сохранении $M_w \approx$ 138 кДа; повышение щёлочности до 12 % снижает M_w до 115 кДа. Оптимальная температура синтеза – 70 °С, при которой достигается DS = 0,41 и M_w = 138 кДа; повышение температуры до 90 °С снижает M_w на 30 %. Продолжительность реакции 4 часа достаточна для достижения равновесия; более длительное время (6 ч) не увеличивает DS, но снижает M_w на 6 %.

На основе плана Box-Behnken (15 опытов) получена регрессионная модель второго порядка ($R^2 = 0,984$, $R_{adj}^2 = 0,967$), адекватно описывающая зависимость DS от исследуемых факторов:

$$Y(DS) = 0,417 + 0,034 \cdot X_1 + 0,024 \cdot X_2 + 0,027 \cdot X_3 - 0,011 \cdot X_1^2 - 0,005 \cdot X_2^2 - 0,006 \cdot X_3^2 + 0,008 \cdot X_1X_2 + 0,005 \cdot X_1X_3 + 0,003 \cdot X_2X_3$$

В таблице 1 представлены результаты ключевых экспериментов по оптимизации.

Таблица 1/ Влияние условий синтеза на степень замещения (DS) и молекулярную массу (Mw) SCell

Параметр	Диапазон	Оптимальное значение	DS (при оптимуме)	Mw, кДа
Мольное отношение $NaHSO_3$:АГЗ	0,5:1 – 3,0:1	2,05:1	0,42	135
Концентрация NaOH, % масс.	4 – 12	8,5	0,42	135
Температура, °C	50 – 90	72	0,42	135
Время реакции, ч	1 – 6	4	0,42	138
Гидро модуль, мл/г	10:1 – 20:1	15:1	0,41	138

Путем численной оптимизации модели определены окончательные оптимальные условия синтеза: температура 72 ± 2 °C, концентрация NaOH $8,5 \pm 0,3$ % масс. (pH $10,6 \pm 0,1$), мольное отношение $NaHSO_3$:АГЗ = 2,05:1, продолжительность 4 часа, гидро модуль 15:1. При этих условиях получена SCell с DS = $0,42 \pm 0,02$ и Mw = 135 ± 3 кДа. Выход продукта составляет 90 %. Проверочный эксперимент подтвердил адекватность модели (отклонение DS менее 2 %).

Закключение. Разработана научно обоснованная и воспроизводимая методика целенаправленного синтеза сульфонированной хлопковой целлюлозы (SCel) с заданными структурными параметрами: степень

замещения $0,42 \pm 0,02$, молекулярная масса 135 ± 3 кДа. Установленные оптимальные условия ($T = 72$ °C, $[NaOH] = 8,5$ %, мольное отношение 2,05:1, время 4 ч, гидромодуль 15:1) обеспечивают высокий выход продукта и стабильность свойств. Полученный реагент является основой для создания отечественного термостойкого модификатора буровых растворов для условий глубокого высокотемпературного бурения в Узбекистане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caenn R., Darley H.C., Gray G.R. Composition and properties of drilling and completion fluids. – 7th ed. – Elsevier, 2016. – 801 p.
2. Указ Президента Республики Узбекистан № ПФ-60 от 28.01.2022 г. «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022–2026 годы».
3. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, No. 22. – P. 3358–3393.
4. Li Y., Zhang S., Liu Y. Sulfonated cellulose derivatives as high-performance additives for HPHT drilling fluids // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 166. – P. 450–459.
5. Zhang S., Wang L., Chen X. High-performance sulfonated starch and cellulose derivatives for HPHT filtration control // *Fuel*. – 2023. – Vol. 332. – Art. 126154.
6. Асранова У.Х., Нурмонов С.Э. Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD). – Ташкент, 2026.
7. ГОСТ 6842–78. Целлюлоза. Метод определения содержания α -целлюлозы.
8. Montgomery D.C. Design and analysis of experiments. – 10th ed. – Hoboken: Wiley, 2019. – 688 p.