


УДК: 544.77:541.64:547.458.82

 10.70769/3030-3214.SRT.4.1.2026.18

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ СУЛЬФОНИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЁ АДСОРБЦИЮ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ДИСПЕРСИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА



Нурмонов Сувонкул Эрхонович

Профессор, Национальный университет Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан
E-mail: nurmonov_se@mail.ru
ORCID ID: 0009-0006-2595-9877



Асранова Умидахон Хамиджон кизи

Ассистент, Андижанский государственный технический
институт, Андижан, Узбекистан
E-mail: asranovaumida23@gmail.com
ORCID ID: 0009-0006-2595-9877
Science ID: MAN: 03260035

Аннотация. В работе исследовано влияние молекулярной архитектуры сульфонируемой целлюлозы (линейной и разветвленной) на её адсорбционные и реологические свойства в дисперсиях монтмориллонита. Путём контролируемого синтеза получены серии полимеров с близкой степенью сульфонирования, но различной архитектурой макромолекулы. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с многоугловым светорассеянием, что позволило оценить параметры ветвления. Исследования адсорбции показали, что линейные полимеры образуют более плотные адсорбционные слои на поверхности монтмориллонита, тогда как разветвленные структуры формируют более толстые адсорбционные слои. Реологический анализ продемонстрировал существенные различия в механизме действия полимеров: линейные структуры выступают эффективными дефлокулянтами, уменьшая вязкость суспензии, тогда как разветвленные полимеры способствуют формированию упругой пространственной структуры и увеличению модуля упругости системы. Полученные результаты подтверждают, что молекулярная архитектура является ключевым фактором, позволяющим направленно регулировать реологическое поведение дисперсных систем.

Ключевые слова: сульфонируемая целлюлоза, молекулярная архитектура, степень ветвления, адсорбция, монтмориллонит, реология, дисперсные системы, модуль упругости, дефлокуляция.

SUFLONLANGAN SELLYULOZANING MOLEKULAR ARXITEKTURASINING MONTAMORILLONIT DISPERSIYALARIDAGI ADSORBSIYASI VA REOLOGIK XOSSALARIGA TA'SIRI

Nurmonov Suvonqul Erxonovich

Professor, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

Asranova Umidaxon Xamidjon qizi

Assistant, Andijon davlat texnika instituti, Andijon, O'zbekiston

Аннотация. Ушбу tadqiqotda sulfonlangan sellyulozaning molekulyar arxitekturasi (chiziqli va tarmoqlangan tuzilishlar) uning montmorillonit dispersiyalaridagi adsorbsiya xususiyatlari hamda reologik xulqiga ta'siri o'rganildi. Nazorat qilinadigan sintez yordamida o'xshash darajadagi sulfonlanishga ega, biroq turli arxitekturaga ega bo'lgan polimerlar seriyasi olindi. Polimerlarning molekulyar-massaviy xususiyatlari gel o'tkazuvchanlik xromatografiyasi va ko'p burchakli yorug'lik tarqalishi usullari yordamida aniqlanib, ularning tarmoqlanish parametrlari baholandi. Montmorillonit

yuzasida olib borilgan adsorbsiya tadqiqotlari chiziqli polimerlar zich adsorbsiya qatlamlarini hosil qilishini, tarmoqlangan polimerlar esa kattaroq samarali qalinlikdagi qatlamlar shakllantirishini ko'rsatdi. Reologik tahlillar polimer arxitekturasi dispers tizimlarning struktura hosil qilish mexanizmini sezilarli darajada o'zgartirishini tasdiqladi. Chiziqli sulfonlangan sellyuloza suspenziya qovushqoqligini kamaytiruvchi deflokulyant sifatida namoyon bo'lsa, tarmoqlangan tuzilishlar elastik fazoviy tarmoq hosil qilib tizimning elastiklik modulini sezilarli oshiradi. Tadqiqot natijalari sellyuloza asosidagi polimer reagentlar arxitekturasi tanlash orqali dispers tizimlarning reologik xossalarini maqsadli boshqarish mumkinligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: sulfonlangan sellyuloza, molekulyar arxitektura, tarmoqlanish darajasi, adsorbsiya, montmorillonit, dispers tizimlar, reologiya, elastiklik moduli, deflokulyatsiya.

INFLUENCE OF MOLECULAR ARCHITECTURE OF SULFONATED CELLULOSE ON ITS ADSORPTION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES IN MONTMORILLONITE DISPERSIONS

Nurmonov Suvonkul Erkhonovich

Professor, National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

Asranova Umidakhan Xamidjon kizi

Assistant, Andijan State Technical Institute, Andijan, Uzbekistan

Abstract. This study investigates the influence of the molecular architecture of sulfonated cellulose (linear and branched structures) on its adsorption behavior and rheological properties in montmorillonite dispersions. A series of polymers with similar degrees of sulfonation but different macromolecular architectures were obtained through controlled synthesis. Molecular characteristics of the polymers were determined using gel permeation chromatography coupled with multi-angle light scattering, allowing evaluation of branching parameters. Adsorption studies revealed that linear polymers form denser adsorption layers on the montmorillonite surface, while branched polymers produce thicker adsorption layers with greater effective thickness. Rheological analysis demonstrated significant differences in the mechanism of action: linear sulfonated cellulose acts as an effective deflocculant, reducing the viscosity of the suspension, whereas branched structures induce the formation of an elastic three-dimensional network and significantly increase the storage modulus of the system. The results confirm that macromolecular architecture is a key factor enabling targeted control of the rheological behavior of dispersed systems.

Keywords: sulfonated cellulose, molecular architecture, branching degree, adsorption, montmorillonite, rheology, dispersed systems, storage modulus, deflocculation.

Введение. Производные целлюлозы, модифицированные ионогенными группами, рассматриваются как перспективная основа для создания экологичных полифункциональных реагентов, в том числе для управления свойствами буровых растворов и других сложных дисперсных систем [1]. Эффективность таких полимеров традиционно связывают со степенью замещения (DS) и молекулярной массой [2]. Однако современная полимерная наука утверждает, что функциональные свойства макромолекул, особенно в гетерогенных системах, в значительной степени определяются их архитектурой – линейной или разветвленной,

гибкостью цепи, распределением функциональных групп [3]. В контексте стабилизации коллоидных систем разветвленные полимеры, обладающие компактной конформацией в растворе и способностью формировать объемные адсорбционные слои, теоретически должны обеспечивать более эффективную стерическую стабилизацию по сравнению с линейными аналогами той же молекулярной массы [4, 5]. Несмотря на это, систематических исследований, посвященных влиянию именно архитектуры производных целлюлозы на их адсорбционное поведение на поверхности силикатов и реологию глинистых суспензий, в

литературе недостаточно.

Целью настоящего исследования являлось установление количественных взаимосвязей между молекулярной архитектурой (линейная и разветвленная) сульфонированной целлюлозы, параметрами её адсорбционного слоя на монтмориллоните и реологическим откликом модельных бентонитовых дисперсий.

Объекты и методы исследования. В работе использовали образцы сульфонированной целлюлозы (SCC), синтезированные из хлопковой целлюлозы, отвечающей требованиям ГОСТ 10585-2014 [6] по показателям чистоты и степени полимеризации. Для получения полимеров с различной архитектурой применяли два подхода: гомогенное сульфирование в системе N,N -диметилацетамид/ $LiCl$ для синтеза линейных структур (L-SCC) и последующее сшивание прекурсоров диэпоксидным агентом для получения разветвленных аналогов (B-SCC) по модифицированной методике [7], с соблюдением общих правил безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 [8]. Степень замещения по сульфогруппам для всех образцов поддерживали на уровне ~ 1.0 , контролируя её методом потенциометрического титрования в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 25734-96 [9]. В качестве дисперсной фазы использовали стандартный монтмориллонит (SWy-2, Clay Minerals Society) и бентонит марки БК-1, качество которого регламентировано ГОСТ 28177-89 [10].

Молекулярно-массовые характеристики и параметры ветвления синтезированных полимеров определяли методом гельпроникающей хроматографии с детектированием на дифференциальный рефрактометр и многоугловое светорассеяние (ГПХ-МУРС) на системе Wyatt Technology в соответствии с общепринятыми протоколами [11] и общими принципами хроматографического анализа по ГОСТ 32474-2013 [12]. Адсорбцию полимеров из водного раствора на монтмориллоните изучали по методу остаточной концентрации с использованием методики, основанной на стандартных подходах к определению адсорбции из растворов [13]. Толщину и морфологию сформированных адсорбционных слоев иссле-

довали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на приборе NT-MDT, руководствуясь общими рекомендациями по сканирующей зондовой микроскопии (ГОСТ Р ИСО 18115-1-2017) [14]. Реологические испытания 5% суспензий бентонита, модифицированных SCC (0.5% мас.), проводили на ротационном реометре Physica MCR с коаксиальными цилиндрами. Измерения включали построение кривых течения для определения пластической вязкости и исследования в режиме малых амплитудных колебаний для получения динамических модулей упругости (G') и вязкости (G'') в зависимости от частоты и амплитуды деформации в соответствии со стандартными методами реологического анализа неньютоновских жидкостей [9] и общими требованиями к измерениям вязкости (ГОСТ 33768-2015/ISO 3219:1993) [15].

Результаты. Проведенный синтез позволил получить две серии полимеров с контрастной архитектурой при схожей степени сульфирования. Данные ГПХ-МУРС однозначно подтвердили различия в структуре: для линейных образцов L-SCC значение параметра ветвления G' (отношение среднеквадратичного радиуса разветвленного полимера к линейному той же массы) было близко к 1 (0.97-1.03), тогда как для образцов B-SCC этот параметр составлял 0.55-0.70, что характерно для разветвленных макромолекул. При сравнимой молекулярной массе (~ 200 кДа) гидродинамический радиус B-SCC был на 30-35% меньше, чем у L-SCC.

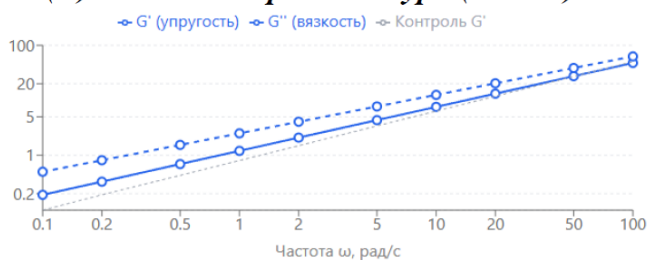
Исследование адсорбции выявило существенные различия в поведении полимеров на поверхности монтмориллонита. Линейные полимеры L-SCC характеризовались более высокой величиной предельной адсорбции, достигавшей 2.3 мг/м², что указывает на формирование плотного, сравнительно тонкого слоя. В противоположность этому, разветвленные полимеры B-SCC, несмотря на меньшую величину адсорбции (1.5 мг/м²), формировали значительно более толстые адсорбционные слои, что было наглядно подтверждено профилометрией методом АСМ.

Реологические исследования суспензий бентонита, модифицированных полимерами,

выявили принципиально различное их влияние. Как видно из данных, представленных в таблице, введение L-SCC приводило к значительному снижению пластической вязкости и предела текучести по сравнению с контрольной суспензией, демонстрируя их дефлокулирующее действие. Напротив, добавка B-SCC не только не снижала, но и увеличивала предел текучести. Ключевые различия проявились в осцилляционных тестах: суспензии с B-SCC демонстрировали поведение, характерное для слабого геля, с величиной модуля упругости G' , превышающей модуль вязких потерь G'' в широком диапазоне частот. Для систем с L-SCC наблюдалось преобладание вязкой составляющей ($G'' > G'$).

Качественное различие в поведении систем, показанное в таблице, наглядно иллюстрируется частотными зависимостями динамических модулей (рисунок). Линейный полимер (L-SCC) демонстрирует преобладание вязких свойств ($G'' > G'$) во всем диапазоне частот, что характерно для структурированных жидкостей. В противоположность этому, система с разветвленным полимером (B-SCC) проявляет признаки слабого геля: модуль упругости G' превышает модуль вязких потерь G'' в низкочастотной области, что указывает на формирование пространственной сетки.

(А) Линейная архитектура (L-SCC)



(Б) Разветвленная архитектура (B-SCC)

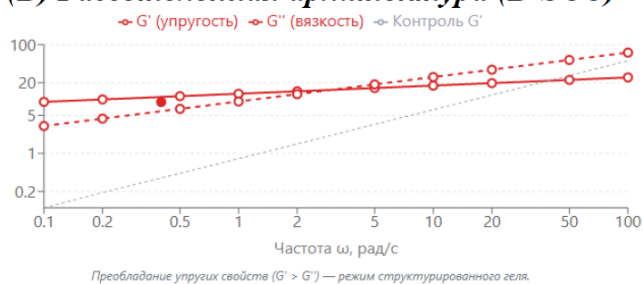


Рис.2. Зависимость динамических модулей упругости (G') и вязкости (G'') от частоты.

Таблица 1.
Влияние архитектуры сульфонируемой целлюлозы на реологические параметры 5% суспензии бентонита (добавка полимера 0.5% мас.)

Образец полимера	Пластическая вязкость, мПа · с	Предел текучести, Па	Пересечение G' и G'' (частота), рад/с	G' при 1 рад/с, Па
Контроль (без добавки)	28	15	Не наблюдается	0.8
L-SCC	18	6	Не наблюдается ($G'' > G'$ всегда)	1.2
B-SCC	32	22	0.5	12.5

Обсуждение. Полученные результаты убедительно доказывают, что архитектура макромолекулы сульфонируемой целлюлозы является определяющим фактором её функционального поведения в глинистой дисперсии. Линейные цепи (L-SCC), обладающие большей конформационной гибкостью, способны плотно упаковываться на поверхности частиц монтмориллонита, эффективно экранируя положительно заряженные края и выступая в роли пептизатора. Это приводит к разрушению рыхлых агрегатов и снижению вязкости системы, что согласуется с данными других исследований по адсорбции линейных полиэлектролитов [10].

Совершенно иной механизм демонстрируют разветвленные полимеры (B-SCC). Их компактная в растворе, но объемная при адсорбции структура приводит к формированию толстого, растянутого в раствор адсорбционно-сольватного слоя. Этот слой выполняет две ключевые функции. Во-первых, он создает мощный стерический барьер, препятствующий сближению частиц, что является классическим механизмом стабилизации [11]. Во-вторых, при достаточно высокой концентрации частиц, эти объемные слои начинают перекрываться и взаимодействовать, образуя пространственную сетку, в которой частицы выступают в роли узлов сшивания. Именно этот эффект ответственен за наблюдаемое резкое увеличение модуля упругости G' и переход системы в гелеобразное состояние, что отражено в данных таблицы. Таким образом, разветвленная архитектура превращает полимер из простого дефлокулянта в структурообразователь, способ-

ный кардинально менять реологический профиль дисперсии.

Заключение. Установлено, что молекулярная архитектура (линейная или разветвленная) сульфонированной целлюлозы является ключевым параметром, определяющим её адсорбционное поведение на монтмориллоните и, как следствие, функциональную роль в дисперсии.

Показано, что линейные полимеры (L-SCC) действуют преимущественно как эффективные пептизаторы, снижающие пластическую вязкость и предел текучести суспензии за счет образования плотных адсорбционных слоев.

Доказано, что разветвленные полимеры (B-SCC) формируют объемные адсорбционные слои, которые обеспечивают не только стерическую стабилизацию, но и индуцируют образование упругой пространственной сетки, существенно увеличивая модуль упругости системы и придавая ей свойства слабого геля.

Полученные результаты открывают путь к целенаправленному дизайну полимерных реагентов на основе целлюлозы, где выбор архитектуры позволяет программировать требуемые реологические свойства дисперсной системы – от улучшения текучести до создания выраженной тиксотропной структуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Heinze, T., et al. (2018). Progress in the development of cellulose-based polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, 83, 136–164.
- [2] Zhang, L., et al. (2019). Effects of degree of substitution on the adsorption and rheological properties of sodium cellulose sulfate. *Carbohydrate Polymers*, 203, 294–301.
- [3] Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2003). *Polymer physics*. Oxford University Press.
- [4] Kawaguchi, M., & Takahashi, A. (1992). Polymer adsorption and dispersion stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 37, 219–317.
- [5] Gericke, M., et al. (2020). Tailoring the molecular and supramolecular architecture of cellulose. *Cellulose*, 27, 3629–3647.
- [6] ГОСТ 10585-2014. (2014). Хлопковая целлюлоза. Технические условия.
- [7] Podzimek, S. (2011). Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fractionation: Powerful tools for the characterization of polymers, proteins and nanoparticles. John Wiley & Sons.
- [8] ГОСТ 12.1.007-76. (1976). Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- [9] ГОСТ 25734-96. (1996). Продукты переработки целлюлозы. Методы определения степени замещения.
- [10] ГОСТ 28177-89. (1989). Порошки бентонитовые для буровых растворов. Технические условия.
- [11] Lagaly, G., Ogawa, M., & Dékány, I. (2013). Clay mineral-organic interactions. In F. Bergaya & G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science* (2nd ed., Vol. 5A, pp. 435–505). Elsevier.
- [12] ГОСТ 32474-2013. (2013). Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методами эксклюзионной хроматографии.
- [13] Plank, J., & Brand, F. A. (1993). Mechanism of pigment dispersion by polyelectrolytes. *Colloid and Polymer Science*, 271(1), 10–17.
- [14] ГОСТ Р ИСО 18115-1-2017. (2017). Анализ поверхности. Словарь. Часть 1. Общие термины и термины для спектроскопии поверхности.
- [15] Mezger, T. G. (2020). *The rheology handbook* (5th ed.). Vincentz Network.