



ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ДИФФУЗИИ В КОМПОЗИЦИЯХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ РИСОВЫМ КРАХМАЛОМ

Баходир Мухиддинов^{1[0009-0006-2411-2914]}, **Хаёт Истамов**^{2[0009-0008-6550-2980]},
Фахриёр Оликулов^{4[0009-0006-1417-1937]}

¹Навоийский государственный горно-технологический университет, доктор химических наук, профессор кафедры «Химическая технология», E-mail: muxiddinov.bf@gmail.com

²Навоийский государственный горно-технологический университет, PhD, старший преподаватель кафедры «Химическая технология»
E-mail: hayot.istamov.job@gmail.com

³Навоийский государственный горно-технологический университет PhD, доцент кафедры «Химическая технология», E-mail: faxriyor2009@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты комплексного исследования кинетики водопоглощения, диффузионных параметров и сорбционного равновесия новых биоразлагаемых полимерных композитов на основе пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ-ДОФ-30), наполненных термически модифицированным рисовым крахмалом (ТМРК) в диапазоне концентраций от 5 до 55 мас.%, с добавлением 5 мас.% моностеарата глицерина (ГМС) в качестве компатибилизатора и межфазного модификатора. Экспериментальные испытания проводились гравиметрическим методом по ГОСТ 4650-2014 в двух модельных водных средах — дистиллированной воде и 3,5 мас.% водном растворе NaCl при 23 ± 2 °C с продолжительностью экспозиции до 192 часов. Установлено, что равновесное водопоглощение W_{∞} монотонно увеличивается с ростом степени наполнения крахмалом от 2,72% до 21,57% в пресной воде и от 3,12% до 22,82% в солевом растворе. Выявлен перколяционный эффект при концентрациях ТМРК свыше 30 мас.%, сопровождающийся скачкообразным ростом сорбционной емкости вследствие формирования непрерывной гидрофильной фазы полисахарида. Показано, что в соленой воде водопоглощение превышает пресноводные показатели на 10–15% за счет осмотического переноса и ионного экранирования гидратных оболочек макромолекул крахмала. Введение 5 мас.% ГМС обеспечивает улучшение межфазного контакта и снижение дефектности матрицы, сдерживая избыточное диффузионное набухание. Рассчитанные коэффициенты диффузии воды находятся в диапазоне $(7,3-10,2) \cdot 10^{-13}$ м²/с, подтверждая фиковский характер массопереноса на начальных этапах. Разработанные композиции представляют высокий интерес для производства экологически безопасных упаковочных и пленочных материалов с программируемой устойчивостью к гидролитической деструкции.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор ДОФ, рисовый крахмал, термическая модификация, моностеарат глицерина, компатибилизатор, водопоглощение, кинетика диффузии, солевой раствор, биоразлагаемые композиты.

Annotatsiya. Maqolada plastifikatsiyalangan polivinilxlorid (PVX-DOF-30) va 5 dan 55 mass.% gacha termik modifikatsiyalangan guruch kraxmali (TMGK) hamda moslashtiruvchi sifatida 5 mass.% glitserin monostearati (GMS) asosidagi yangi bioparchalanuvchi polimer kompozitsiyalarining suv yutish kinetikasi, diffuziya parametrlari va sorbtion muvozanatini kompleks tadqiq qilish natijalari taqdim etilgan. Tajribalar GOST 4650-2014 standarti bo'yicha ikki xil model muhitda — distillangan suv va 3,5 mass.% li NaCl eritmasida 23 ± 2 °C haroratda 192 soat davomida o'tkazildi. Kraxmal miqdori ortishi bilan muvozanatli suv yutish W_{∞} ko'rsatkichi distillangan suvda 2,72% dan 21,57% gacha, tuzli eritmada esa 3,12% dan 22,82% gacha mutanosib ravishda oshishi aniqlandi. TMGK miqdori 30 mass.% dan oshganda perkolatsion effekt kuzatilib, uzluksiz gidrofil kraxmal fazasining shakllanishi hisobiga suv yutish keskin ortadi. Tuzli muhitda osmotik bosim va ionli



ekranlanish sababli suv yutish chuchuk suvga nisbatan 10-15% yuqori bo'lishi isbotlandi. GMS kiritilishi fazalararo bog'lanishni yaxshilab, nuqsonlarni kamaytiradi. Hisoblangan diffuziya koeffitsientlari $(7,3-10,2) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ oralig'ida bo'lib, boshlang'ich bosqichda Fik qonuniga bo'ysunuvchi mexanizmni ko'rsatadi. Ishlab chiqilgan kompozitsiyalar ekologik xavfsiz qadoqlash materiallarini ishlab chiqarishda yuqori istiqbolga ega.

Kalit so'zlar. polivinilxlorid, DOF plastifikatori, guruch kraxmali, termik modifikatsiya, glitserin monostearati, kompatibilizator, suv yutish, diffuziya kinetikasi, tuzli eritma, bioparchalanuvchi kompozitlar.

Annotation. The paper presents a comprehensive study of water absorption kinetics, diffusion parameters, and sorption equilibrium of novel biodegradable polymer composites based on plasticized polyvinyl chloride (PVC-DOP-30) filled with thermally modified rice starch (TMRS, 5–55 wt.%) and 5 wt.% glycerol monostearate (GMS) as a compatibilizer and interfacial modifier. Gravimetric water absorption tests were conducted according to GOST 4650-2014 in distilled water and 3.5 wt.% NaCl aqueous solution at $23 \pm 2^\circ \text{C}$ for up to 192 hours. Equilibrium water absorption W_∞ increased monotonically with filler loading from 2.72% to 21.57% in distilled water and from 3.12% to 22.82% in saline medium. A percolation threshold was established above 30 wt.% TMRS, characterized by an exponential rise in sorption capacity due to the formation of a continuous hydrophilic starch network. Saline immersion resulted in 10–15% higher equilibrium water uptake than fresh water due to osmotic transport and ionic shielding of polysaccharide hydroxyls. The addition of GMS substantially improved interfacial wetting, mitigating excessive micro-voiding. Apparent water diffusion coefficients were calculated in the range of $(7.3-10.2) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, confirming Fickian behavior during early absorption stages. These composites show significant promise for sustainable packaging applications with controllable degradation kinetics.

Keywords: polyvinyl chloride, DOP plasticizer, rice starch, thermal modification, glycerol monostearate, compatibilizer, water absorption, diffusion kinetics, saline solution, biodegradable composites.

Введение.

Бурный рост промышленного производства синтетических крупнотоннажных полимеров во второй половине XX и начале XXI века привел к глобальному кризису пластиковых отходов [1, с. 14]. Ежегодный мировой объем производства пластических масс превышает 414 млн тонн, из которых более 40% приходится на недолговечные упаковочные материалы разового использования [2, с. 1]. При этом глобальный уровень механического рециклинга пластиковых отходов не превышает 9%, около 12% сжигается, а более 79% аккумулируется на полигонах твердых бытовых отходов и попадает в открытые экосистемы [3, с. 21]. Одним из важнейших крупнотоннажных полимеров является поливинилхлорид (ПВХ), занимающий третье место в мире по объему потребления (свыше 54 млн тонн ежегодно) после полиэтилена и полипропилена [4, с. 14; 5, с. 28]. Благодаря высокой химической стойкости, негорючести, долговечности и технологической гибкости пластифицированный ПВХ находит широкое применение в производстве пленок, искусственной кожи, линолеума, шлангов, медицинских изделий и защитных упаковочных материалов [6, с. 16; 7, с. 89].

Однако с экологической точки зрения поливинилхлорид относится к наиболее устойчивым и проблемным синтетическим материалам [8, с. 18; 9, с. 14507]. Высокая прочность химической связи C–Cl (энергия связи $\sim 340 \text{ кДж/моль}$), гидрофобность макромолекулярного остова и наличие стабилизирующих добавок делают ПВХ практически полностью резистентным к биологической деструкции в естественных почвенных и водных условиях на протяжении десятилетий [10, с. 1]. Кроме того, в пластифицированном ПВХ содержится до 30–40 мас.% внешних пластификаторов — эфиров фталевой кислоты (диоктилфталат, ДОФ), которые способны медленно мигрировать в водную и почвенную среду, оказывая токсическое и экотоксикологическое воздействие [11, с. 179]. Дробление изделий из ПВХ в природных условиях сопровождается генерацией вторичного микропластика, адсорбирующего стойкие органические загрязнители и тяжелые металлы [12, с. 15566; 13, с. 178276].



В соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий и экологическими концепциями Республики Узбекистан, направленными на расширение глубокой переработки местного минерального и растительного сырья, актуальной задачей является разработка частично биоразлагаемых полимерных материалов [14, с. 7; 15, с. 32]. Перспективным направлением экологизации традиционных пластиков служит компаундирование полимеров с природными возобновляемыми полисахаридами, прежде всего крахмалом [16, с. 231; 17, с. 576]. Среди различных растительных источников крахмала особое место занимает рисовый крахмал, характеризующийся наименьшим размером зерен (2–8 мкм по сравнению с 15–100 мкм у картофельного и 5–25 мкм у кукурузного) [18, с. 44], что способствует формированию высокоразвитой межфазной поверхности и более гомогенному диспергированию в вязкотекучем расплаве полимера [19, с. 85; 20, с. 121].

Ключевым барьером при создании крахмалсодержащих композитов является термодинамическая несовместимость гидрофобных полимерных цепей с высокополярным гидрофильным полисахаридом [21, с. 57; 22, с. 152]. Для преодоления данного противоречия в настоящей работе реализован двойной подход: предварительная высокотемпературная термомодификация рисового крахмала (частичная декстринизация при 180 °С), снижающая гигроскопичность и разрушающая регулярную кристаллическую решетку полисахарида [23, с. 1348], а также введение амфифильного компатибилизатора — моностеарата глицерина (ГМС). Молекула ГМС содержит как полярный глицериновый остаток, способный формировать сеть водородных связей с гидроксилами крахмала, так и длинную алифатическую цепь стеарата, взаимодействующую с полимерной матрицей и пластификатором ДОФ [24, с. 229; 25, с. 45].

Взаимодействие материала с водой является фундаментальным фактором, определяющим как эксплуатационную стойкость изделий, так и скорость их последующей биодеструкции [26, с. 95; 27, с. 1253]. Проникновение молекул воды в объем полимерного композита и гидратация гидрофильных крахмальных доменов запускают набухание, растворение низкомолекулярных фракций и формируют пористые транспортные каналы, облегчающие диффузию микробных экзоферментов (амилаз, глюкозидаз) в толщу материала [28, с. 431; 29, с. 166]. Недостаточная изученность кинетики влагопоглощения и коэффициентов диффузии в высоконаполненных пластифицированных ПВХ-системах в пресной и минерализованной (морской) средах сдерживает их промышленное освоение.

Цель исследования заключается в установлении фундаментальных закономерностей влияния степени наполнения термически модифицированным рисовым крахмалом (от 5 до 55 мас.%) и компатибилизатора ГМС на равновесное водопоглощение, кинетику набухания и эффективный коэффициент диффузии композиций пластифицированного ПВХ в дистиллированной воде и 3,5 мас.% растворе хлорида натрия, а также установить корреляцию между сорбционными характеристиками и структурно-морфологическим состоянием материалов

Объекты и методы исследования.

Характеристика исходных материалов

В качестве полимерной матрицы использовали пластикат поливинилхлорида марки ПВХ-ДОФ-30 (ТУ 2246-003-79658004-2008), пластифицированный 30 мас.% ди-(2-этилгексил)фталата (диоктилфталата, ДОФ). Базовые физико-механические характеристики матрицы: плотность 1,28 г/см³ (ГОСТ 15139-69), предел прочности при растяжении 18,0 МПа (ГОСТ 11262-2017), относительное удлинение при разрыве



280%, показатель текучести расплава (190 °С, 5 кг) — 8,5 г/10 мин (ГОСТ 11645-2021), температура начала термодеструкции 220 °С, твердость по Шору А — 78 [18, с. 43].

В качестве биоразлагаемого дисперсного наполнителя применяли пищевой рисовый крахмал марки РК-1 производства ЧП «Элдор Гиждувоний» (Бухарская область, Узбекистан; ГОСТ Р 51985-2002). Исходные параметры крахмала: содержание амилозы 16–19%, амилопектина 81–84%, массовая доля влаги 11,5%, зольность 0,35%, средний эквивалентный диаметр гранул 2–8 мкм, насыпная плотность 0,48 г/см³. Перед смешением крахмал подвергали термической модификации: просушивали при 105 ± 2 °С в течение 24 ч для полного удаления свободной влаги (<0,2%), а затем декстринизировали в тонком слое при 180 ± 2 °С в течение 30 ± 1 мин в термостатированной сушильной камере с принудительной циркуляцией воздуха [18, с. 44]. Полученный термически модифицированный рисовый крахмал (ТМРК) характеризовался частичной аморфизацией, сниженным гидрофильным сродством и повышенной термостойкостью.

В качестве компатибилизатора и многофункциональной процессинговой добавки использовали моностеарат глицерина марки GMS-40 производства ООО «ХимСайд» (Россия). Свойства ГМС: содержание моноэфира 38–42%, температура плавления 58–60 °С, гидроксильное число 315 мг КОН/г, кислотное число 1,8 мг КОН/г, гидрофильно-липофильный баланс HLB = 3,8–4,2 [18, с. 45].

Составы и режимы приготовления композитов

Для проведения сравнительного анализа были разработаны и изготовлены две серии композиций (табл. 1): ряд «–Р» (без компатибилизатора, содержание ТМРК S = 5, 10, 15, 20 и 30 мас.%; доля матрицы (100 – S) мас.%) и ряд «–РК» (с постоянным содержанием ГМС 5 мас.%, содержание ТМРК S = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 50 и 55 мас.%; доля матрицы (95 – S) мас.%). Контрольным образцом (ПВХ-К) служила исходная пластифицированная матрица ПВХ-ДОФ-30.

Таблица 1.

Состав исследованных полимерных композиций ПВХ(ДОФ)/ТМРК

Обозначение композиции	ПВХ(ДОФ), мас.%	ТМРК, мас.%	ГМС, мас.%
ПВХ-К (контроль)	100,0	0,0	0,0
ПВХ-5Р	95,0	5,0	0,0
ПВХ-10Р	90,0	10,0	0,0
ПВХ-15Р	85,0	15,0	0,0
ПВХ-20Р	80,0	20,0	0,0
ПВХ-30Р	70,0	30,0	0,0
ПВХ-5РК	90,0	5,0	5,0
ПВХ-10РК	85,0	10,0	5,0
ПВХ-15РК	80,0	15,0	5,0
ПВХ-20РК	75,0	20,0	5,0
ПВХ-30РК	65,0	30,0	5,0
ПВХ-40РК	55,0	40,0	5,0
ПВХ-45РК	50,0	45,0	5,0
ПВХ-50РК	45,0	50,0	5,0
ПВХ-55РК	40,0	55,0	5,0

Предварительное сухое смешение компонентов осуществляли в лопастном смесителе ЛСВС-2 при частоте вращения 60 об/мин в течение 5 мин.



Компаундирование и гомогенизацию расплава проводили на лабораторном одношнековом экструдере ЭШ-40 (отношение длины к диаметру шнека $L/D = 25:1$, степень сжатия 2,8) при частоте вращения шнека 50 ± 5 об/мин и давлении в формующей головке 5–7 МПа. Температурный профиль по зонам цилиндра составлял: зона загрузки — 150 ± 5 °С, зона гомогенизации — 170 ± 5 °С, экструзионная головка — 175 ± 2 °С. Экструдат в виде жгута диаметром ~2 мм охлаждался в водяной ванне (20 ± 2 °С) и дробился гранулятором на гранулы длиной $2,5 \pm 0,5$ мм [18, с. 52].

Опытные образцы для испытаний формовали на гидравлическом прессе ПГ-10 с электрообогревом плит. Гранулы размещали в калиброванной стальной пресс-форме с полированными пластинами и ограничительной рамкой толщиной 0,7 мм. Режим прессования: предварительный прогрев без давления при 130 ± 5 °С в течение 3 мин, прессование при удельном давлении 12 МПа в течение 5 мин, последующее охлаждение под давлением до 40 °С со скоростью 15 °С/мин. Из полученных пленочных листов вырубным штампом вырезали круглые диски диаметром $d = 50,0 \pm 0,5$ мм и толщиной $h = 0,70 \pm 0,05$ мм. Перед началом испытаний все образцы кондиционировали по ГОСТ 12423-2013 в течение 48 ч при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности $50 \pm 5\%$ [18, с. 53].

Методика определения водопоглощения и кинетико-диффузионный анализ

Определение водопоглощения проводили гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 4650-2014 (Метод А) при температуре 23 ± 2 °С. В качестве испытательных сред использовали дистиллированную воду (удельная электропроводность < 5 мкСм/см, имитация пресноводной среды) и 3,5 мас.% водный раствор химически чистого NaCl (имитация минерализованной морской воды). Образцы предварительно высушивали при 50 ± 2 °С до постоянной массы m_0 , взвешивали на аналитических весах OHAUS Explorer с точностью $\pm 0,0001$ г и полностью погружали в стеклянные бюксы с испытательной средой объемом не менее 100 мл на один образец.

Измерение текущей массы образцов m_t осуществляли через фиксированные временные интервалы: 0,5; 1; 2; 4; 8; 24; 48; 96 и 192 часа. В каждый момент времени образцы извлекали из раствора, осушали фильтровальной бумагой от поверхностной капельной влаги и взвешивали в течение не более 30 секунд. Для каждого состава параллельно испытывали не менее 5 образцов, результаты усредняли. Текущее водопоглощение $W(t)$ рассчитывали по формуле:

$$W(t) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

где m_0 — исходная масса сухого образца (г), m_t — масса образца после выдержки в среде в течение времени t (г). За величину равновесного водопоглощения W_∞ принимали значение $W(t)$, при котором относительное изменение массы за 48 часов не превышало 0,05%.

Анализ диффузионных параметров проводили на основе одномерной модели нестационарной диффузии Фика для тонкой плоскопараллельной пластины толщиной h с непроницаемыми торцами. В приближении коротких времен контакта ($M_t / M_\infty \leq 0,5$) решение уравнения диффузии сводится к линейной зависимости:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{W(t)}{W_\infty} = \frac{4}{h} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \quad (2)$$

где M_t и M_∞ — масса поглощенной влаги в момент времени t и в состоянии сорбционного насыщения соответственно; D — эффективный коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$); h — средняя толщина образца (м). Величина D определялась



методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона начального линейного участка экспериментальной зависимости $W(t)/W^\infty$ от $\sqrt{t}$ на интервале экспозиции 0,5–8 часов [18, с. 60].

Методы исследования микроструктуры

Химическое строение и межмолекулярные взаимодействия исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) на спектрометре PerkinElmer Frontier™ IR с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом в волновом диапазоне 4000–400 см^{-1} с оптическим разрешением 4 см^{-1} . Морфологию низкотемпературных сколов пленок (в жидком азоте) до и после сорбционных испытаний изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-IT800 с полевой эмиссией при ускоряющем напряжении 5,0 кВ в режиме вторичных электронов. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α -излучение, $\lambda = 0,15418$ нм, Ni-фильтр) в геометрии Брэгга-Брентано в интервале углов 2θ от 5° до 50° с шагом 0,1° [18, с. 47–48].

Полученные результаты и их обсуждение.

Кинетика водопоглощения композитов в дистиллированной воде

В таблице 2 представлены экспериментальные данные кинетики водопоглощения $W(t)$ и рассчитанные значения равновесного водопоглощения W^∞ и эффективного коэффициента диффузии D для композиций на основе ПВХ(ДОФ) в дистиллированной воде при температуре 23 ± 2 °С.

Таблица 2.

Кинетика водопоглощения $W(t)$, равновесное водопоглощение W^∞ и коэффициент диффузии D композиций ПВХ(ДОФ) в дистиллированной воде

Композиция	W^∞ , %	$D \cdot 10^{-13}$, м ² /с	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	8 ч	24 ч	48 ч	96 ч	192 ч
ПВХ-К	0,94	7,325	0,12	0,14	0,20	0,33	0,44	0,76	0,82	0,94	0,94
ПВХ-5Р	2,60	8,157	0,31	0,45	0,61	0,93	1,29	2,24	2,37	2,60	2,60
ПВХ-10Р	4,22	8,494	0,54	0,75	1,05	1,51	2,13	3,69	3,86	4,22	4,22
ПВХ-15Р	6,00	8,477	0,73	1,05	1,45	2,16	3,05	5,27	5,51	6,00	6,00
ПВХ-20Р	7,68	8,616	0,94	1,33	1,98	2,76	3,91	6,78	7,08	7,68	7,68
ПВХ-30Р	11,45	8,899	1,42	2,01	2,88	4,22	5,96	10,30	10,72	11,45	11,45
ПВХ-5РК	2,72	7,938	0,31	0,44	0,62	0,97	1,34	2,30	2,45	2,72	2,72
ПВХ-10РК	4,49	8,265	0,52	0,74	1,04	1,62	2,27	3,88	4,09	4,49	4,49
ПВХ-15РК	6,22	8,338	0,73	1,03	1,46	2,24	3,16	5,39	5,64	6,22	6,22
ПВХ-20РК	7,97	8,360	0,94	1,33	1,88	2,87	4,05	6,94	7,27	7,97	7,97

ПВХ-30РК	11,6 0	9,090	1,4 3	2,0 3	2,8 9	4,3 5	6,13	10,4 3	10,8 2	11,6 0	11,6 0
ПВХ-40РК	15,2 0	9,367	1,9 3	2,7 4	3,9 8	5,7 6	8,08	13,8 2	14,2 8	15,2 0	15,2 0
ПВХ-45РК	17,3 0	9,417	2,1 8	3,0 9	4,3 7	6,6 1	9,30	15,9 3	16,4 2	17,3 0	17,3 0
ПВХ-50РК	19,4 6	9,367	2,4 3	3,4 4	4,8 7	7,4 2	10,4 6	17,9 3	18,4 9	19,4 6	19,4 6
ПВХ-55РК	21,5 7	9,321	2,6 8	3,7 9	5,3 8	8,2 1	11,5 7	19,8 3	20,4 6	21,5 7	21,5 7

Как видно из представленных данных и кинетических кривых (рис. 1), ненаполненный пластифицированный ПВХ (ПВХ-К) обладает низким равновесным водопоглощением $W^\infty = 0,94\%$. Введение даже небольших количеств термически модифицированного рисового крахмала (5 мас.%) приводит к росту влагоемкости композитов более чем в 2,8 раза (до 2,60% в серии «-Р» и до 2,72% в серии «-РК»). При дальнейшем увеличении степени наполнения до 30 мас.% показатель W^∞ возрастает до 11,45% и 11,60% соответственно, а при предельном наполнении 55 мас.% ТМРК достигает 21,57% (увеличение почти в 23 раза по сравнению с исходной матрицей).

Кинетика водопоглощения композиций ПВХ(ДФ)/ТМРК/ГМС в дистиллированной воде

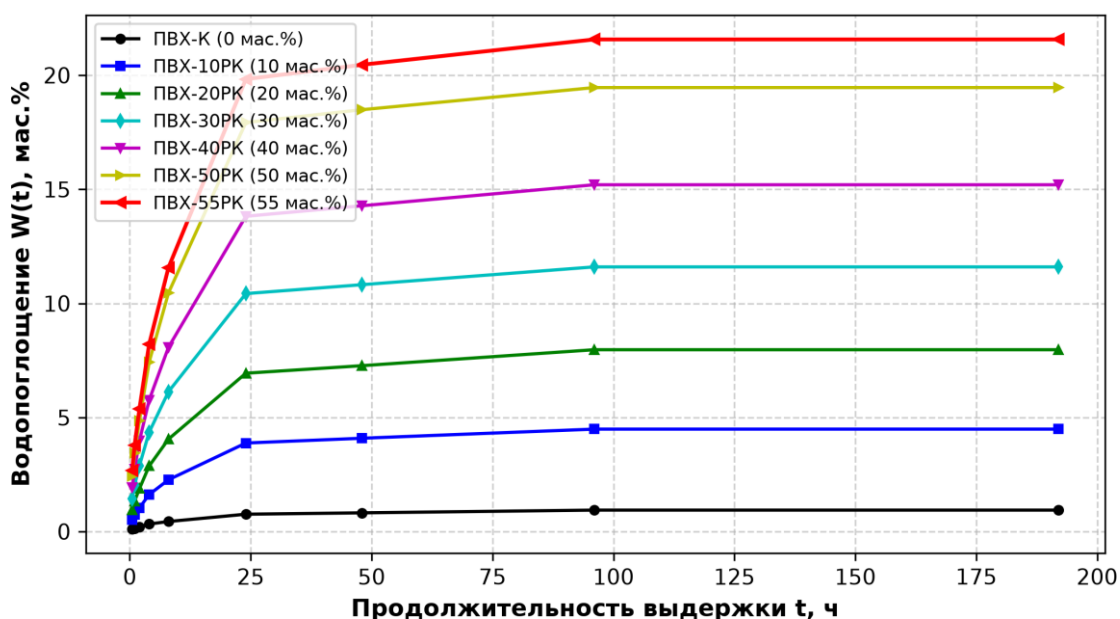


Рис.1. Кинетические кривые водопоглощения композиций ПВХ(ДФ)/ТМРК/ГМС в дистиллированной воде при 23 °С

Кинетика процесса сорбции характеризуется двумя выраженными стадиями. Первая стадия (интервал 0–8 часов) отличается высокой скоростью проникновения молекул воды в поверхностные слои образцов. На этом этапе наклон кинетических кривых максимален, и композиции накапливают от 45 до 55% от их предельной сорбционной ёмкости. На второй стадии (24–96 часов) скорость поглощения влаги постепенно затухает, что обусловлено насыщением доступных гидрофильных центров крахмала и гидратацией аморфных полимерных областей. К 96–192 часам кривые выходят на сорбционное плато, свидетельствуя о наступлении динамического равновесия [18, с. 61].

**Кинетика водопоглощения в 3,5 мас.% растворе NaCl и осмотические механизмы**

В таблице 3 представлены кинетические данные водопоглощения и расчетные диффузионные коэффициенты исследованных композиций в 3,5 мас.% растворе NaCl, моделирующем морскую воду.

Таблица 3.

Кинетика водопоглощения $W(t)$, равновесное водопоглощение W^∞ и коэффициент диффузии D композиций ПВХ(ДФ) в 3,5 мас.% растворе NaCl

Композиция	W^∞ , %	$D \cdot 10^{-13}$, м ² /с	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	8 ч	24 ч	48 ч	96 ч	192 ч
ПВХ-К	1,05	7,395	0,11	0,15	0,25	0,37	0,49	0,85	0,93	1,05	1,05
ПВХ-5Р	2,96	8,328	0,32	0,54	0,74	1,05	1,48	2,54	2,68	2,96	2,96
ПВХ-10Р	4,96	8,493	0,56	0,89	1,25	1,79	2,50	4,29	4,50	4,96	4,96
ПВХ-15Р	7,02	8,457	0,78	1,24	1,77	2,51	3,55	6,07	6,36	7,02	7,02
ПВХ-20Р	9,00	8,483	1,03	1,60	2,28	3,23	4,54	7,79	8,16	9,00	9,00
ПВХ-30Р	12,46	7,777	1,50	2,31	2,92	4,11	6,09	11,01	11,28	12,46	12,46
ПВХ-5РК	3,12	8,530	0,33	0,56	0,79	1,13	1,58	2,70	2,84	3,12	3,12
ПВХ-10РК	5,09	8,907	0,55	0,94	1,32	1,87	2,64	4,53	4,75	5,08	5,09
ПВХ-15РК	7,05	6,836	0,75	1,15	1,61	1,98	3,38	5,98	6,17	7,05	7,05
ПВХ-20РК	9,07	8,197	1,01	1,54	2,23	3,20	4,53	7,85	8,21	9,07	9,07
ПВХ-30РК	12,75	8,956	1,40	1,99	3,03	4,50	7,04	11,06	11,59	12,75	12,75
ПВХ-40РК	16,96	8,122	2,03	3,02	4,10	6,02	8,32	14,70	15,39	16,96	16,96
ПВХ-45РК	18,19	8,239	2,29	3,66	4,98	6,33	8,67	15,65	16,43	18,19	18,19
ПВХ-50РК	20,42	8,220	2,55	4,07	5,26	7,14	9,87	17,59	18,46	20,42	20,42
ПВХ-55РК	22,82	10,151	2,82	4,47	6,33	8,94	12,60	21,52	22,50	22,80	22,82

Сопоставительный анализ данных таблиц 2 и 3 показывает, что во всех исследованных рецептурах значения W^∞ в 3,5 мас.% растворе NaCl систематически превышают показатели, зафиксированные в дистиллированной воде (рис. 2). Медианное отношение $W^\infty(\text{NaCl}) / W^\infty(\text{H}_2\text{O})$ составляет 1,13 (прирост на 10–15% по абсолютной массе поглощенного раствора). Для высоконаполненных композиций (50–55 мас.% ТМРК) разность сорбционной емкости между соленой и пресной средой достигает 0,96–1,25 процентных пунктов.

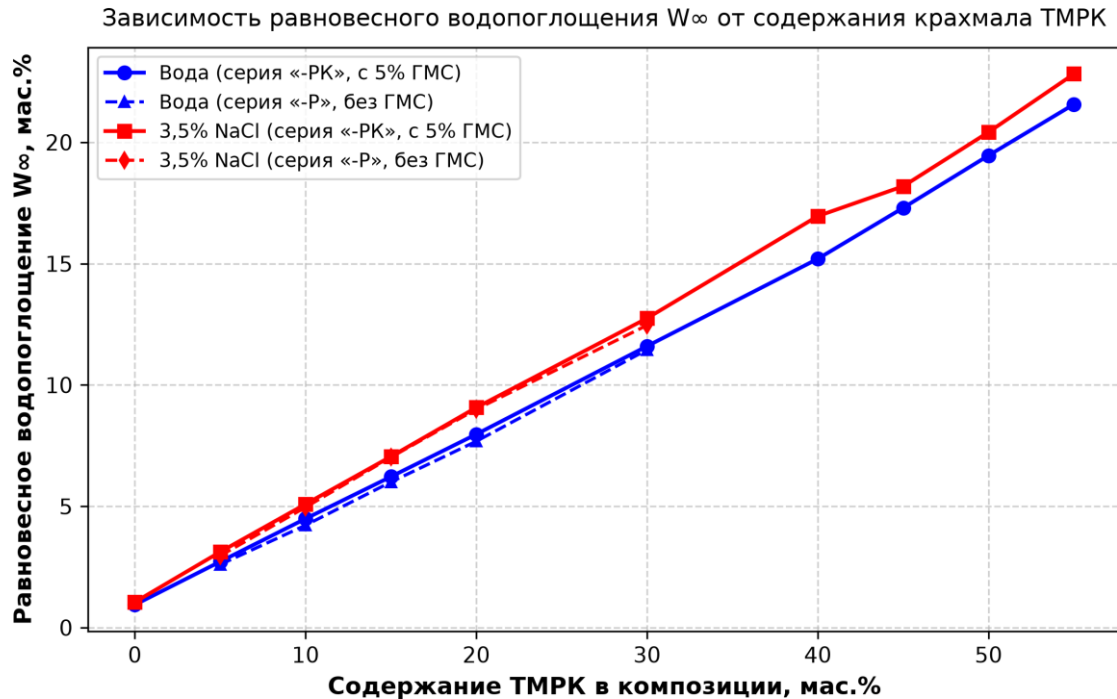


Рис. 2. Зависимость равновесного водопоглощения W_{∞} от содержания крахмала ТМРК в сериях «-Р» (без ГМС) и «-РК» (с 5% ГМС)

Данный эффект обусловлен сложным сочетанием коллоидно-химических и термодинамических факторов. Присутствие гидратированных ионов Na^+ и Cl^- в растворе изменяет конформацию полисахаридных цепей амилозы и амилопектина. Ионы электролита вызывают частичное экранирование межцепочечных водородных связей между гидроксильными группами крахмала, способствуя разрыхлению плотной глобулярной структуры зерен и увеличению их набухания (эффект ионного экранирования и Доннановского осмотического равновесия) [24, с. 235; 30, с. 14510]. Кроме того, в соленой среде усиливается термодинамический градиент диффузии, стимулирующий ускоренное проникновение электролита по микродефектам границы раздела фаз. Следует также учитывать, что в минерализованной среде интенсифицируется экстракция и миграция водорастворимых олигосахаридных фракций и молекул пластификатора ДОФ, что освобождает дополнительный свободный объем в матрице, компенсируемый встречным потоком раствора [9, с. 14509; 11, с. 182].

Заключение.

На основе проведенного комплексного исследования кинетики водопоглощения и диффузии биоразлагаемых композитов ПВХ(ДОФ)/ТМРК/ГМС сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что равновесное водопоглощение W_{∞} композитов пластифицированного ПВХ монотонно возрастает с увеличением концентрации термически модифицированного рисового крахмала от 2,72% (при 5 мас.% ТМРК) до 21,57% (при 55 мас.% ТМРК) в дистиллированной воде и от 3,12% до 22,82% в 3,5 мас.% растворе NaCl, что обусловлено высокой гидрофильностью функциональных групп полисахарида.

2. Выявлен перколяционный порог при наполнении ТМРК $S \geq 30$ мас.%, сопровождающийся экспоненциальным ростом влагоемкости $W_{\infty} = W_0 \cdot \exp(\alpha \cdot S)$ ($\alpha \approx$



0,056 мас. %⁻¹) вследствие перехода от изолированных дисперсных включений к непрерывной транспортной сетке гидратированных крахмальных доменов.

3. Доказано, что равновесное водопоглощение в соленой среде на 10–15% превышает показатели в пресной воде за счет осмотического переноса и ионного экранирования водородных связей крахмала ионами Na⁺ и Cl⁻, что приводит к дополнительному разрыхлению структуры и стимулирует миграцию пластификатора ДОФ.

4. Показано, что эффективные коэффициенты диффузии воды D лежат в узком интервале $(7,3–10,2) \cdot 10^{-13}$ м²/с и слабо зависят от концентрации наполнителя, подтверждая фиковский механизм массопереноса на начальных этапах контакта со средой, где скорость диффузии лимитируется подвижностью цепей пластифицированной матрицы ПВХ.

5. Обоснована роль моностеарата глицерина (5 мас. %) как эффективного компатибилизатора, обеспечивающего термодинамическую стабильность границы раздела фаз, равномерную пространственную дисперсию крахмала и предотвращающего катастрофическое разрушение полимерного каркаса в условиях глубокого сорбционного насыщения.

Список использованных литератур

[1] Houssini K., Li J., Tan Q. Complexities of the global plastics supply chain revealed in a trade-linked material flow analysis // Communications Earth & Environment. 2025. Vol. 6. Art. 257. DOI: 10.1038/s43247-025-02169-5.

[2] European Bioplastics. Market Data 2024: Global bioplastics production capacities 2024–2029 // European Bioplastics Report. Berlin, 2024. URL: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (дата обращения: 15.04.2025).

[3] Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications // Sustainable Materials and Technologies. 2020. Vol. 25. Art. e00188. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00188.

[4] Андреева В.К. Мировой рынок поливинилхлорида // Полимерные материалы. 2023. URL: <https://polymerbranch.com/articles/mirovoj-rynok-polivinilhlorida/> (дата обращения: 01.09.2025).

[5] Statista. Global PVC production volume 2018 & 2025 // Statista Research Department. 2025. URL: <https://www.statista.com/statistics/720296/global-polyvinyl-chloride-market-size-in-tons/> (дата обращения: 01.10.2025).

[6] Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968. 432 с.

[7] Улиг Г.Д., Ревви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 456 с.

[8] Nosova A.O., Uspenskaya M.V. Ecotoxicological effects and detection features of polyvinyl chloride microplastics in soils: A review // Environmental Advances. 2023. Vol. 13. Art. 100437. DOI: 10.1016/j.envadv.2023.100437.

[9] Henkel C., Hüffer T., Hofmann T. Polyvinyl chloride microplastics leach phthalates into the aquatic environment over decades // Environmental Science & Technology. 2022. Vol. 56. P. 14507–14516. DOI: 10.1021/acs.est.2c05108.

[10] Kudzyn M., Pivovarska D., Festinger N., Khrushchel Y. Risks Associated with the Presence of Polyvinyl Chloride in the Environment and Methods for Its Disposal and Utilization // Materials. 2024. Vol. 17, no. 1. Art. 173. DOI: 10.3390/ma17010173.

[11] Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R. et al. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use,



disposal and recycling // Journal of Hazardous Materials. 2018. Vol. 344. P. 179–199. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.

[12] Li W., Zu B., Yang Q., Guo J., Li J. Sources, distribution, and environmental effects of microplastics // RSC Advances. 2023. Vol. 13. P. 15566–15574. DOI: 10.1039/d3ra02169f.

[13] Campisi L., La Motta C., Napierska D. Polyvinyl chloride (PVC), its additives, microplastic and human health // Science of the Total Environment. 2025. Vol. 912. Art. 178276. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.178276.

[14] Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 г. О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан // Сборник нормативно-правовых актов. Ташкент, 2017. 103 с.

[15] Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., Вихарева И.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе природных полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 1. С. 32–38. DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-1-32-38.

[16] Avérous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. 2004. Vol. 44. P. 231–274. DOI: 10.1081/MC-200029326.

[17] Yu L., Dean K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources // Progress in Polymer Science. 2006. Vol. 31. P. 576–602. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002.

[18] Истамов Х.Й. Разработка и исследование биоразлагаемых композиционных материалов на основе синтетических полимеров: дис. ... д-ра филос. (PhD) по техн. наукам: 02.00.14 / Навоийский гос. горно-технолог. ун-т. Навои, 2025. 142 с.

[19] Buléon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. Starch granules: structure and biosynthesis // International Journal of Biological Macromolecules. 1998. Vol. 23. P. 85–112. DOI: 10.1016/S0141-8130(98)00040-3.

[20] Jane J., Kasemsuwan T., Leas S. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy // Starch/Stärke. 1994. Vol. 46. P. 121–129. DOI: 10.1002/star.19940460402.

[21] Spontak R.J., Ryan J.J. Polymer blend compatibilization by the addition of block copolymers // In: Compatibilization of Polymer Blends / eds. A.R. Ajitha, S. Thomas. Amsterdam: Academic Press, 2020. P. 57–102.

[22] Altayan M.M., Al Darouich T. Study of the Properties of Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends: Determination of the Critical Compatibilizer Concentration // Polymer Science, Series B. 2021. Vol. 63, No. 2. P. 152–160. DOI: 10.1134/S1560090421020019.

[23] Liu H., Xie F., Yu L. et al. Thermal processing of starch-based polymers // Progress in Polymer Science. 2009. Vol. 34. P. 1348–1368. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001.

[24] Perez S., Baldwin P.M., Gallant D.J. Glycerol monostearate interactions in starch systems // Starch/Stärke. 2009. Vol. 61. P. 229–237. DOI: 10.1002/star.200800045.

[25] Кузьмин А.П., Сидоров Б.В. Применение моностеарата глицерина как компатибилизатора в биоразлагаемых полимерных композициях // Пластические массы. 2024. № 2. С. 45–50.

[26] Carvalho A.J.F., Job A.E., Alves N. Mechanical properties and water absorption of thermoplastic starch/natural rubber blends // Carbohydrate Polymers. 2003. Vol. 53. P. 95–99. DOI: 10.1016/S0144-8617(03)00007-8.

[27] Lin C., Zhang H. Polymer Biodegradation in Aquatic Environments: A Machine Learning Model Informed by Meta-Analysis of Structure-Biodegradation Relationships //



Environmental Science & Technology. 2025. Vol. 59, № 2. P. 1253–1263. DOI: 10.1021/acs.est.4c11282.

[28] Imam S.H., Gordon S.H., Shogren R.L., Tosteson T.R., Govind N.S., Greene R.V. Degradation of starch-poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) bioplastic in tropical coastal waters // Applied and Environmental Microbiology. 1999. Vol. 65, No. 2. P. 431–437. DOI: 10.1128/AEM.65.2.431-437.1999.

[29] Brebu M. Environmental degradation of plastic composites with natural fillers—a review // Polymers. 2020. Vol. 12. Art. 166. DOI: 10.3390/polym12010166.

[30] Henkel C., Hüffer T., Hofmann T. Release of plasticizers and nonylphenol from polyvinyl chloride microplastics in water and salt solutions // Environmental Pollution. 2023. Vol. 318. Art. 120890. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.120890.

[31] Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet // Science. 2006. Vol. 314. P. 1107–1110. DOI: 10.1126/science.1130557.

[32] ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.

[33] Bertoft E. Understanding Starch Structure: Recent Progress // Agronomy. 2017. Vol. 7, № 3. Art. 56. DOI: 10.3390/agronomy7030056.

[34] Mathew A.P., Dufresne A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties // Biomacromolecules. 2002. Vol. 3, No. 5. P. 1101–1108. DOI: 10.1021/bm020065p.

[35] Istamov H., Mukhiddinov B., Toshtemirov F., Tilavova L. Investigation of the biodegradation of polyvinyl chloride using modified rice starch // E3S Web of Conferences. 2024. Vol. 548. Art. 08008. DOI: 10.1051/e3sconf/202454808008.

[36] Laycock B., Pratt S., Halley P. A perspective on biodegradable polymer biocomposites—from processing to degradation // Functional Composite Materials. 2023. Vol. 4. Art. 10. DOI: 10.1186/s42252-023-00048-w.

[37] Surendren A., Mohanty A.K., Liu Q., Misra M. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives // Green Chemistry. 2022. Vol. 24. P. 8606–8636. DOI: 10.1039/D2GC02169B.

[38] Olonisakin K., Oladimeji T.E., Akinyemi B., Pereira L., Brito F.P., Gomes R., Talone A., Azevedo H. Recent advances in biodegradable polymer blends and their nanocomposites for sustainable packaging applications: A comprehensive review // Green Chemistry. 2025. Vol. 27, No. 2. P. 11656–11704. DOI: 10.1039/d5gc01294e.

[39] Bátori V., Åkesson D., Zamani A., Taherzadeh M.J., Sárvári Horváth I. Anaerobic degradation of bioplastics: A review // Waste Management. 2025. Vol. 80. P. 406–413. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.09.040.