

Гидрогели поливинилового спирта и их применение в индустрии детских товаров Polyvinyl alcohol hydrogels and their application in the baby products industry

А.Н. ПОЛЕТАЕВА, Е.С. БОКОВА, Н.В. ЕВСЮКОВА, А.Д. ЗУБАРЕВА, Г.М. КОВАЛЕНКО

A.N. POLETAEVA, E.S. BOKOVA, N.V. EVSYUKOVA, A. D. ZUBAREVA, G.M. KOVALENKO

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия
Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia
gregoryi84@mail.ru

В работе получена базовая композиция на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания пластичной массы типа «Слайм» с требуемым комплексом свойств и увеличенным сроком эксплуатации.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гидрогели, сшивающие агенты, индустрия детства

A basic composition based on polyvinyl alcohol hydrogel was obtained to create a plastic mass of the “Slime” type with the required set of properties and an extended service life.

Keywords: polyvinyl alcohol, hydrogels, crosslinkers, childhood industry

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-46-49

Уникальные свойства полимерных гидрогелей хорошо известны и широко используются в различных областях, таких как медицина, биотехнология, пищевая промышленность и др. В последнее время такого рода полимерные системы вызывают к себе повышенный научно-практический интерес в связи с возможностью их применения в производстве развивающих изделий детского ассортимента.

К таким изделиям относят пластичные массы (массы для лепки), известные как пластилин, массы для моделирования, кинетический песок, полимерная глина, воздушный пластилин, а также популярные игрушки «антистресс» («Слаймы/Slime», «Лизуны» и «Hand Gum»).

Благодаря своей тактильной органолептике, обусловленной выраженной высокоэластичностью и пластичностью, такие изделия, помимо развития интеллекта, объемного и пространственного мышления у подрастающего поколения, имеют терапевтический эффект и могут быть использованы в качестве тренажеров для разработки моторики и двигательных функций, восстановления кровообращения и нормального обмена веществ в период реабилитации после травм и/или операционного вмешательства, а также средств для стабилизации эмоционального состояния и медитации.

По данным маркетинговых исследований, на рынке товаров пластичные массы представлены производителями из Китая, Беларуси и России. Отечественные компании, такие как ООО «СИЛЬВЕРТОЙЗ», ООО «Дельта», ООО «ОПТ СМАЙЛ», ООО «МКИ» и другие производят и реализуют данные продукты в сравнительно малых объемах. Кроме того, они не раскрывают полной информации о компонентах рецепта, указывая на маркировке лишь общие наименования компонентов готовой композиции (вода, полимер, пластификатор, сшивающий агент, консервант, краситель, ароматизатор и др.).

Исходя из области применения пластичных масс типа «Слайм», «Лизун», «Hand Gum» в качестве основного полимерного сырья и всех компонентов рецепта для их производства необходимо использование экологически безвредных веществ, соответствующих требованиям в области безопасности (требования гигиенической безопасности игрушек в соответствии с техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) токсиколого-гигиеническим, микробиологическим, санитарно-химическим и органолептическим показателям [1].

Исходя из функциональных свойств пластичных масс рассматриваемого назначения, которые обусловлены способностью полимера к телеобразованию, а также проявлению в процессе эксплу-

атации высокоэластических и пластических деформаций, определенный интерес представляют композиции на основе поливинилового спирта (ПВС), который отвечает всем вышеперечисленным требованиям, в том числе в части безопасного применения в индустрии детских товаров [2].

Известно, что перечисленные свойства ПВС, и, прежде всего, его способность к растворению в воде и образованию гидрогелей, определяются составом и строением полимера, которые закладываются в процессе его получения [3].

Основным способом получения ПВС являются реакции полимераналогичных превращений, например, взаимодействие раствора едкого натра с раствором поливинилацетата в метиловом спирте, в результате чего происходит омыление ацетатных групп. Последующая обработка, включающая в себя отделение выпавшего в осадок ПВС от жидкой фазы, промывку его водой и сушку, приводит к получению порошкообразного полимера, который представляет собой сополимер, содержащий как гидроксильные (омыленные), так и часть остаточных ацетатных групп [3]. При этом степень омыления можно регулировать, получая полностью гидролизированный ПВС (98% омыленных групп), ПВС с переходной степенью омыления и частично гидролизированный ПВС [3].

По своему строению поливиниловый спирт – линейный термопластичный полимер с невысокой степенью разветвленности, степень кристалличности которого составляет от 45 до 70 [4].

В зависимости от глубины реакции полимераналогичных превращений может быть получен ПВС с различной молекулярной массой: олигомерный (4000–10000); низкомолекулярный 10000–45000; средней массы 45000–150000; высокомолекулярный 150000–500000 [4].

Растворимость полимера в воде, главным образом, определяется содержанием остаточных ацетатных групп. Так, ПВС, содержащий менее 3% остаточных ацетатных групп, растворяется только при повышении температуры до 90–95°C. При увеличении содержания остаточных ацетатных групп до 10%, температура растворения снижается до 65°C. При содержании ацетатных групп от 15% до 30% полимер растворяется в холодной воде. При содержании более 35% ацетатных групп, полимер теряет растворимость в воде, но растворим в водно-метанольной смеси [4].

Являясь полярным жесткоцепным полимером, ПВС требует пластификации. Пластификатором первого рода для ПВС является вода, в качестве пластификатора второго рода чаще всего используют глицерин [4].

Поливиниловый спирт относится к полимерам, способным образовывать гидрогель [4].

Сегодня существует несколько определений понятия «гидрогель» с позиций реологии, физики и коллоидной химии, по совокупности которых гидрогели называют сшитые полимерные сетки синтетических и природных полимеров, способные к набуханию в жидкостях, при этом количество впитываемой жидкости может составлять от 20 до 99 масс.%. Гидрогели, содержащие более 95% воды, принято называть суперабсорбентами [5, 6].

Различают гидрогели 1-го рода или химические, образованные сеткой ковалентных поперечных связей (химически стабильны, не обратимые) и гидрогели 2-го рода или физические, сетка которых может быть стабилизирована как ионными, так и водородными связями (обратимые). Гидрогели второго рода могут быть разрушены при изменении ионной силы, pH, температуры [7].

Получение химических гидрогелей ПВС в воде можно осуществить различными способами, например, нагреванием до 160–240°C или с использованием сшивающих агентов, таких как глутаральдегид, формальдегид, ацетальдегид, соединения бора и др. [4].

Так, при добавлении к водному раствору ПВС тетрабората натрия, вследствие образования межмолекулярного хелатного соединения при взаимодействии гидроксильных групп полимера (примерно 15–20%) с борат-ионами, образуется гидрогель (рис. 1).

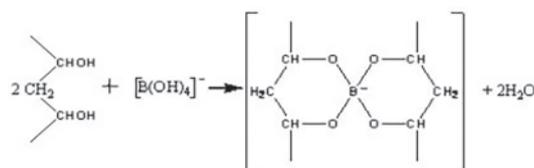


Рис. 1. Реакция взаимодействия ПВС с тетраборатом натрия [4].

Вышеизложенные теоретические аспекты, определяющие основные особенности поведения и переработки поливинилового спирта, были положены в основу настоящей работы, целью которой являлась разработка базовой композиции на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания пластичной массы типа «Слайм» с требуемым комплексом свойств и увеличенным сроком годности.

При выборе ингредиентов композиции исходили из следующих положений: разрабатываемая композиция должна обеспечивать готовой пластичной массе требуемую вязкость, упругость, прочность, отсутствие преждевременного старения, характеризующегося фазовым разделением гидрогеля, а также микробиологическую устойчивость на протяжении всего срока годности.

В качестве исходного полимерного сырья в работе использовали: ПВС 05-88 – низкомолекулярный, со степенью омыления 87,7±1,0 и ПВС 20-98 – высокомолекулярный, полностью гидролизованый, со степенью омыления 98,4±0,4 (табл. 1). Оба полимера представляли собой крупнодисперсные порошки белого цвета.

Таблица 1. Характеристики марок ПВС, взятых для исследования.

Показатель	ПВС 05-88	ПВС 20-98
Молекулярная масса	27000–32000	112000–120000
Вязкость, мПа·с	5,5 ± 0,5	20 ± 1,5
Степень омыления, %	87,7 ± 1,0	98,4 ± 0,4
pH 4%-го водного раствора в дистиллированной воде	4,5–7	4,5–7

В качестве пластификатора ПВС использовали глицерин (ГОСТ 6824-96) – универсальный, безопасный компонент, широко применяемый в пищевой, косметической и полимерной промышленности.

В качестве сшивающего агента для получения геля использовали 10%-ный водный раствор тетраборнокислого натрия (тетраборат натрия десятиводный) (ГОСТ 4199-76), разрешенный к применению для производства экологически безопасной продукции.

При приготовлении растворов для предотвращения появления микробиологических процессов, химической и физической деструкции использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72) и консервант на основе феноксиэтанола (Россия), разрешенный к применению в медицине и косметологии.

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 или 0,73 мм при T = 20±0,5°C, используя для расчета уравнение Марка-Куна-Хувинка.

Вязкость гидрогеля определяли на ротационном вискозиметре REOTEST 2 в диапазоне логарифма скоростей сдвига от 0,176 до 0,908 при T = 20±0,5°C. Для определения pH композиций использовали цифровой pH-метр 98108 для вязких жидкостей.

Для определения стабильности пластичных масс и установления их сроков годности в работе использовали методику ускоренного старения при T = 36–40°C и методику естественного старения при хранении в нормальных условиях (T = 21±0,5°C). Стабильность систем оценивали визуально по расслоению, помутнению, тактильному изменению вязкости, пластичности, появлению неприятного запаха и плесени.

Поведение гидрогелей в процессе эксплуатации оценивали органолептическими методами, такими как тактильный контроль поведения при физическом воздействии (разминании в руках).

В ходе эксперимента была определена средняя молекулярная масса ПВС исследуемых марок, которая составила для ПВС 05-88 – 28500, для ПВС 20-98 – 115000, а также отработаны температурно-временные параметры процесса растворения ПВС.

Для получения растворов ПВС в воду, нагретую до 50°C, при постоянном перемешивании, помещали навеску полимера. Затем температуру поднимали до 90°C для высокомолекулярной марки и до 65°C для низкомолекулярной, процесс вели до полного растворения ПВС.

На основании теоретических знаний и обзора розничного ассортимента пластичных масс (информации о составе на маркировке) был разработан рецепт композиции и отработана технология получения на ее основе пластичной массы типа «Слайм».

На основании рекомендаций производителя полимера по верхнему пределу его растворимости в воде были проварьированы концентрации растворов: для ПВС 05-88 от 10 до 25% с шагом варьирования 5%; для ПВС 20-98 от 4 до 6% с шагом 1%.

Среднее количество глицерина было выбрано согласно пластификатороемкости полимера. Его содержание в композиции составило 2; 3; 4% на 100% смеси. Количество тетрабората натрия выбрали экспериментально, и оно составило 1; 1,5; 2%.

Пластичную массу получали согласно следующей методике. В раствор ПВС при постоянном перемешивании последовательно вводили глицерин и тетраборат натрия, продолжая процесс перемешивания до получения гидрогеля. Готовый продукт помещали в герметичную емкость.

На этапах приготовления растворов ПВС и пластичных масс проводили постоянный контроль pH, который в случае растворов ПВС оставался постоянным (pH = 6,8) и соответствовал данным производителей полимеров. Определяемый у готовых гидрогелей pH имел значение 7,3, что соответствует pH кожи человека и не должно вызывать прилипания массы к рукам и раздражений на коже. Показатель pH также был использован для контроля стабильности системы и оценки срока годности гидрогелей.

В таблице 2 приведены составы композиций для получения гидрогелей из раствора ПВС марки 05-88.

Образцы с 1 по 18 обладали низкой вязкостью, отсутствием упругости и повышенной липкостью, что, вероятнее всего, связано с недостаточной концентрацией раствора полимера.

Образцы 21, 24, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 36 из-за большого процентного содержания сшивающего агента представляли собой плотный сверхупругий гель, не способный к течению. Масса при разминании не обладала необходимой эластичностью.

Образцы 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 31, 34 на основании визуальных и органолептических методов контроля соответствовали функциональным задачам гидрогелей. Они обладали пластичностью, умеренной упругостью, отсутствием липкости. Общим для этих образцов является закономерность соотношения между концентрацией раствора полимера и количеством сшивающего агента без явно выраженного влияния содержания пластификатора.

Так, для раствора ПВС 20%-ной концентрации требуемое для достижения желаемого качества гидрогеля количество сшивающего агента составляет 1–1,5%, тогда как для раствора ПВС 25%-ной концентрации введение 1,5% тетрабората натрия оказывается излишним, независимо от содержания в композиции глицерина.

Образцы 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 31, 34, удовлетворяющие поставленной задаче, были заложены на хранение в условиях

Таблица 2. Состав композиций для получения гидрогелей на основе ПВС 05-88.

Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент	Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент
1	10	2	1	19	20	2	1
2	10	2	1,5	20	20	2	1,5
3	10	2	2	21	20	2	2
4	10	3	1	22	20	3	1
5	10	3	1,5	23	20	3	1,5
6	10	3	2	24	20	3	2
7	10	4	1	25	20	4	1
8	10	4	1,5	26	20	4	1,5
9	10	4	2	27	20	4	2
10	15	2	1	28	25	2	1
11	15	2	1,5	29	25	2	1,5
12	15	2	2	30	25	2	2
13	15	3	1	31	25	3	1
14	15	3	1,5	32	25	3	1,5
15	15	3	2	33	25	3	2
16	15	4	1	34	25	4	1
17	15	4	1,5	35	25	4	1,5
18	15	4	2	36	25	4	2

Таблица 3. Состав композиций для получения гидрогелей на основе ПВС 20-98.

Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент	Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент
1	4	2	1	16	5	4	1
2	4	2	1,5	17	5	4	1,5
3	4	2	2	18	5	4	2
4	4	3	1	19	6	2	1
5	4	3	1,5	20	6	2	1,5
6	4	3	2	21	6	2	2
7	4	4	1	22	6	3	1
8	4	4	1,5	23	6	3	1,5
9	4	4	2	24	6	3	2
10	5	2	1	25	6	4	1
11	5	2	1,5	26	6	4	1,5
12	5	2	2	27	6	4	2
13	5	3	1				
14	5	3	1,5				
15	5	3	2				

ускоренного старения и в стандартных условиях с ежедневным контролем pH, вязкости и визуальным осмотром на предмет возможного появления порчи микроорганизмами.

В результате мониторинга основных показателей гидрогелей через 6 месяцев при хранении в стандартных условиях и 3 месяца хранения в условиях ускоренного старения началась астабилизация практически всех пластичных систем и потеря их функциональных свойств. Процесс астабилизации проявлялся фазовым разделением гидрогелей, изменением их вязкости и налипанием на поверхности.

В таблице 3 приведены составы композиций для получения гидрогелей из раствора ПВС марки 20-98.

Образцы 1–9 не проявляли требуемых свойств, обладали низкой вязкостью и повышенной липкостью.

Образцы 10, 11, 12, обладая достаточной вязкостью, оставались липкими, при этом проявляли низкую пластичность, что, вероятнее всего, связано с малым содержанием глицерина.

Образцы 19–27 из-за высокой концентрации ПВС (6%) представляли собой сильновязкие и упругие системы при всех вариантах варьирования содержания в композиции пластификатора и сшивающего агента.

Образцы 16, 17, 18 из-за большого процентного содержания пластификатора обладали низкой вязкостью и излишней адгезией к кожным покровам уже на стадии приготовления композиции.

Образцы 13, 14, 15, на основании визуальных и органолептических методов контроля, соответствовали требуемым результатам и были отобраны для закладки на хранение в условиях, аналогичных для композиций на основе ПВС 0588.

На протяжении мониторинга, в течение 9 месяцев при ускоренном старении и 18 месяцев при хранении в стандартных условиях,

гидрогели сохраняли однородность, отсутствие эффекта налипания к рукам, отсутствие помутнения и визуальных признаков микробиологической порчи, а образец 13 – стабильность динамической вязкости (рис. 2) и неизменность pH, значение которого на момент закладки и после окончания времени мониторинга составило 7,5.

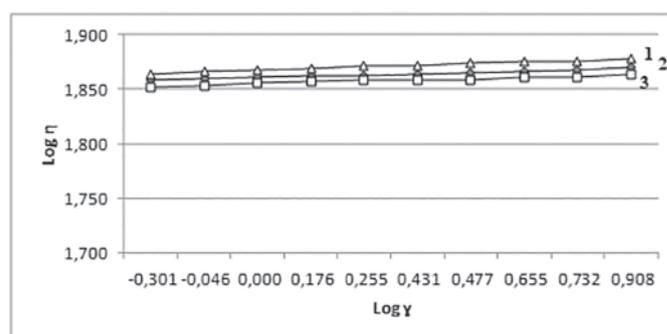


Рис. 2. Зависимость вязкости гидрогеля на основе ПВС 20-98 от скорости сдвига: 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция через 3 месяца после закладки на хранение в условиях ускоренного старения; 3 – композиция через 9 месяцев после закладки на хранение в условиях ускоренного старения.

Таким образом, в работе теоретически обоснована и разработана базовая композиция на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания пластичной массы типа «Слайм» с требуемым комплексом свойств и сроком годности до 18 месяцев без микробиологической порчи.

Показано, что комплекс свойств разработанной пластичной массы, ее безопасность по ТР ТС 008/2011, стабильность в течение

всего срока годности достигаются за счет использования в качестве основного полимерного сырья высокомолекулярного полностью омыленного водорастворимого ПВС, сшитого тетраборатом натрия и пластифицированного глицерином, взятыми в определённых соотношениях для обеспечения постоянной вязкости и пластичности, а также сохранения рН на уровне 7–8 на протяжении всего срока эксплуатации готового изделия.

Дальнейшая работа будет направлена на расширение ассортимента пластичных масс, в том числе на создание сухих полимерных композиций для самостоятельного создания изделия («сделай сам») типа «Слайм» или пластилин.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности игрушек ТР ТС 008/2011»: принят комиссией Таможенного союза: утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года N 798 // Официальный сайт: <https://docs.cntd.ru/document/902303210>.
2. ГОСТ 25779-90. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля.
3. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные/ С.Н. Ушаков, Из-во АН СССР, – М.: 1960. 553 с.
4. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры/ А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко – Л.: Химия, 1979. С 40–41.
5. Моргачева, А.А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2-гидроксиэтилкрахмала. М.: – 2018 г.// Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. С. 13.
6. Гусев, И.В. Разработка высокоструктурированных гидрогелевых депо-материалов для направленной доставки лекарственных препаратов. М.: – 2015 г. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. С. 15–17.
7. Папков С.П., Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 252 с.
8. Коллоидная химия: учебник и практикум для СПО / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 287 с. – Серия: Профессиональное образование.