

Пластизоли на основе поливинилового спирта и их применение для производства товаров детского ассортимента

Plastisols based on polyvinyl alcohol and their use for the production of children's products

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

E.S. BOKOVA, A.N. POLETAYEVA, G.M. KOVALENKO, N.V. EVSYUKOVA, S.A. SAFONOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia
gregoriy84@mail.ru

В работе разработаны пластизольные композиции для получения пластичных масс на основе химически сшитого поливинилового спирта и полимерных расширенных микросфер для производства воздушного пластилина.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, пластизоли, сшивающие агенты, микросферы, индустрия детства

In this work, plastisol compositions have been developed for the production of plastic masses based on chemically cross-linked polyvinyl alcohol and polymer expanded microspheres for the production of air clay.

Keywords: polyvinyl alcohol, plastisols, cross-linking agents, microspheres, childhood industry

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-48-51

Физиологическая безвредность в сочетании с уникальными свойствами поливинилового спирта (ПВС) предопределяют его широкое применение в различных областях жизнедеятельности, таких как медицина, биотехнология, пищевая промышленность и др., предполагающих непосредственный контакт полимерного изделия с человеком.

Многочисленные работы по изучению структуры и свойств поливинилового спирта связаны с его способностью к гелеобразованию.

При этом не менее наукоемкой и практически значимой областью полимерной химии является переработка ПВС через пластизоли – смеси, обладающие свойствами пластично-вязкой среды [7].

Такие пластично-вязкие системы на основе ПВС вызывают к себе повышенный научно-практический интерес в связи с возможностью их применения в производстве изделий детского ассортимента, таких как массы для лепки и моделирования, кинетический песок, полимерная глина, а также весьма популярный и востребованный в последнее время воздушный пластилин (Air Clay).

Название этого изделия, прежде всего, связано с его органолептикой и основными эксплуатационными и технологическими свойствами, среди которых – легкость, мягкость, хорошая пластичность, формуемость, прессуемость, способность к самоотверждению на воздухе без потери первоначальной формы, отсутствие липкости, малая усадка в процессе сушки, стабильность при хранении и длительный срок годности.

Сочетание вышеперечисленных характеристик обеспечивает при работе с такой пластичной массой развитие мелкой моторики, объемно-пространственного мышления, а также имеет выраженный терапевтический эффект.

Согласно маркетинговым исследованиям российского рынка детских товаров, воздушные пластилины представлены производителями из Китая, Беларуси и России. Отечественные компании, такие как ООО «Фабрика игрушек», «Мега Тойс», «Юнландия», «МультиПульти», «ДобрБобр» и др. производят и реализуют его в достаточно небольших количествах. При этом маркировка изделий не дает полной информации о компонентах рецептуры, включая в себя лишь перечисление компонентов готовой композиции (вода, полимер, наполнитель, сшивающий агент, пищевой краситель, ароматизатор и др.).

В отличие от масс для лепки и моделирования, полимерной глины, а также пластичных масс типа «Слайм», «Лизун», «Hand Gum», композиции для получения воздушного пластилина практически у всех производителей содержат наполнитель.

Исходя из органолептических свойств воздушного пластилина, очевидно, что его легкость (практически невесомость) и пластичность не могут быть обеспечены применением традиционных наполнителей, таких как мел, кварцевая мука, аэросил и т.п., которые, напротив, будут утяжелять готовые изделия.

Решить вопрос обеспечения требуемой органолептики в совокупности с обеспечением других параметров эксплуатационных свойств позволяет использование сверхлегких наполнителей в виде полых микросфер.

Введение такого рода алюмосиликатных или стеклянных микросфер известно при производстве лакокрасочных материалов, изделий легкой промышленности, в том числе при производстве обуви и товаров для детей.

Алюмосиликатные микросферы, получаемые в результате сгорания бурого угля и являющиеся отходом производства, наиболее доступны и дешевы. Они имеют близкую к сферической форму с гладкой внешней поверхностью. Диаметр микросфер варьируется от 5 до 500 мкм, насыпная плотность составляет 0,6–0,8 г/см³. Выпускаются алюмосиликатные микросферы в виде мелкодисперсного порошка от темно-серого до светло-серого цвета, что является их недостатком, поскольку не позволяет получать изделия ярких или пастельных цветов [10].

Стеклянные (натриевоборосиликатные, кальцийнатриевоборосиликатные, калийнатриевые) микросферы – наиболее сложные, трудоёмкие и дорогие в производстве микросферы, которые производятся из экологически чистого сырья. Полые стеклянные микросферы представляют собой белый сыпучий порошок с частицами правильной сферической формы диаметром 2–200 мкм, толщиной стенки порядка 2 мкм, насыпной плотностью 0,16–0,35 г/см³. Прочность таких микросфер составляет 2–55 МПа. В нашей стране стеклянные микросферы производит Новгородский завод стекловолокна, НПО «Стеклопластик», НПК «Терм», ГК ИНОТЭК, ЗАО «Микросфера», ООО «Дорстекло» (г. Гусь-Хрустальный) и др. [10].

Еще одним видом микросфер являются полимерные микросферы, представляющие собой тонкодисперсный сыпучий порошок белого цвета, состоящий из полых сферических частиц размером от 10 до 500 мкм, насыпной плотностью от 0,15 до 0,5 г/см³. Прочность таких микросфер при сжатии составляет от 10 до 100 МПа. Полимерные микросферы выпускают на основе полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА), сополимера полиметилметакрилата с акрилонитрилом [11].

Промышленность предлагает полимерные микросферы двух типов – нерасширенные и расширенные. Оба типа микросфер пред-

ставляют собой частицы сферической формы, состоящие из полимерной оболочки с заключенным в нее газом.

Расширенные микросферы получают из нерасширенных путем их нагревания до температуры 100–200°С. При нагревании давление газа внутри микросфер увеличивается, термопластичная оболочка размягчается, в результате чего объем микросфер увеличивается в 5–6 раз, а их плотность снижается до 0,02–0,05 г/см³ [11].

Размер микросфер очень мал, что создает определенные трудности при их применении. Для снижения пылеемкости, удобства транспортировки и дозирования, производители микросфер увлажняют их водой (влажность составляет 80%) и герметично упаковывают.

Полимерные микросферы производятся различными зарубежными и отечественными производителями пластмасс. Среди отечественных производителей можно выделить ООО «СФЕРА-СПЕКТР», НПП «Аквастин», ООО «Лега» и др. [11].

Целью настоящей работы явилась разработка базовой композиции на основе поливинилового спирта и полых полимерных микросфер для получения воздушного пластилина с требуемым комплексом свойств.

В качестве основного полимера в работе использовали ПВС 4-88 (Kuraray Specialities Europe – Германия) – низкомолекулярный тонкодисперсный порошок (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики ПВС, используемого для исследования.

Показатель	ПВС 4-88 тонкодисперсный
Молекулярная масса, а.е.	27000–32000
Вязкость, мПа·с	3,5–4,5
Степень омыления, %	86,7–88,7
рН 4 %-го водного раствора в дистиллированной воде	4,5–7
Цвет	Белый

В качестве пластификаторов ПВС использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72) (пластификатор первого рода) и глицерин (ГОСТ 6824-96) (пластификатор второго рода).

В качестве сшивающего агента использовали водный раствор тетрабората натрия (ГОСТ 4199-76).

В качестве диспергатора и стабилизатора образующейся дисперсии твердых частиц ПВС в рецептуре использовали ПАВ «НИКОЛЬ» (ТУ 9154-025-04706205-2009 НПО НИИПАВ), включающее анионные ПАВ (более 30%), неионогенные ПАВ (5–15%), амфотерные ПАВ (5–15%), консервант и воду. Согласно рекомендациям производителя, использовали водный раствор ПАВ (с содержанием воды 90% и 0,5% консерванта).

Для придания пластилину легкости и воздушности в качестве наполнителя были использованы стеклянные (ГК «ИНОТЭК» – РФ) и влажные расширенные полимерные микросферы на основе сополимера полиметилметакрилата и акрилонитрила (Expancel – Akzo Nobel Швеция) (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики микросфер, используемых в исследовании.

Тип микросфер	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³
Стеклянные (марка 25)	20–120	0,13
461 DET 40 d25 (сополимер полиметилметакрилата и акрилонитрила)	30–50	0,05

Следует отметить, что все используемые ингредиенты соответствовали техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) и взаимосвязанным стандартам (ГОСТы), предъявляющим высокие требования к токсиколого-гигиенической и микробиологической безопасности пластичных масс, применяемых для изготовления игрушек, из-за непосредственного контакта с кожными покровами ребенка [8, 9].

Средневязкостную молекулярную массу полимера рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хувинка на основании данных вискозиметрического анализа, полученных на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм при $T = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Молекулярная масса ПВС 4-88 составила 29500.

Вязкость пластизола (рис. 2) определяли на ротационном вискозиметре «REOTEST 2» (Германия) в диапазоне логарифма скоростей сдвига (с^{-1}) от минус 0,788 до 0,477 при $T = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Методом электронной сканирующей микроскопии (Phenom GSR) оценивали форму и размер микросфер и их распределение в полимерной матрице.

Поведение пластичных масс в процессе хранения при стандартных условиях в герметичной упаковке и в процессе эксплуатации оценивали органолептически и визуально каждые 14 дней. Органолептические показатели, такие как мягкость, эластичность, легкость, отсутствие прилипания к рукам, оценивали экспертным методом (группа 8 человек). Для контроля стабильности формы изделия из пластилина формировали индикаторный шарик $d = 20 \pm 2$ мм и наблюдали за изменением его формы за произвольное время от круглой до эллипсоподобной без приложения дополнительной нагрузки. Формоустойчивым считался образец с изменением диаметра шарика не более 1–2 мм.

На основании анализа литературных источников, а также результатов многочисленных эмпирических исследований, в работе была предложена базовая рецептура композиции и определены основные технологические параметры получения на её основе пластичной массы для воздушного пластилина.

Согласно рекомендациям производителей микросфер, их содержание в рецептуре по отношению к полимеру может составлять от 100 до 400 масс.ч на 100 масс.ч. полимера. Исходя из этого, содержание микросфер в разработанных композициях составляло 1:1; 2:1; 3:1 по массе относительно ПВС.

Соотношение ПВС – глицерин составляло по массе 1:0,5; 1:1; 1:1,5 соответственно.

Соотношение ПВС – ПАВ по массе 1:2, ПВС – сшивающий агент – 10:1; 10:2; 10:3.

Композицию получали по следующей методике. В лабораторный смеситель планетарного типа помещали поливиниловый спирт и микросферы, после чего производили смешение сухой смеси с интенсивностью 100 об/мин, в течение 10 мин. Далее в полученную смесь вводили глицерин и ПАВ, непрерывно перемешивая смесь с той же интенсивностью, в течение 20 минут при комнатной температуре получали пастообразную композицию. Затем в композицию постепенно добавляли водный раствор натрия тетраборнокислого и также производили смешение в течение 20 минут с той же интенсивностью. После чего композиция находилась в процессе «дозревания» 30 мин. В результате смесь приобретала упругость, по виду напоминала мокрый пластилин, при приложении нагрузки растягивалась с образованием волокнистых тяжей. Образование тяжей может быть и следствием разделения композиции на фазы.

В таблице 3 приведены составы двух композиций для получения пластичных масс на основе ПВС марки 4-88 с наполнителем из двух видов микросфер (стеклянных или полимерных), использованных в равных количествах по отношению к полимеру.

Следует отметить, что пластизолы с наполнителем из стеклянных микросфер при комплексной органолептической оценке не обладали требуемыми эксплуатационными свойствами. Содержание стеклянных микросфер 1:1 по отношению к полимеру не обеспечивало образцам (1–3, 10–12, 19–21) легкости и воздушности. При содержании стеклянных микросфер 1:2 по отношению к полимеру композиция образцов (4–6, 13–15, 22–24) была похожа на мокрый песок при полном отсутствии пластичности. Композиции с содержанием 1:3 (образцы 7–9, 16–18, 25–27) не обладали пластичностью и легкостью.

В случае использования в качестве наполнителя полимерных микросфер образцы (1–9) обладали высокой вязкостью и повышенной липкостью при органолептической оценке (разминание в руках в течение нескольких минут). Количество сшивающего агента практически не влияло на общие характеристики полученных композиций.

Образцы 10–15 при органолептической оценке обладали достаточной вязкостью, но не обладали упругостью.

Образцы 19–27 из-за большого процентного содержания пластификатора (150 масс.%) обладали низкой вязкостью и излишней липкостью к кожным покровам уже на стадии приготовления композиции. Содержание сшивающего агента не влияло на свойства готовой композиции.

Образцы 16, 17, 18 на основании результатов визуальных и органолептических методов контроля соответствовали требуемым характеристикам и были отобраны для дальнейших исследований.

Таблица 3. Состав композиций, масс.ч., для получения пластичных масс.

Образец	ПВС	Микросферы (стеклянные/полимерные)	Глицерин	ПАВ	Сшивающий агент	Вода
1	10	10	5	20	1	20
2	10	10	5	20	2	20
3	10	10	5	20	3	20
4	10	20	5	20	1	20
5	10	20	5	20	2	20
6	10	20	5	20	3	20
7	10	30	5	20	1	20
8	10	30	5	20	2	20
9	10	30	5	20	3	20
10	10	10	10	20	1	20
11	10	10	10	20	2	20
12	10	10	10	20	3	20
13	10	20	10	20	1	20
14	10	20	10	20	2	20
15	10	20	10	20	3	20
16	10	30	10	20	1	30
17	10	30	10	20	2	30
18	10	30	10	20	3	30
19	10	10	15	20	1	30
20	10	10	15	20	2	30
21	10	10	15	20	3	30
22	10	20	15	20	1	30
23	10	20	15	20	2	30
24	10	20	15	20	3	30
25	10	30	15	20	1	30
26	10	30	15	20	2	30
27	10	30	15	20	3	30

Из всех композиций были сформированы индикаторные шарики, часть из которых застывала в естественных условиях, а часть была герметично упакована для хранения в течение 14 дней при комнатной температуре.

При формировании шариков из массы со стеклянным наполнителем на руках ощущался зернистый налет микросфер. Все индикаторные шарики со стеклянными микросферами за 24 часа затвердевания в разной степени потеряли форму. За 14 дней хранения в герметичной упаковке все образцы пластилина потеряли пластичность, высохли и приобрели «крошащуюся» структуру. Поэтому дальнейшее использование стеклянных микросфер оказалось не целесообразным.

Контрольные шарики из пластилина с полимерными микросферами полностью высыхали на воздухе в течение 24 часов и сохранили свою первоначальную круглую форму.

Образец 18, как оптимальный с точки зрения органолептического анализа, был помещен в герметичную упаковку для хранения в стандартных условиях в течение четырех месяцев. После хранения он полностью сохранил первоначальные свойства: легкость, мягкость, пластичность. Застывший индикаторный шарик по истечении четырех месяцев не потрескался, не раскрошился, полностью сохранил свою форму.

На рис. 1 представлены микрофотографии стеклянных и расширенных полимерных микросфер, а также их распределение в полимерной матрице для образца 18.

Говоря о форме, размере и характере распределения частиц микросфер каждого из видов, можно сделать вывод, что они имеют правильную сферическую форму, их размер варьируется от 20 до 100 мкм для стеклянных и от 25 до 50 мкм для полимерных микросфер. Следует отметить, что стеклянные микросферы не калиброваны, содержат фрагменты разрушенных сфер, их распределение в полимерной матрице неоднородное. Полимерные микросферы распределены однородно, и в целом система выглядит как гомогенная.

Для пластизолов характерна высокая вязкость (до 10^3 – 10^4 Па·с) [12] или даже полная потеря текучести, благодаря этому готовые изделия не теряют форму до затвердевания композиции. Затвердевание отформованных изделий во всем объеме без нарушения однородности системы может проходить как в процессе желати-

низации при нагревании, так и в результате испарения дисперсионной среды (воды) [1, 2, 7].

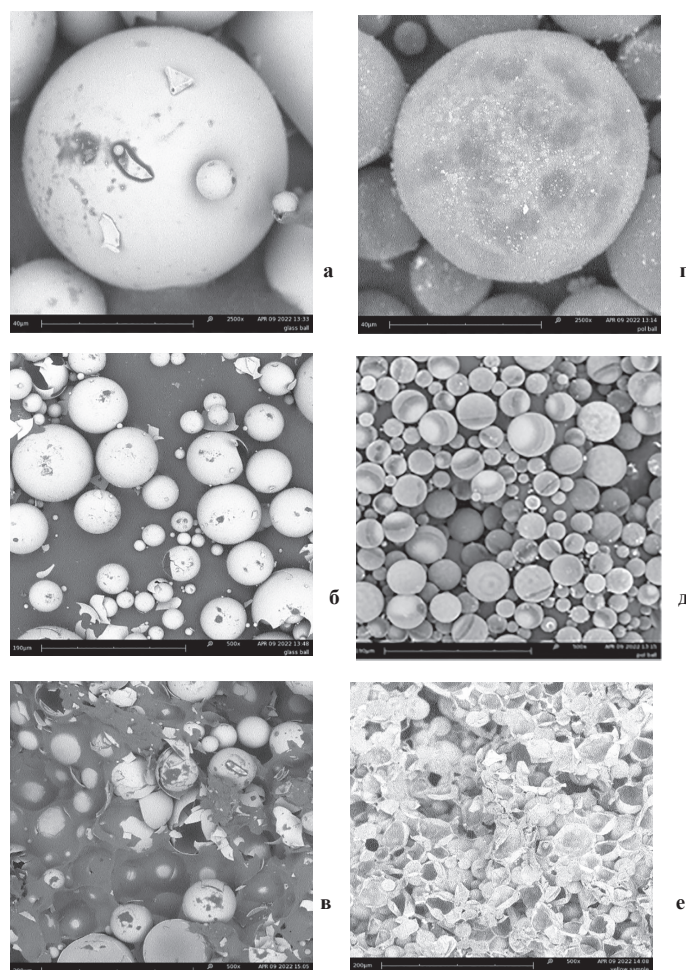


Рис. 1. Микрофотографии стеклянных (а, б, в) и полимерных (г, д, е) микросфер и их распределения (в–е) в полимерной матрице при $\times 500$ и $\times 2500$ кратном увеличении.

Практически не изменяющееся по сравнению со свежеприготовленной значение структурной вязкости (рис. 2) у композиции (образец 16) через 4 месяца хранения при стандартных условиях свидетельствует о стабильности пластичной массы, изготовленной согласно рецептуре, приведенной в табл. 3.

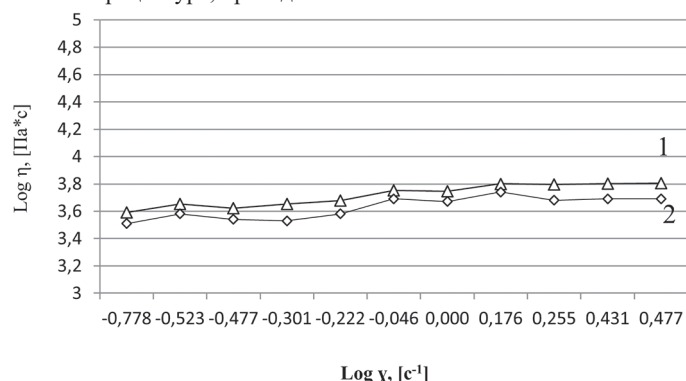


Рис. 2. Зависимость вязкости пластизола на основе ПВС 4-88 с полимерными микросферами (образец 16) от скорости сдвига: 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция через 4 месяца хранения при стандартных условиях.

Таким образом, в работе предложен состав базовой композиции на основе пластизола поливинилового спирта и полимерных микросфер для создания пластичной массы типа «воздушный пластилин» с требуемым комплексом свойств.

Показано, что комплекс свойств разработанной пластичной массы, ее стабильность в течение всего срока испытаний (4 месяца), достигаются за счет использования в качестве основного полимера низкомолекулярного тонкодисперсного, частично гидролизованного поливинилового спирта, пластифицированного глицерином и водой, сшитого тетраборатом натрия, наполненного расширенными полимерными микросферами.

Дальнейшая работа будет направлена на увеличение жизнеспособности пластичной массы и разработку рекомендаций по комплектованию набора «Сделай сам» для самостоятельного создания воздушного пластилина в домашних условиях.

Литература

1. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры/А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. С. 40–41.
2. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н. Ушаков. – М.: Из-во АН СССР, 1960. 553 с.
3. Папков С.П., Студнеобразное состояние полимеров. / С.П. Папков. – М.: Химия, 1974. 252 с.
4. Коллоидная химия: учебник и практикум для СПО / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. – М.: Юрайт, 2016. 287 с. – Серия: Профессиональное образование.
5. Моргачева, А.А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2-гидроксиэтилкрахмала. М.: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2018 г. С.13.
6. Гусев, И.В. Разработка высокоструктурированных гидрогелевых депо-материалов для направленной доставки лекарственных препаратов. М.: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2018. С. 15–17.
7. Энциклопедия полимеров. /гл. ред. В.А. Каргин – М.: Советская энциклопедия. 1972, т. 4. С. 541–544.
8. 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>.
9. ГОСТ 25779 – 90 «Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля». Введен в действие 01.01.1992.
10. Инотек. Группа компаний: официальный сайт – Москва 2022. URL: <https://inotek.net/steklyannaya-polaya-mikrosfera/> Дата обращения: 01.07.2023 г.
11. ООО ЛЕГА: официальный сайт. – Москва 2022. URL: <https://lega-nn.ru/products/expancel/> Дата обращения: 02.07.2023 г.
12. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учебник для вузов: в 2 ч. / ред. Г.П. Андрианова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – Ч. 1: Физико-химические основы и общие принципы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учебник для вузов. – 1990. С. 93–95.