

УДК 544.7

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКРАШЕННЫХ СТАБИЛЬНЫХ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ПЕН

Бабаян А.Л., Куликов М.В., Куликова Т.А.

ФГКВОУ ВО «Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков имени Героя Советского Союза А.К. Серова», Краснодар, e-mail: amb_2004@mail.ru

Объектом исследования являются окрашенные полимерные гели и пены на основе поливинилового спирта (ПВС). Цель работы – оценка физико-эксплуатационных свойств окрашенных пен на основе поливинилового спирта и метабората натрия. В данной работе при оценке эксплуатационных свойств вспененных материалов были разработаны и использованы: методика получения окрашенного геля на основе водных растворов поливинилового спирта и метабората натрия; методика получения окрашенной гелеобразной пены на основе растворов ПВС и метабората натрия; методика оценки адгезионных и прочностных свойств гелеобразных пен. В результате исследования впервые были получены образцы окрашенных пен четырех цветов: красного, синего, желтого и зеленого, обладающие удовлетворительными физическими свойствами. Как показывают результаты проведенных исследований, полученные гели обладают достаточным временем гелеобразования и, следовательно, могут быть переведены в пены. При увеличении количества красителя в получаемых гелях величина коэффициента Kg^* также увеличивается, что соответствует усилению интенсивности окраски геля. Для окрашенных композиций, содержащих 7,5% ПВС, значения Kg^* выше, чем для гелей с содержанием ПВС 5%. Анализ эксплуатационных свойств показывает, что с увеличением времени упругость пены возрастала. Причем максимальный рост упругости наблюдался в период от 4 до 8 ч с момента получения пены. При проведении экспериментов по определению адгезии в начальный период (свежеприготовленная пена) с подъемом индентора наблюдался отрыв пены от поверхности индентора для всех материалов (металл, окрашенная и неокрашенная поверхности).

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полимерные гели, окрашенные гелеобразные пены

RESEARCH IN THE DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR OBTAINING STABLE GEL-SHAPED FOAMS

Babayan A.L., Kulikov M.V., Kulikova T.A.

Krasnodar Air Force Institute for Pilots named after Hero of the Soviet Union A.K. Serov, Krasnodar, e-mail: amb_2004@mail.ru

The object of the research is painted polymer gels and foams based on polyvinyl alcohol. The goal of the research is to evaluate physical and operational properties of painted foams based on polyvinyl alcohol and sodium metaborate. In the process of doing the research to evaluate operational properties of foam components, the following techniques were developed and used: the technique for obtaining the painted gel-shaped foam based on polyvinyl alcohol aqueous solutions and sodium metaborate; the technique for obtaining the painted gel-shaped foam based on polyvinyl alcohol solutions and sodium metaborate; the technique for evaluating adhesive and strength properties of gel-shaped foams. The research, for the first time, has produced the samples of four-coloured foams: red, blue, yellow, and green ones with satisfactory physical properties. Results of studies indicate that the gels obtained have a sufficient jellification time and, therefore, can be transferred to foams. As the quantity of dyes increases, Kg coefficient also increases which intensifies gel colour. Kg coefficient is higher for the painted compositions containing 7.5% of polyvinyl alcohol than for gels containing 5% of polyvinyl alcohol. Analysis of operational properties shows that with increased jellification time elasticity of the foam increases. Moreover, maximum increase in elasticity was observed within the period from 4 to 8 hours since the foam was obtained. When conducting experiments involving the determination of adhesion during the initial period (freshly prepared foam) with the rise of the indenter, the foam was detached from the surface of the indenter for all materials (metal, painted and unpainted surfaces).

Keywords: polyvinyl alcohol, polymer gels, colored gel foams

Одним из значительных достижений полимерной науки явилось создание газонаполненных пластмасс и эластомеров. В этих материалах сочетаются свойственные полимерам достаточная прочность, эластичность, химическая стойкость с относительно малой плотностью, высокими тепло-, электро- и звукоизоляционными характеристиками, являющимися основными элементами морфологической структуры газонаполненных материалов.

Некоторые гелеобразующие растворы полимеров (например, поливинилового спирта) обладают хорошими пенообразующими свойствами [1]. Это открывает широкие перспективы получения на их основе пен повышенной устойчивости при условии быстрого перевода пены в состояние геля после пеногенерирования, а также использования специальных способов и приборов для осуществления пеногенерации [2].

Цель исследования: разработка оптимального рецептурного состава окрашенной гелеобразующей композиции, обладающей стабильностью и временем гелеобразования, достаточным для перевода геля в пену, а также исследования процессов гелеобразования окрашенных композиций на основе водных растворов поливинилового спирта (ПВС).

Материалы и методы исследования

В качестве водорастворимого полимера использован поливиниловый спирт (ПВС), а инициатора гелеобразования – метабора натрия (МБН). Выбор ПВС обусловлен склонностью его водных растворов к гелеобразованию, физиологической безвредностью, что выгодно его отличает от олигомерных композиций.

Для получения окрашенных гелей и пен были выбраны четыре стандартных пищевых красителя, относящиеся к группе азосоединений, допущенных к применению в странах ЕС, и разрешенные в Российской Федерации для использования в качестве пищевых добавок [3].

В данной работе при оценке эксплуатационных свойств вспененных материалов были разработаны либо использовались уже известные методики исследований.

Методика получения окрашенного геля на основе водных растворов поливинилового спирта и метабора натрия. При использовании данной методики был приготовлен водный раствор ПВС с концентрацией, равной 7,5 %. Навеску порошка ПВС при постоянном перемешивании малыми порциями засыпали в емкость с необходимым количеством воды при температуре 18–20 °С. Полученную суспензию помещали в водяной термостат, нагревали до температуры 80–85 °С и перемешивали в течение 30 минут до полного растворения полимера в воде.

Полученный раствор после остывания до комнатной температуры использовали для получения геля. Время гелеобразования определяли до момента полной остановки лопасти магнитной мешалки, помещенной в гелеобразующую композицию.

Для приготовления композиций использовали красители четырех цветов: желтый (Е 102, 0,125–1 %), красный (Е 124, 0,125–1 %), голубой (Е 132, 0,125–1 %), зеленый (Е 102+Е 132, 0,125–1 %). Готовили их 10 %-ные водные растворы в дистиллированной воде на водяной бане при температуре 40 °С. Приготовленные таким образом растворы красителей применяли для получения окрашенных образцов гелей и пен.

Для получения пены при проведении экспериментальных исследований использовали методику получения диспергационным (механическим) путем, т.е. пропусканием газа через пористую среду в водный раствор поливинилового спирта [4].

Методика оценки адгезионных и прочностных свойств гелеобразных пен позволила производить оценку прочностных и адгезионных свойств гелеобразной пены в лабораторных условиях на основе использования метода тензометрии. Оценка прочности на сжатие основана на определении усилия сопротивления внедренных в пену плоских пластин (инденторов) определенных размеров. В качестве инденторов использовались предварительно очищенные и обезжиренные, окрашенные эмалью ХВ-518 и неокрашенные стальные пластины, а также пластины, изготовленные из дерева (сосна). Оценка адгезии по этой методике основана на определении усилий отрыва плоской пластины от поверхности пены после их контакта. Для практической реализации данной методики был разработан и изготовлен измерительный комплекс, представленный на рис. 1.

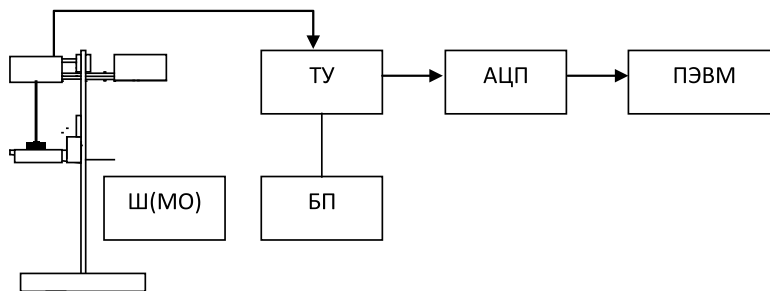


Рис. 1. Структурная схема измерительного комплекса: Ш (МО) – штатив с механическим оборудованием; БП – блок питания тензоусилителя; ТУ – тензоусилитель; АЦП – аналого-цифровой преобразователь

Характеристики полученных окрашенных гелей

Цвет геля	Используемый краситель, концентрация	Состав геля		Время гелеобразования, с
		МБН 0,5 %	ПВС 7,5 %	
Красный	Е 124 (0,125–1 %)	24 в.ч.	76 в.ч.	14
Желтый	Е 102 (0,125–1 %)	20 в.ч.	80 в.ч.	8
Голубой	Е 132 (0,125–1 %)	26 в.ч.	74 в.ч.	10
Зеленый	Е 102 + Е 132 (0,125–1 %)	20 в.ч.	80 в.ч.	22

С помощью данной методики также проводили измерение прочности на разрыв и адгезии пены к материалу индентора во времени. Для осуществления возможности сравнения результатов экспериментов, полученных с использованием инденторов различных размеров, регистрируемые величины прочности на разрыв и адгезии относились к площади поверхности индентора.

Оценка адгезионных свойств и стойкости вспененных материалов при воздействии вибраций осуществлялась определением способности пены удерживаться на поверхности различных материалов (металл, дерево, окрашенная поверхность и др.) без разрушения при воздействии вибраций заданной частоты и ускорения и различных углах наклона поверхности. Для практической реализации данной методики использован стандартный вибрационный электродинамический стенд ВЭДС-10А [5]. Разработана и изготовлена ячейка для испытания на вибростойкость образцов гелеобразной пены, состоящая из устройства, позволяющего закреплять на рабочей части электродинамического вибратора пластины из различного материала с нанесенной на их поверхности пеной.

Результаты исследования и их обсуждение

Как показывают результаты проведенных исследований, полученные гели обладают достаточным временем гелеобразования и, следовательно, могут быть переведены в пены.

Получали пену, исходя из оптимальных условий: концентрация (расход) поливинилового спирта – 7,5 % (600 мл/мин), концентрация (расход) метабората натрия – 0,5 % (500 мл/мин), давление – 2–2,2 атм. Получены образцы вспененных материалов на основе разработанной рецептуры с кратностью 10...12. Высота столба пены уменьшилась через 3 суток на 15–20 %. Данные пены отличаются стабильностью и могут использоваться в качестве основы для разработки

окрашенных водно-полимерных пенных материалов.

Были получены образцы гелей красного, желтого, зеленого и голубого цветов. Характеристики гелей приведены в таблице.

После получения гелеобразных окрашенных пен была сделана попытка количественного определения интенсивности их окраски с помощью измерения кажущегося коэффициента отражения K_p для каждого красителя в интервале изменения его концентрации в рецептуре от 0 до 1 %. Эксперименты проводились для двух типов композиций с содержанием поливинилового спирта в количестве 5 % и 7,5 %. Количество гелеобразующего агента составляло 6 мл. Результаты экспериментальных исследований представлены на графике (рис. 2).

Анализ приведенных результатов показывает, что во всех опытах при увеличении концентрации красителя значение K_p уменьшается, при этом характер данного уменьшения подобен для гелеобразных пен всех типов и четырех цветов.

Так, для пен, окрашенных в красный цвет, видно, что характер уменьшения K_p для систем с 7,5 и 5 % поливинилового спирта подобен, однако кривая, соответствующая пене с 5 % поливинилового спирта, располагается несколько выше кривой для пены с 7,5 % поливинилового спирта. Величина уменьшения K_p для окрашенной пены с 5 % поливинилового спирта составляет 25 %, а для пены с 7,5 % поливинилового спирта – 30 %.

Подобная зависимость изменения кажущегося коэффициента отражения при увеличении концентрации красителя наблюдается и для пен, окрашенных в зеленый цвет. При этом уменьшение K_p для пен с 7,5 % и 5 % составляет примерно 35 %.

Анализ изменения графических зависимостей изменения K_p от количества красителя для пен, окрашенных в синий цвет, показал, что кажущийся коэффициент отражения уменьшается с увеличением количества красителя и его значения для обеих концентраций поливинилового спирта

почти совпадают, при этом с увеличением концентрации красителя от 0,125 до 1 % K_{Π} уменьшается на 20 %.

Аналогичное совпадение наблюдается и для пен, окрашенных в желтый цвет. Однако в указанном диапазоне увеличения концентрации красителя K_{Π} уменьшается на 35 %.

Наблюдаемое уменьшение K_{Π} всех исследованных пен с увеличением концентрации красителей в диапазоне от 0,125 до 1 % полностью соответствует представлению о том, что с увеличением интенсивности окраски системы кажущегося коэффициента отражения ее поверхность уменьшается.

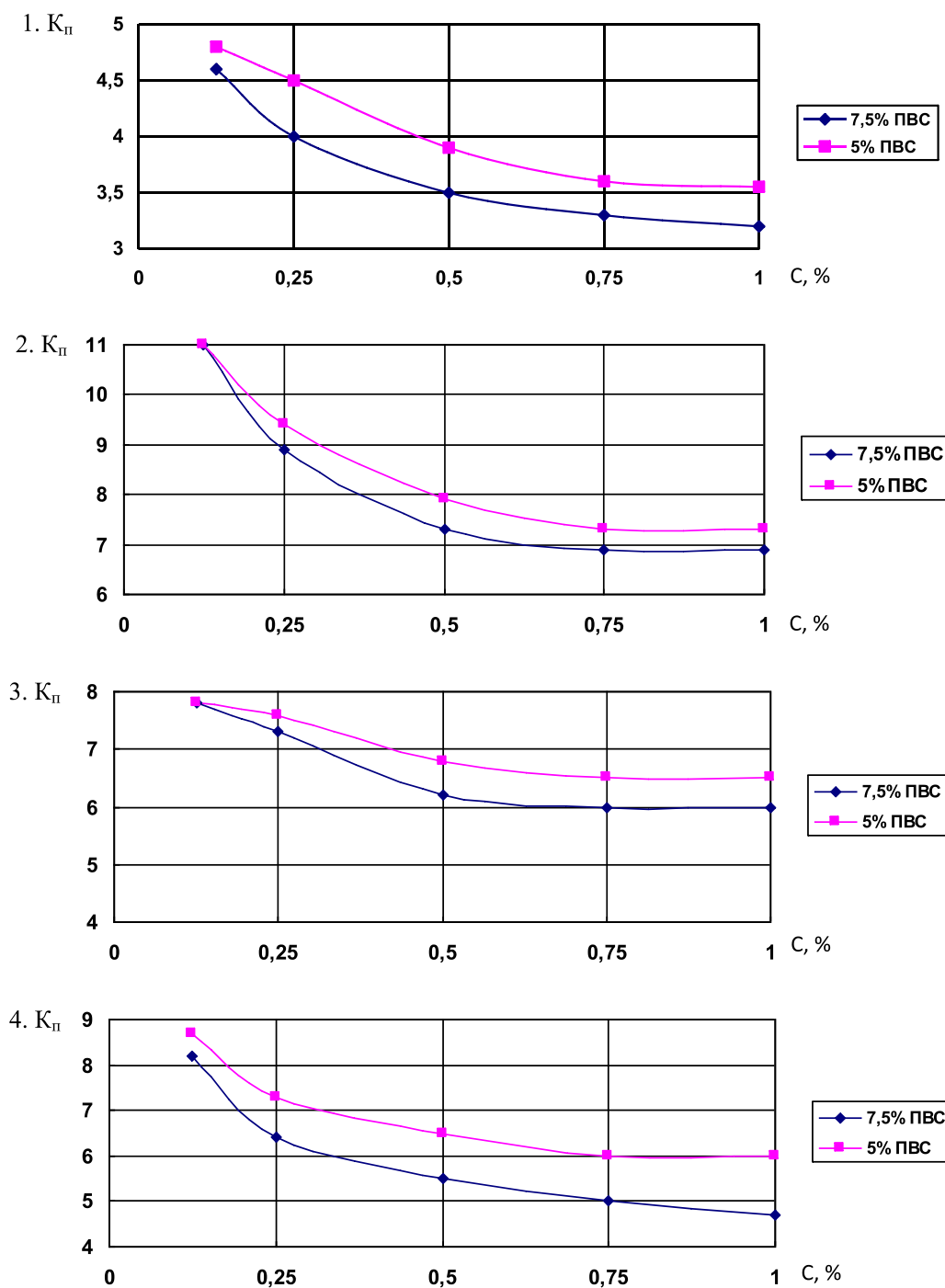


Рис. 2. Зависимость изменения кажущегося коэффициента отражения от концентрации красителей и ПВС (1 – красный; 2 – желтый; 3 – синий; 4 – зеленый)

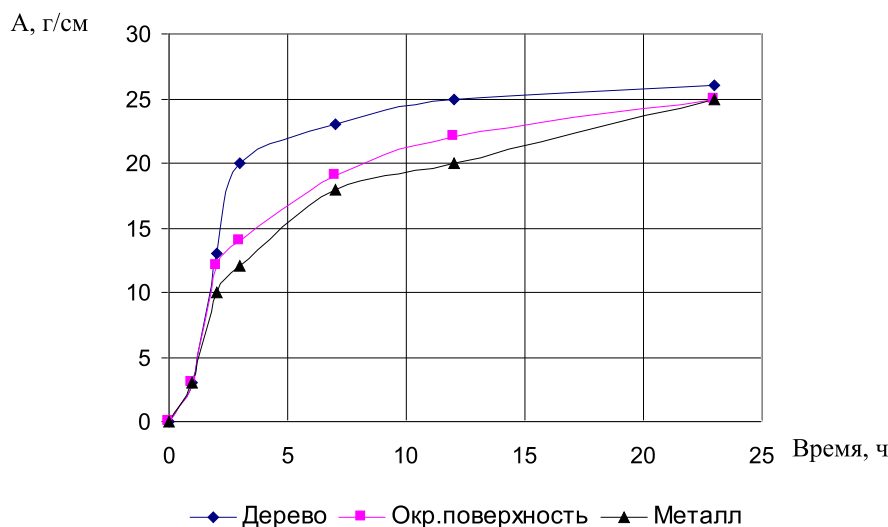


Рис. 3. Изменение адгезии при растяжении во времени для гелеобразной окрашенной пены

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что: во-первых, получение гелеобразных пен различных цветов на основе окрашенной пищевыми азокрасителями, принципиально возможно; во-вторых, возможна количественная оценка интенсивности окраски получаемых пен с помощью определения кажущегося коэффициента отражения K_n ; в-третьих, можно получать цветные пены, оттенки которых соответствуют заданным.

Данные пены отличаются стабильностью и могут использоваться в качестве основы для разработки адаптивно-окрашенных водно-полимерных пенных материалов.

Исследование механических свойств пенных покрытий. Эксперимент состоял из двух этапов. На первом этапе проводилось измерение начальной прочности на сжатие, а также изменение упругих свойств во времени.

Анализ приведенных результатов показывает, что с увеличением времени упругость пены возрастала. Причем максимальный рост упругости наблюдался в период от 4 до 8 ч с момента получения пены. Данный факт, по нашему мнению, объясняется формированием в результате высыхания на поверхности пены жесткой пленки ПВС, для деформации которой требуется большее усилие при внедрении индентора в пену.

Факт увеличения упругости пен в начальный период, вероятно, связан с тем, что непосредственно после получения пен процесс гелеобразования не заканчивается, т.е. продолжается процесс образования водород-

ных связей между гелеобразователем и гелеобразующим агентом, что, соответственно, приводит к увеличению упругости пен.

На следующем этапе определялась адгезия пен к металлическим, окрашенным и неокрашенным поверхностям. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

При проведении экспериментов по определению адгезии в начальный период (свежеприготовленная пена) с подъемом индентора наблюдался отрыв пены от поверхности индентора для всех материалов (металл, окрашенная и неокрашенная поверхности).

В дальнейшем (через 30 мин и более) с подъемом индентора свежеприготовленные пены прочно удерживались на его поверхности, и с увеличением расстояния между индентором и пеной происходило разрушение пены. После этого на инденторе оставались фрагменты пены, прочно удерживающиеся за счет адгезии. В данном случае величина адгезии пены превышала прочность пены.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что характер зависимости величины адгезии и прочности от времени для различных поверхностей подложки имеют общий характер. В течение первых 30 минут после получения пены происходит возрастание величины адгезии.

Как было сказано выше, с течением времени адгезия начинала превышать прочность пены, величина которой быстро увеличилась в интервале от 1 до 6 ч с 4 г/см² до 17 г/см², и далее монотонно возрастала. Данный факт можно объяснить, как и в слу-

чае результатов измерения упругости формированием при высыхании на поверхности пены жесткой пленки ПВС. Причем для окрашенных и металлических поверхностей величины адгезии и прочности практически идентичны, а для деревянной поверхности выше. Это, по-видимому, объясняется высокой пористостью материала.

Выводы

В целом в работе была показана перспективность использования пищевых красителей класса диазосоединений для получения пеноматериалов различных цветов и оттенков. Полученные результаты показывают, что гелеобразные пены из предлагаемых рецептур обладают достаточными неплохими механическими и адгезионными характеристиками.

Список литературы / References

1. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. [Электронный ресурс]. URL: <http://base.garant.ru/4178234/> (дата обращения: 22.01.2019).

2. Корольченко Д.А., Шароварников А.Ф. Физические параметры пены высокой кратности, используемой при тушении пожаров в закрытых помещениях // Вестник МГСУ. 2015. № 2. С. 85–92.

Korolchenko D.A., Sharovarnikov A.F. Physical Parameters of High Expansion Foam Used for Fire Suppression in the Enclosed Space // Vestnik MGSU. 2015. № 2. P. 85–92 (in Russian).

3. Асулян Л.Д., Алферов В.А., Долгая Д.В., Горячева А.А., Прокопенко Д.В. Свойства поливинилового спирта, модифицированного N-винилпирролидоном, растворов, пленок и биорецепторных элементов на его основе // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. Вып. 2. Ч. 1. С. 231–240.

Asulyan L.D., Alferov V.A., Dolgaya D.V., Goryacheva A.A., Prokopenko D.V. Properties of polyvinyl alcohol modified by N-vinylpyrrolidone, solutions, films and bioreceptor elements based on it // News of Tula State University Natural Sciences. 2013. Vol. 2. Part 1. P. 231–240 (in Russian).

4. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта, и свойства сформированных пенокриогелей // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 4. С. 495–498.

Manzhai V.N., Fufaeva M.S. Dispersity and stability of foams obtained from poly(vinyl alcohol) solution and the properties of resulting foamed cryogels // Colloid Journal. 2014. T. 76. № 4. P. 455–458.

5. ГОСТ 22261-94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2007. 35 с.