

УДК 666.15

**СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ УДОСКОНАЛЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ  
ПОВЕРХНІ СКЛЯНОЇ ТАРИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ****Фалько Тетяна Валентинівна,**

аспірантка;

**Саввова Оксана Вікторівна,**

доктор технічних наук, професорка, професорка;

**Воронов Геннадій Костянтинівич,**

кандидат технічних наук, доцент, доцент;

**Годійчук Валерій Миколайович**

магістрант

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова

[tetyana.falko@kname.edu.ua](mailto:tetyana.falko@kname.edu.ua)

Проблема підвищення експлуатаційних властивостей промислових скляної має важливе значення зважаючи на зменшення її ваги та розширення областей застосування у зв'язку з переходом на менш вартісні склади утому числі з використанням альтернативної сировини. Відомо, що поліпшення термомеханічних властивостей та хімічної стійкості скла досягається шляхом зміни складу та структури його поверхневого шару [1]. Для цього застосовується загартування скла в різних середовищах, іонний обмін та його різновиди, нанесення різного роду захисних покриттів, термохімічна обробка газоподібними реагентами та інші методи [2, 3]. У результаті іонного обміну залишкові напруги стискання на поверхні скла можуть бути викликані шляхом обміну менших іонів лужного металу в склі на більші іони з розплаву солей за температур, нижчих ніж температура склування  $t_g$ , за допомогою «ефекту наповнення», що приводить до зміцнення скла без втрати світлопроникності. Прикладом є зміцнене обміном  $Na^+/K^+$  вапняно-натрієве силікатне скло, натрієво-алюмосилікатне скло та натрієво-боросилікатне скло [3].

Такі технології поряд з перевагами має серйозні недоліки: необхідність нанесення на поверхню скла різного роду реагентів, виготовлення обладнання для дозування та подання реагентів на виробі, погіршення санітарно-гігієнічних умов роботи тощо. Загартування скла можливе за зміни технології виробництва та потребує великих капітальних витрат. Крім того, загартування піддаються тільки виробі простої форми та товщиною понад 2 мм.

Також широко відомий метод зміцнення поверхні скла шляхом знелуговуванням, заснований на використанні відмінностей між ТКЛР збагаченого кремнеземом поверхневого шару скла та ТКЛР решти складових скла. Комерційні тарні стекла, виготовлені з вапняно-натрієвого скла мають значний відсоток іонів натрію у внутрішній структурі. Оскільки натрій є лужним елементом, його вибіркоче видалення з поверхні приводить до вилуговування та підвищення хімічної стійкості. У силікатному склі

ззелуговані поверхні є «багатими кремнеземом», оскільки можна вважати, що вибіркоче видалення іонів лужних металів залишає після себе поверхню, що складається в основному з кремнезему. Точніше, ззелуговування зазвичай передбачає не пряме видалення луку зі скла, а скоріш його заміну протонами  $H^+$  або іонами гідроксонію  $H_3O^+$  у структурі скла за допомогою іонного обміну.

Ззелуговування поверхневого шару і, як наслідок, зниження його ТКЛР досягається обробкою скла за високих температур у атмосфері кислих газів ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ), в розчинах мінеральних кислот, в розплавах сірковмісних солей ( $K_2S_2O_7$ ,  $NaHSO_4$ ,  $KHSO_4$ ). З цією ж метою можуть бути використані газоподібний  $HC1$ , розчини дисульфату натрію, фторвмісні реагенти, що легко розкладаються, плазмова обробка [2]. Наприклад, на скляних заводах України для покращення властивостей поверхні скляної тари використовується обробка внутрішньої поверхні тари таблетованим (твердим) сульфатом амонію та газоподібним 1,1-дифторетаном. Сутність обох методів полягає у вилуговуванні поверхні скла кислими газами, в результаті чого модифікований поверхневий шар має підвищену в десятки разів хімічну стійкість, також суттєво зростає механічна міцність, термостійкість й мікротвердість скла.

На ТОВ «Малинівський скляний завод» з метою можливості застосування тарного скла для склотари медичного призначення, яка виробляється на основі вартісних бороалюмосилікатних стекел було оптимізовано склад скла та модифіковано його внутрішню поверхню для підвищення хімічної стійкості.

Встановлено, що за зміни співвідношення оксидів у склі в межах нормативної документації ДСТУ 21-003-2001 ( $SiO_2 = 72,3-73,2$ ;  $Na_2O + K_2O = 12,2-13,7$  мас. %), фактичні значення хімічної стійкості за  $98\text{ }^\circ\text{C}$  змінюються від  $0,47$  до  $0,22\text{ см}^3$  розчину  $0,01$  моль/ $\text{дм}^3$  хлоридної кислоти, а за  $121\text{ }^\circ\text{C}$  – від  $0,68$  до  $0,49\text{ см}^3$  розчину  $0,02$  моль/ $\text{дм}^3$  хлоридної кислоти, що відповідає III гідролітичному класу для тарного скла (ДСТУ 10134.1:2018). Для оцінки хімічної стійкості скла використовувався метод визначення, котрий полягає у впливі на подрібнене скло дистильованої води за температури  $98\text{ }^\circ\text{C}$  та  $121\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для забезпечення високої хімічної стійкості готової продукції з тарного скла модифікацію внутрішньої поверхні проводять сумішшю 1,1-дифторетану (фреон 152a) з повітрям з рекомендованою концентрацією газу 5–17 %. Для модифікації використовується саме продукт горіння –  $HF$ , що взаємодіє з оксидом силіцію (IV):



Залежно від застосовуваної концентрації отримують різні значення хімічної та гідролітичної стійкості внутрішньої поверхні виробів із модифікованим внутрішнім шаром. Для лікєро-горілчаної промисловості достатньо – 5 % газу, для тари медичного призначення необхідні більш високі концентрації – 17–25 %.

Для оцінки результатів модифікації внутрішньої поверхні склотари використовувався метод контролю водостійкості внутрішньої поверхні за  $98\text{ }^\circ\text{C}$  (ДСТУ 13905:2018) для тари об'ємом 250 мл та було встановлено що

водостійкість внутрішньої поверхні становить  $0,05 \text{ см}^3$  розчину  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  хлоридної кислоти. В той час, коли той самий показник в аналогічній тарі без обробки становить  $0,43\text{--}0,47 \text{ см}^3$  розчину  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  хлоридної кислоти (стандарт – не більше  $0,45 \text{ см}^3$ ). Крім того була оцінена можливість використання склотари з обробленою внутрішньою поверхнею 1,1-діфторетаном для медичного призначення.

Для контролю використовувалися показники хімічної стійкості внутрішньої поверхні пляшок за  $121 \text{ }^\circ\text{C}$  згідно ГОСТ 10782-85. Зміна рН води після 30 хв у автоклаві становить 0,4. В тих самих умовах у пляшках без модифікованої внутрішньої поверхні – 3,7 (нормативне значення – не більше 0,8). Зміна рН 0,9 % розчину натрію хлориду після 60 хв у автоклаві становить 0,45; без модифікації – 1,9 (не більше 1,7). Також оцінювався показник гідролітичної стійкості поверхні згідно ДФУ 2.0. Отримано значення за цим показником  $0,07 \text{ см}^3$  розчину  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  хлоридної кислоти; без модифікації –  $1,5 \text{ см}^3$  розчину  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  хлоридної кислоти (нормативне значення – не більше  $0,30 \text{ см}^3$ ).

Отже, зміна хімічного складу скла в межах нормативної документації дозволяє підвищити хімічну стійкість скла для покращення його експлуатаційних властивостей та розширити коло його використання. Застосування модифікації внутрішньої поверхні тарного скла сумішшю повітря та 1,1-діфторетану дозволяє підвищити хімічну стійкість готової продукції з тарного скла та рекомендувати технологію знезугування для подальших досліджень при розробці зміцнених тарних стекел медичного призначення без суттєвого підвищення її вартості.

### Список використаних джерел

1. Karlsson S., Jonson B., Stålhandske C. The technology of chemical glass strengthening – a review. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol.* 2010. Part A, Vol. 51, № 2. P. 41–54.
2. Carturan G., Khandelwal N., Tognana L., Sglavo V.M. Strengthening of soda-lime-silica glass by surface treatment with sol-gel silica. *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. Vol. 353(16-17). P. 1540–1545.
3. Talimian A., M Sglavo V. Ion-exchange strengthening of borosilicate glass: Influence of salt impurities and treatment temperature. *J. of Non-Crystalline Solids.* 2016. Vol. 456. P. 12–21.
4. Li Z., Liu J., Yuan Y., Li E., Wang F. Effects of surface fluoride-functionalizing of glass fiber on the properties of PTFE/glass fiber microwave composites. *RSC Adv.* 2017. №7. P. 22810–22817.
5. Жеплинський Т.Б., Ілючок І.О., Вахула Я.І. Шляхи підвищення хімічної стійкості знебарвленої скляної тари. *Chemistry Technology and Application of Substances.* 2020. Vol. 3, №. 2. P.28–32.