

УДК 666.112.7

Магистрант Д.Н. Хвесеня

Науч. рук. доц. к.т.н. И.М. Терещенко  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФЛАКОНОВ ИЗ СТЕКЛОТРУБКИ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

В настоящее время эксплуатационные свойства стеклоизделий улучшают различными способами: закалкой в воздушной и жидких средах, нанесением различного рода защитных покрытий, ионным обменом, травлением, выщелачиванием газовыми реагентами и другими. В некоторых случаях совмещают несколько способов. Одним из самых простых методов улучшения свойств поверхности стекла, по нашему мнению, является термохимическая обработка стеклоизделий газовыми реагентами на стадии формования или отжига.

Среди различных способов улучшения эксплуатационных свойств стеклоизделий особое значение имеет метод термохимической обработки поверхности стекла газовыми реагентами. Он дает возможность в несколько раз повысить химическую стойкость поверхности стекла и на 15–20 % увеличить механическую прочность.

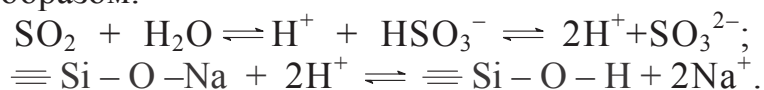
Существует большое число работ [1–6], в которых предлагается использовать для термохимической обработки стеклянной тары реагенты различного назначения и состава. Реагенты можно условно разделить на две большие группы.

К первой группе относятся вещества, действие которых основано на связывании ионов натрия на поверхности стекла в виде солей. Налет солей непосредственно после обработки необходимо удалять путем промывания тары в воде, так как он является гидрофильным и ухудшает качество изделий в процессе хранения. Эту группу реагентов составляют оксиды серы, азота, галогенводороды, их смеси и продукты пиролиза галоген- и серосодержащих углеводородов [1,2], а также ряд солей.

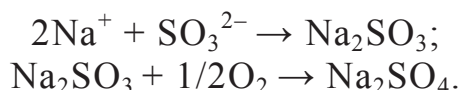
Во вторую группу реагентов входят вещества, которые при взаимодействии со стеклом блокируют поверхностные ионообменные центры, повышая тем самым его химическую устойчивость. В этой группе реагентов следует отметить пары аммиака и продукты термических превращений углеводородов [3,4], а также некоторые кремнийорганические соединения и вещества, при пиролизе которых образуются оксидно-металлические покрытия [5, 6].

Механизм химического взаимодействия стекла с газами представлен Шараговым В.А. [7] следующим образом:

– на первой стадии выщелачивания стекла влажным сернистым газом происходит ионный обмен  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ , который можно представить таким образом:



– затем образуется сульфит натрия, легко окисляющийся в сульфат:

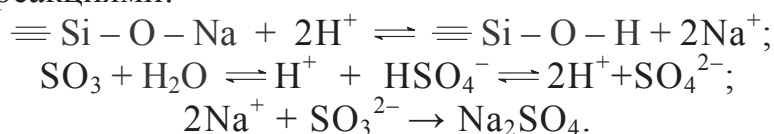


Параллельно проходит процесс конденсации, сопровождающийся уплотнением поверхностного слоя и сокращением разрывов кремнекислородного каркаса на поверхности стекла.

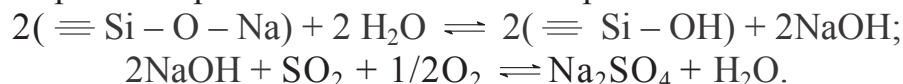
Так как в газовой среде присутствует кислород, то  $\text{SO}_2$  частично превращается в  $\text{SO}_3$  по реакции:



Триоксид серы реагирует со стеклом активнее, чем сернистый газ. Образование  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при взаимодействии стекла с  $\text{SO}_3$  выражается следующими реакциями:

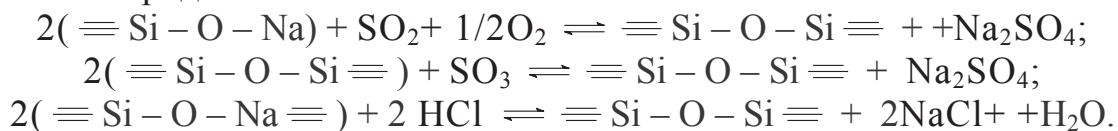


Роль воды на первой стадии взаимодействия стекла с диоксидом серы при температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  сводится к образованию свободной щелочи, которая быстро связывается газовым реагентом:



Аналогично представляется процесс выщелачивания стекла хлоридом водорода.

Уравнения реакций стекла с обезвоженными  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{HCl}$  можно представить так:



Улучшить свойства поверхности стекла возможно также термохимической обработкой фторсодержащими газовыми реагентами (фреонами).

Однако внедрение метода модификации поверхности стеклоизделий газами связано с необходимостью использовать довольно сложное оборудование для точной дозировки реагента и своевременной подачи его внутрь полого изделия. Данные операции практически

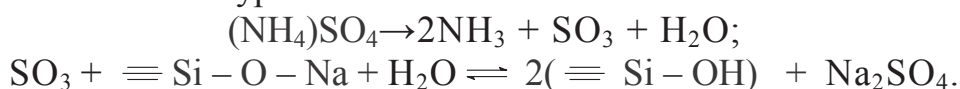
невозможно реализовать на весьма компактных линиях по формованию и отжигу флаконов.

Более простое решение, позволяющее обойтись без дозировки газов, заключается в применении твердых веществ, которые при высокой температуре разлагаются с выделением кислых газов [8].

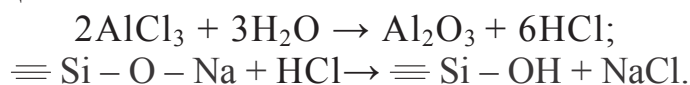
Наилучшие результаты по улучшению химической устойчивости флаконов из медицинского стекла получаются при использовании для обработки железо- и алюмоаммиачных квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Количество соли для обработки одного стеклоизделия зависит в основном от его вместимости и составляет 0,05–5,0 г.

Таким образом, для выщелачивания стеклянной тары можно применять не только газы, но и легкоразлагающиеся твердые соединения или вещества, при сжигании которых образуются кислые газы.

Химизм этого процесса в случае обработки сульфатом аммония может быть описан уравнением:



При использовании хлорида алюминия происходит следующая реакция:



При этом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается на дне изделия и легко смывается.

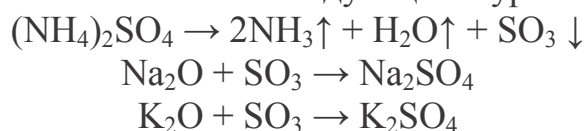
Более простое решение, позволяющее обойтись без дозировки газов, заключается в применении твердых веществ, которые при высокой температуре разлагаются с выделением кислых газов. Однако данный способ имеет и недостатки. Прежде всего это снижение выхода готовой продукции из-за растрескивания обработанной тары. Происходит это в результате того, что процесс пиролиза соединений аммония протекает при значительном поглощении теплоты и гранулы, локализованные в определенном месте на дне стеклоизделия, переохлаждают этот участок стекла и приводят к его разрушению. Вторым недостатком является сложность автоматизации процесса подачи гигроскопических слипающихся гранул внутрь стеклянного изделия.

Указанные недостатки можно устранить, если вместо гранул использовать растворы солей аммония [7]. Попадая внутрь стеклоизделия, жидкость испаряется и быстро перекачивается по дну. В результате локального переохлаждения не происходит.

Были проведены исследования [9] процесса термохимической обработки медицинских флаконов реагентными растворами, состоящими из соли аммония и дистиллированной воды. В результате испы-

таний стеклянной тары, обработанной 5 % реagentными растворами, установлено, что термохимическая обработка дает возможность более чем в 4 раза повысить химическую стойкость стеклянной тары. Обработка раствором сульфата аммония приводит к большему повышению химической стойкости (в 3–7 раз) по сравнению с обработкой раствором хлорида аммония (в 3–4 раза). Раствор бикарбоната аммония почти не изменяет химическую стойкость обработанных флаконов.

Предварительная обработка поверхности сформированного и охлажденного полуфабриката (стеклотрубки) раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , например, в солевой ванне исключает растрескивание флаконов, поскольку после обработки раствором соли влагу можно удалять подсушкой. На поверхностях трубки при этом остается налет соли, который в ходе формования и отжига флакона разлагается, выделяя  $\text{SO}_3$ . Полученный кислый газ реагирует с мигрирующими на поверхности в ходе нагрева (формование, отжиг) слабо связанными в структуре стекла щелочными оксидами ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) Процесс термохимической обработки может быть описан по следующими уравнениям:



В итоге на поверхности стекла получается тонкий налет образовавшихся солей, который легко удаляется, например, при мойке изделий. В результате удаления щелочных ионов с поверхности стекла имеют место следующие эффекты:

– возрастание механической прочности изделий за счет повышения степени полимеризации кремнекислородного каркаса стекла (на 15–20 %);

– рост химической стойкости стекла, поскольку именно в ходе термохимической обработки происходит удаление образовавшихся щелочных металлов с поверхности изделия, щелочные ионы переходят в растворы медикаментов (содержимое флаконов), вызывая их деградацию.

Для предотвращения осыпания соли с поверхности трубки в ее раствор следует ввести клеящую добавку, например, ПВС (поливиниловый спирт).

1. Термохимическая обработка медицинских изделий сульфатом аммония является эффективным и не требующим сложного оборудования способом повышения их водостойчивости.

2. В настоящее время отсутствуют промышленная технология обработки медицинских изделий  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

В ходе экспериментальной работы предложен способ, заключающийся в обработке медицинских изделий растворами солей, способных разлагаться при высоких температурах с выделением, например, кислых газов. Причем технологическую стадию модифицирования поверхности стекла следует вынести за пределы поточной линии формования-отжига изделий. Другими словами, следует подвергать термохимической обработке не сформированное изделие, а полуфабрикат – стеклотрубку, что технически достаточно легко реализуемо на вертикальных автоматах типа FLA–35. Результатом термохимической обработки стеклянных трубок является получение изделий с гарантированной химической устойчивостью соответствующей первому гидrolитическому классу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с.1058916 СССР, МКИ С03С 23/00. Способ повышения химической стойкости стеклянных изделий/ Вас.А. Шарагов, И.Н. Яцишин, А.В. Кирилук, Вик.А. Шарагов. – № 3425233/29–33; заявл. 16.04.82; опубл. 07.12.83, Бюл № 45. – 3 с.
2. А.с.1113367 СССР, МКИ С03С 23/00. Газовый реагент для химической обработки стеклоизделий / И.П. Яцишин, Т.Б. Жеплинский. – № 3747327/29–33; заявл. 04.06.83; опубл. 23.11.85, Бюл № 43. – 3 с.
3. А.с. 1368286 СССР, МКИ С03С 23/00. Способ очистки стеклянных ампул/ М.А. Селецкий, Б.И. Соцков. – № 4250825/29–33; заявл. 17.04.87; опубл. 07.04.89, Бюл № 13. – 3 с.
4. А.с. СССР 1138393, МКИ С 03 С 23/00. Способ термохимической обработки полых стеклоизделий /И.Н. Яцишин, Т.Б. Жеплинский, Я.И. Вахула, Е.С. Кутукова, А.С. Рябов, Р.Ё. АгаФонова, Н.Н. Ажимов. – № 4446975/23–33; заявл. 25.04.88; опубл. 05.05.90, Бюл № 11. – 2 с.
5. Воронов, М.Г. Модифицирование поверхности стекла карбофункциональными органоилтриацетосиланами / М.Г. Воронов // Ж. прикладной химии. – 1981. – Т. 54. – № 6. – С. 1392–1394.
6. Воробьева, О.В. Механизм образования окисных пленок на стекле / О.В. Воробьева // Стекло и керамика. – 1979. – № 10. – С. 10–11.
7. Шарагов, В.А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами / В.А. Шарагов. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 130 с.
8. Жуковская, О.В., Канчиев, З.И., Петровский, Г.Т. и др. // Ж. прикл. Химии. 1980. Т. 53, № 5. С. 97–984.
9. А.с. СССР 1564132, МКИ С 03 С 23/00. Способ термохимической обработки полых стеклоизделий /И.Н. Яцишин, Т.В. Жеплинский Т.Б., Я.И. Вахула, Е.С. Кутукова, А.С. Рябов, Р.Ё. АгаФонова, Н.Н. Ажимов. – № 4446975/23–33; заявл. 25.04.88; опубл. 05.05.90, Бюл № 11. – 2 с.