

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук,
И.М.Терещенко, доц., канд. техн. наук,
А.П. Кравчук, мл. науч. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОРАЗМЕРНОЙ МЕДИЦИНСКОЙ СТЕКЛОТАРЫ

Производство высококачественной стеклянной медицинской тары в настоящее время является приоритетом наиболее развитых стран ЕС (Германия, Франция, Великобритания, Италия, Бельгия и Швейцария). Медицинская стеклянная тара, выпускаемая в странах Восточной Европы и СНГ, по своему качеству не соответствует требованиям предприятий по производству медицинских препаратов. Республика Беларусь не имеет собственного производства медицинской стеклотары и ее потребности в данном виде продукции удовлетворяется частично за счет экспорта и частью за счет производства ампул, организованного ЗАО СП «Еврохрусталь», размещенного на площадях ПРУП «Борисовский хрустальный завод». Однако в обоих случаях исходный материал для выпуска ампул и небольших флаконов – стеклотрубка импортируется из России и Украины, причем ее качество не соответствует международным стандартам, а регулярность поставок постоянно вызывает нарекания и риск остановки белорусских заводов медицинских препаратов, в том числе крупного концерна «Белбиофарм».

В странах СНГ лучшей по качеству считается стеклотрубка Полтавского завода «Украина», изготовляемой из нейтрального боросиликатного стекла марки УСП-1. Однако ее сравнение с трубкой фирмы «Шотт» (Германия) показывает, что как украинская, так и российская продукция имеют более низкие показатели по химической устойчивости, а также большие отклонения (допуски) по размерам. В связи с этими обстоятельствами при производстве медикаментов на отечественных предприятиях значительная часть (10–25 %) готовых упаковок подлежат выбраковке.

В соответствии с Программой развития стекольной промышленности Республики Беларусь на 2006–2011 гг. предусмотрена организация производства медицинского стекла, причем ставится задача полностью удовлетворить потребности предприятий Республики Беларусь по производству медицинских препаратов в качественной медицинской

таре международного уровня, в частности, в мелкоразмерных изделиях (мелкие флаконы и ампулы). Базовым предприятием для создания специализированного производства медицинской стеклотары европейского уровня качества выбрано ПРУП «Борисовский хрустальный завод». Технология производства, оборудование, а также состав медицинского стекла предложены итальянскими фирмами, выигравшими тендер. Анализ зарубежного состава медицинского стекла показывает, что содержание B_2O_3 в нем превышает 10,5 мас. %, а суммарное содержание оксидов щелочных металлов $\Sigma(Na_2O+K_2O) = 8,5$ мас. %. Эти данные показывают, что состав стекла итальянских фирм не является оптимальным и может быть подвергнут корректировке.

Накопленный к нынешнему моменту научно-производственный опыт, а также исследования в области синтеза химически устойчивых стекол, проводимые на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ, позволили предложить следующие решения по технологическим аспектам производства медицинской стеклянной тары в условиях Республики Беларусь.

Для получения мелкоразмерной стеклотары различными производителями применяются боросиликатные, так называемые «нейтральные» стекла, в которых содержание B_2O_3 варьируется в широких пределах от 8 до 12 мас. %. Именно в системе $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (где $R_2O - Na_2O$ и K_2O ; $RO - CaO$ и BaO) получены составы стекол с реакцией в водной и кислой средах, близкой к нейтральной, что обусловлено минимальным количеством компонентов, переходящих в растворы. Водо-, кислото- и щелочеустойчивость подобных стекол соответствует 1-му классу [1]. Но с другой стороны варка боросиликатных стекол связана с большими трудностями, главная из которых – улетучивание соединений бора из шихты и с поверхности стекломассы в виде щелочных боратов (15 мас. % и более), что в итоге повышает количество бракованных изделий и осложняет экологическую обстановку [2].

Изучение химической устойчивости наиболее известных промышленных составов НС, ХТ, ХТ-1, УСП-1, Schott, Fiolax и других показало, что не существует однозначной взаимосвязи между содержанием B_2O_3 в стекле и показателями химической устойчивости, напротив, существенное влияние оказывают тип и соотношение оксидов CaO , MgO , BaO , Na_2O , K_2O и Al_2O_3 , входящих в состав стекла.

Основной целью проводимых исследований являлась оптимизация составов нейтральных стекол за счет определения рационального соотношения оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , RO и R_2O , при сохранении уровня водо- и щелочеустойчивости, соответствующего первому классу и поддержания удовлетворительными технологических характеристик

опытных стекол при минимальном содержании V_2O_5 . Также необходимо было минимизировать содержание щелочных компонентов в опытных стеклах, поскольку ионы Na^+ и K^+ , являясь наиболее подвижными элементами структуры силикатных стекол, легко переходят в растворы, ухудшая качество медицинской тары. К тому же, оксиды щелочных элементов способствуют увеличению ТКЛР стекол, что вызывает рост потерь продукции на технологических процессах, сопровождающихся изменением температуры стекол.

Объектом исследования была выбрана система $Na_2O-K_2O-CaO-BaO-V_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$.

Изучение кристаллизационной способности экспериментальных стекол показало, что наибольшая устойчивость к кристаллизации опытных стекол достигалась за счет введения в их составы 5,5–6,5 мас. % Al_2O_3 . Замена V_2O_5 на оксиды щелочных металлов (Na_2O и K_2O) не оказывала влияния на кристаллизационную способность стекол в пределах рассмотренных концентраций.

Увеличение содержания R_2O в экспериментальных стеклах свыше 10 мас. % являлось нецелесообразным, поскольку приводило к существенному увеличению ТКЛР, и, как следствие, к снижению их термостойкости, обуславливающее повышение потерь при термической обработке изделий; во-вторых, отмечалось ухудшение водостойкости опытных стекол вследствие роста миграции щелочных ионов в раствор, приводящее к изменению его состава. Минимально возможное содержание K_2O+Na_2O в изученных сериях стекол составило 6–7 мас.%, а содержание V_2O_5 варьировалось в интервале 6–8 мас.%. Положительное влияние на повышение химической устойчивости и, прежде всего, водостойкости оказала замена Na_2O на оксид BaO (до 4 мас.%). Водостойкость разработанных составов стекол, определенная по ГОСТ 10134, характеризовалась следующими цифрами: 0,217–0,251 мг/л Na_2O , перешедшего в раствор при кипячении.

Для достижения 1-го класса водо- и щелочестойкости при пониженном содержании V_2O_5 в составах предлагаемых стекол дополнительно предусмотрено введение ZnO , ввиду его положительного влияния на химическую устойчивость и кристаллизационную способность стекол, а также Li_2O , обеспечивающего проявление полищелочного эффекта. В результате введения ZnO в состав опытных стекол (до 3 мас.%), происходило снижение количества мигрирующих в раствор ионов на 40 %, что соответственно увеличивало показатели водо- и щелочестойкости, причем оказалось, что положительное влияние оксида цинка выражено тем сильнее, чем меньше содержание V_2O_5 в составе стекла.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены закономерности изменения кристаллизационных и физико-химических свойств стекол на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, модифицированной оксидами Li_2O и ZnO , разработаны оптимизированные составы стекол, включающие, мас. %: SiO_2 71,5–74,0; B_2O_3 6,2–7,6; Al_2O_3 5,5–6,5; R_2O 5,5–9,0; RO 7,2–9,1 с нейтральной реакцией в основных, кислых и щелочных средах, минимальным количеством переходящих в раствор компонентов, отличающиеся удовлетворительными варочными и выработочными характеристиками. Физико-химические свойства медицинских стекол оптимизированных составов приведены в таблице.

Таблица – Показатели свойств медицинских стекол оптимизированных составов

Наименование физико-химических свойств стекла	Показатели свойств
Плотность, кг/м^3	2496–2519
Щелочестойкость, мг/дм^2	39,9–45,9
Водостойкость (количество Na_2O , перешедшего в раствор), мг/л	0,06–0,09
$\text{TKLP}, \alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1} (20-300) \text{ }^\circ\text{C}$	55,9–60,6

Согласно приведенным данным, по своим свойствам медицинские стекла разработанных составов не уступают итальянскому составу медицинского стекла, при этом характеризуются пониженным содержанием оксида B_2O_3 , вводимого весьма дорогостоящей дефицитной борной кислотой, и суммы оксидов щелочных металлов $\Sigma\text{R}_2\text{O}$. Это позволяет рекомендовать разработанные составы для изготовления медицинской тары при организации ее производства на ПРУП «Борисовский хрустальный завод», что обеспечит импортозамещающий эффект и существенное снижение затрат на производство медицинской стеклотары.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Химическая технология стекла и ситаллов / М.В. Артамонова [и др.]; под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
- 2 Варка тугоплавких боросиликатных стекол в электрических печах / В.В. Литюшкин [и др.] // Стекло и керамика. – 1998. – № 2. – С. 6–8.

62310р.

