

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛЯННОЙ ТАРЫ

Василий Шарагов,

*доктор хабилитат, главный научный сотрудник, доцент,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць.*

Галина Курикеру,

*ассистент, докторант,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць.*

Abstract: *The article discusses the importance of using glass containers, its advantages and disadvantages. It also offers classifications of glass containers and analyses their operational properties: mechanical strength, hardness, thermal stability and chemical resistance. Additionally, the article presents ways of increasing the operational properties of glass containers. Some recommendations on the safe use of glass containers are provided.*

Ключевые слова: *стеклянная тара, стеклоизделие, термостойкость, механическая прочность, микротвердость, химическая устойчивость.*

1. Введение

Согласно ГОСТ 17527-2003 [1] „тара” определяется следующим образом: „Тара - является элементом упаковки, представляющий собой изделие для размещения продукции”. В свою очередь понятие „упаковка” так характеризуется: „Упаковка - изделие, которое используется для размещения, защиты, транспортирования, загрузки и разгрузки, доставки и хранения сырья и готовой продукции” [1]. По материалу изготовления тару подразделяют на деревянную, картонную, бумажную, текстильную, металлическую, стеклянную, керамическую, полимерную и комбинированную [2].

Примерно 15% от всех упаковочных материалов приходится на стеклянную тару [3]. Понятие „стекло” подробно характеризуется в нашей статье [4].

Стеклянная тара в зависимости от формы и вместимости подразделяется на флаконы, бутылки, банки и баллоны [2, 5].

В стеклянной таре хранятся следующие продукты [3, 5, 6]:

- Ликёро-водочная продукция.

13. БРЕХОВСКИХ, С. М., КУЛАКОВ, В. М. Критерии и методы оценки конструкционной прочности стекла. В: *Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол*. Москва: ВНИИЭСМ, 1972. С. 36-43.
14. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, С. И. *Механические свойства стекла*: обзорная информация. Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
15. БУТАЕВ, А. М. *Прочность стекла. Ионообменное упрочнение*, Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
16. ПУХ, В. П. *Прочность и разрушение стекла*. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1973. 156 с.

- Прохладительные напитки (газировка, соки, минеральные воды, пиво).
- Молоко и кисломолочные напитки.
- Соусная продукция (соусы, майонезы, кетчупы, горчица и т. д.).
- Кондитерские заготовки (варенье, конфитюры, джемы, сиропы, мёд и т. д.).
- Детское питание (фруктово-овощные пюре, соки).
- Лекарства (микстуры, бальзамы, растворы, капли, капсулы, таблетки, порошки и др. сухие лекарственные формы, разнообразные мази).
- Косметическая продукция (духи, одеколоны, туалетная вода, дезодоранты, кремы, мази, лаки для ногтей).
- Фруктовые заготовки (компоты, консервы в собственном соку и в маринаде и т. п.).
- Овощные заготовки (соления, маринады, лечо, заготовки в масле и в собственном соку), а также заготовки грибов.
- Мясные и рыбные консервы (тушёнка, консервы в масле, в томатном и других соусах).
- Товары бытовой химии, химические реактивы и др.

По конструктивным признакам горла стеклянную тару делят на узкогорлую (флаконы и бутылки) и широкогорлую (банки и баллоны). Узкогорлая тара имеет внутренний диаметр горла до 30 мм, а широкогорлая тара – более 30 мм [7].

Различают четыре группы стёкол для производства стеклянной тары: бесцветное, полубелое, зелёное и коричневое [6].

В промышленно развитых странах выпуск стеклянной тары составляет 55-80 % от общей массы всех видов промышленных стеклоизделий [5]. Последние три десятилетия стеклянная тара испытывает острую конкуренцию со стороны

упаковок из пластмасс, картона и металлов. В Республике Молдова из стекла производится только тара.

Цель настоящих исследований заключалась в исследовании эксплуатационных свойств стеклянной тары, вырабатываемой стекольными заводами Республики Молдова.

2. Главные достоинства и недостатки стеклянной тары

Широкое применение стеклянной тары обеспечивают следующие достоинства [3, 5-8]:

1. Высокие санитарно-гигиенические свойства. Стекло не выделяет токсичных веществ и сохраняет органолептические свойства продуктов (вкус, запах, цвет).
2. Стекло имеет высокую прозрачность, а в случае необходимости окрашивается в любой цвет и даже оттенок, а это позволяет избежать отрицательного воздействия солнечного света на продукты, находящиеся в таре.
3. Высокие эстетические свойства и возможность получения изделий разной формы и вместимости.
4. Высокая стойкость стекла против действия продуктов, имеющих нейтральную или кислую среду.
5. Многократность использования стеклоизделий. В среднем стеклянная тара выдерживает от 30 до 50 оборотов.
6. Легко моется и дезинфицируется.
7. Высокая механическая прочность на сжатие и сопротивление внутреннему гидростатическому давлению (СВГД). Например, бутылки для газированных напитков выдерживают СВГД до 20 атм и более.
8. Высокая стойкость к нагреванию без деформации – до 500⁰С.

9. Возможность переработки дефектной стеклянной тары и стеклоизделий одноразового применения на стекольных заводах. К тому же, стеклоизделия отличаются легкостью идентификации в отходах.
10. Для производства стеклянной тары используются дешевые сырьевые материалы (песок, известняк, горные породы) и отходы разных производств (шлаки, золу и др.).

У стеклянной тары имеются и другие достоинства.

Главные недостатки стеклянной тары [3, 5-8]:

1. Низкая механическая прочность на растяжение и изгиб.
2. Недостаточная твердость, в результате чего возникает потертость поверхности стеклоизделий.
3. Плохая термостойкость – для большинства видов стеклянной тары термостойкость нормируется на уровне 30 - 50⁰С.
4. Слабая стойкость стекла против действия реагентов, имеющих щелочную среду.
5. Большая удельная масса, приходящаяся на единицу вместимости стеклоизделия.

Слабые эксплуатационные свойства приводят к значительным потерям стеклоизделий в технологическом процессе производства, при их хранении, транспортировании, на линиях расфасовки продуктов и в процессе эксплуатации. Потери стеклянной тары, в том числе и с продуктами составляют в среднем 3-5 % [5-7, 9-10].

3. Методика эксперимента

Объектами исследований являлись флаконы и бутылки из обесцвеченного и темно-зеленого стекла вместимостью от 0,05 до 1,5 л и банки из обесцвеченного стекла вместимостью от 0,2 до 1,0 л. Стеклянная тара вырабатывалась на стеклоформирующих машинах секционного типа.

Механические свойства стеклянной тары характеризовались СВГД, сопротивлением усилию сжатия в направлении вертикальной оси корпуса

(СУСНВО), сопротивлением усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса (СУСНПС) и микротвердостью.

Для бутылок и банок СВГД определялось в соответствии с действующими стандартами. Давление равномерно поднималось до тех пор, пока стеклоизделие не разрушалось. Отсчет давления производился по манометру с погрешностью $\pm 0,005$ МПа. Каждое значение СВГД получено, как среднеарифметическое не менее чем из десяти результатов.

Банки испытывались на СУСНВО и на СУСНПС с помощью пресса 3-0,5 У4.2. Погрешность отсчета показателя прочности по шкале пресса не превышала ± 5 Н. Банки помещались между опорными плитами пресса таким образом, чтобы шов находился всегда в одном и том же положении. Количество банок для испытаний в каждой партии составляло не менее 20 штук.

Стойкость поверхности стеклоизделий к повреждениям характеризует микротвердость, которая устанавливалась на микротвердомере ПМТ-3М по общепринятой методике [11]. Перед испытанием новой серии образцов проводилась проверка чувствительности механизма нагружения на кристаллах хлорида натрия. Для стабилизации скорости вдавливания алмазной пирамиды в стекло продолжительность нагружения образца во всех опытах составляла 15 с, а выдержка пирамиды в стекле – 10 с. На каждый образец наносилось 10-20 уколов алмазной пирамидой. Для получения достоверных данных уколы делались равномерно по всей поверхности стекла. Наибольшая возможная относительная ошибка измерения микротвердости составляла ± 4 %.

Сущность метода определения термостойкости бутылок и банок состоит в нагревании изделий в резервуаре с горячей водой и их резком охлаждении в ванне с холодной водой. Температура воды в резервуарах отклонялась от заданного значения не более чем на $\pm 1^{\circ}\text{C}$. В наших экспериментах термостойкость тарных изделий устанавливалась следующим образом. Изделия вставлялись в металлическую кассету, а затем помещались в ванну с горячей водой, в которой выдерживались 15 мин. После этого кассета с изделиями

быстро переставлялась в резервуар с холодной водой. В конце испытания стеклянной тары визуально просматривались и из кассеты удалялись разрушенные и дефектные изделия.

Для следующего испытания температура горячей воды повышалась на 5°C , т. е. перепад температур возрастал. Если после повторного контроля оставались не разрушенные изделия, то эксперимент снова продолжался, причем температура горячей воды вновь повышалась на 5°C . Испытания продолжались до полного разрушения всех изделий в кассете.

Значение максимальной термостойкости рассчитывалось по следующей формуле:

$$\Delta t_{\max} = \frac{\Delta t_1 \cdot n_1 + \Delta t_2 \cdot n_2 + \dots + \Delta t_n \cdot n_n}{n},$$

где Δt_{\max} - максимальная термическая стойкость для партии стеклоизделий, $^{\circ}\text{C}$;

$\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ - перепад температур, который соответствовало выдержало количество изделий n_1, n_2, \dots, n_n , $^{\circ}\text{C}$;

n – количество изделий в кассете до начала испытаний.

Для каждой партии стеклотары для испытаний отбиралось не менее 12 штук стеклоизделий.

Полученные результаты обрабатывались по правилам математической статистики.

Бутылки и флаконы испытывали на водостойчивость по методу выщелачивания внутренней поверхности стеклоизделий в соответствии с действующими стандартами. Методика анализа следующая. Бутылки заполняются дистиллированной водой и кипятятся на водяной бане в течение 1 часа. Образовавшийся экстракт титруется сантиметром раствором HCl в присутствии 2-3 капель метилроута. Одновременно испытывается пять бутылок (или флаконов). Разброс данных от среднего значения водостойчивости составлял не более $\pm 0,003$ мг Na_2O .

4. Эксплуатационные свойства стеклянной тары и их обсуждение

Стабильность эксплуатационных свойств свежесформованной стеклянной тары контролировалась в заводских условиях в течение нескольких лет. Нами выявлен значительный разброс значений механической прочности стеклоизделий. Экспериментальные данные показывают, что максимальное значение СУСНПС банок превышает минимальное значение в 2-3 раза. В таблице представлены некоторые результаты испытания банок на СУСНПС.

Таблица
Механическая прочность банок вместимостью 0,65 л на СУСНПС

Режим выработки	СУСНПС, кН			Прирост $\Delta\sigma_{cp}$, % ($\sigma_{cp3}/\sigma_{cp1}$)
	σ_{min}	σ_{max}	σ_{cp}	
№1 - обычный	1,01	2,40	1,68	-
№2 - обычный	0,92	2,61	1,76	-
№3 - обработка CF_2Cl_2	1,37	2,75	1,96	16,7

Из таблицы видно, что минимальная, максимальная, а также средняя механическая прочность банок на СУСНПС, отобранных для испытания из одной и той же стеклоформующей машины, но в разное время (режимы выработки №1 и №2), между собой отличаются. Следует обратить внимание на такой важный фактор при определении механических свойств стеклянной тары, как номер секции стеклоформующей машины. В наших исследованиях установлено, что средняя прочность банок, выработанных в одно и то же время на разных секциях, не одинакова. Вследствие этого, в каждой серии экспериментов применялись банки, отформованные в одной и той же секции.

Выявлен и другой экспериментальный факт. Значение механической прочности стеклоизделий сложной формы зависит от метода испытаний и вида внутренних напряжений, возникающих при механических нагрузках. Испытание банок на СУСНВО показало, что значение их механической прочности в этом случае в несколько раз больше по сравнению с СУСНПС. Объясняется это

возникновением разных видов напряжений в стекле для этих методов испытаний.

Анализ полученных результатов также выявил, что примерно 10-15 % банок вместимостью 650 см³ и 1000 см³ не соответствуют требованиям стандарта по механической прочности. Нами установлен ряд причин, снижающих механическую прочность стеклянной тары: 1) плохая однородность стекломассы; 2) нестабильная работа стеклоформующего автомата; 3) некачественные формовые комплекты; 4) неравномерное охлаждение стеклоизделий на стадии чистового раздувания; 5) плохой отжиг стеклоизделий; 6) наличие разного рода дефектов и др. С помощью разработанных нами мероприятий удалось повысить среднюю механическую прочность стеклянной тары и уменьшить разброс результатов.

Обнаружена следующая закономерность – чем меньше вместимость банок, тем больше их механическая прочность и меньше разброс результатов. Нами установлено, что разброс значений СВГД меньший по сравнению с данными на СУСНПС. С практической точки зрения следует знать, что чем толще корпус и дно стеклоизделий, тем выше их механическая прочность.

Для повышения эксплуатационных свойств свежееотформованной стеклянной тары нами проведены эксперименты по термохимической обработке стеклянной тары фторхлорсодержащими газообразными реагентами [12]. Термохимическая обработка стеклоизделий проводилась при стабильной работе стеклоформующего автомата. Специальные меры предосторожности во избежание повреждения поверхности стекла не предпринимались. Воздействие фторхлорсодержащих реагентов на стекло сопровождалось его выщелачиванием.

В таблице показано влияние воздействия дифтордихлорметана на СУСНПС. В результате выщелачивания поверхности банок фторхлорсодержащими реагентами их средняя механическая прочность возрастает на 15-20 %, причем минимальный уровень прочности повышается на

40-50 %, что особенно важно, т. к. для эксплуатации промышленных стеклоизделий наиболее важным является увеличение минимального значения прочности, а не среднего или максимального уровня [13].

Достигнутый уровень упрочнения стеклянной тары за счет выщелачивания ее поверхности фторхлорсодержащими реагентами выше эффекта повышения прочности стеклоизделий путем нанесения защитных покрытий [9, 10], но уступает упрочнению стекла закалкой [9, 14] и ионным обменом [9, 15].

Выщелачивание тарных изделий фторхлорсодержащими газообразными реагентами сопровождается уплотнением поверхностного слоя стекла. Об этом свидетельствует повышение микротвердости выщелоченного тарного обесцвеченного и темно-зеленого бутылочного стекла на 10-20 % (при нагрузке на индентор алмазной пирамиды 0,2 Н) [12], что позволяет снизить потертость поверхности изделий при их выработке и транспортировании.

Термохимическая обработка повышает максимальную термостойкость тарных изделий на 5-10 %. Следует принять во внимание факторы, ухудшающие термостойкость стеклоизделий: неравномерный нагрев или охлаждение нагретого стекла, разнотолщинность корпуса и дна изделий, сложная конфигурация и резкое изменение формы, наличие дефектов (трещин, сколов, посечек), некачественный отжиг, плохая однородность стекломассы, нестабильная работа стеклоформующего автомата. Важный практический критерий - **чем толще стеклоизделие, тем меньше его термостойкость**.

Между термостойкостью стеклоизделий и их механической прочностью существует прямопропорциональная связь: чем выше механическая прочность стекла, тем больше его термостойкость [15]. Повышают механическую прочность и термостойкость стекла следующие оксиды: SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , в то время как щелочные оксиды эти свойства резко ухудшают [14, 15].

Водо- и кислотоустойчивость по методу выщелачивания внутренней поверхности тарных стеклоизделий соответствует техническим требованиям стандартов. Однако в некоторых случаях (высокие требования по химической

устойчивости, хранение стеклоизделий при высокой влажности, повышенное содержание щелочных оксидов в стекле и другие факторы) водо- и кислотоустойчивость оказываются неудовлетворительными. Радикальным методом повышения химической устойчивости внутренней поверхности тарных стеклоизделий является термохимическая обработка фторхлорсодержащими газообразными реагентами [12].

Тарные стекла имеют плохую щелочеустойчивость, а также устойчивость против действия фтористоводородной и фосфорной кислот, так как в этих реагентах происходит полное растворение стекла, в то время как в нейтральной и кислой средах объем стеклоизделий не изменяется [16].

За счет повышения термомеханических и химических свойств потери тарных стеклоизделий на стадиях выработки, хранения, транспортирования и эксплуатации снизятся в 2-4 раза, при этом можно уменьшить их массу на 5-10 % [6, 9, 10].

Основные достоинства метода термохимической обработки стеклянной тары фторхлорсодержащими газообразными реагентами – высокий эффект в повышении химической устойчивости поверхности тарных стеклоизделий при одновременном улучшении их термомеханических свойств, простота и доступность для реализации, небольшие капиталовложения на оборудование. Недостатками данного метода повышения эксплуатационных свойств стеклоизделий являются сложность в проектировании и изготовлении оборудования для точной дозировки малых объемов газообразных реагентов и эмпирический способ определения оптимального режима термохимической обработки стеклянной тары.

5. Выводы

1. Представлены главные достоинства и недостатки стеклянной тары и области ее применения.
2. Охарактеризованы механическая прочность, микротвердость, термостойкость и химическая устойчивость поверхности тарных стеклоизделий,

вырабатываемых стекольными заводами Республики Молдова, и представлены пути их улучшения.

3. Термохимическая обработка фторхлорсодержащими газообразными реагентами многократно повышает химическую устойчивость поверхности тарных стеклоизделий при одновременном улучшении их термомеханических свойств.

Использованная литература:

1. *Межгосударственный стандарт ГОСТ 17527-2003 Упаковка. Термины и определения.* Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004. 24 с.
2. ТРЫКОВА, Т. А. *Тара и упаковка для продовольственных товаров: краткий курс лекций.* Саратов: Саратовский ГАУ, 2016. 64 с.
3. ТРЫКОВА, Т. А. *Товароведение упаковочных материалов и тары: учебное пособие.* Москва: Издательско-торговая корпорация "Дашков и К", 2012. 212 с.
4. ШАРАГОВ, В. А. Использование особенностей стеклообразного состояния вещества для повышения физических и химических свойств промышленных стеклоизделий. В: *Revistă Tehnoscopia*. 2015. Nr. 1(13). P. 36-44.
5. ГУЛОЯН, Ю. А., КАЗАКОВ, В. Д., СМЕРНОВ, В. Ф. *Производство стеклянной тары.* Москва: Легкая индустрия, 1979. 256 с.
6. КАЗАКОВ, В. Д. *Стеклянная тара в пищевой промышленности.* Москва: Пищевая промышленность, 1979. 177 с.
7. КАЗАКОВ, В. Д. *Стандартизация стеклянной тары: обзор.* Москва: ЦНИИТЭИ пищепром, 1979. 44 с.
8. ЧАЛЫХ, Т. И., КОСНЫРЕВА, Л. М., ПАШКЕВИЧ Л. А. *Товароведение упаковочных материалов и тары для потребительских товаров: учебное пособие.* Москва: Академия, 2004. 368 с.
9. КАЗАКОВ, В. Д. *Повышение эксплуатационной надежности и экономичности стеклянной тары: обзорная информация.* Москва: ВИИЭСМ, 1987. 49 с.
10. КАЗАКОВ, В. Д. *Методы оценки эксплуатационной надежности стеклянной тары: обзор.* Москва: ЦНИИТЭИ пищепром, 1981. 56 с.
11. БОЯРСКАЯ, Ю. С. *Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость.* Кишинев: Штиинца, 1972. 236 с.
12. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Повышение химической устойчивости стеклянной тары термохимической обработкой фторсодержащими реагентами. В: *Revistă Tehnoscopia*. 2014. Nr 1(10). P. 37-43.