

Світлозахисні властивості скляної тари

М.М. Племянніков, к.т.н, С.Р. Костирко, КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ

У наш час зі збільшенням обсягів виробництва фасованих продуктів зростає необхідність у різних пакувальних матеріалах. Продукти й речовини, які потребують пакування, пред'являють певні вимоги до пакувальних матеріалів та упаковки з них, зокрема, до склотари, яка повинна захищати їх від впливу зовнішнього середовища: повітря, води, мікроорганізмів, ультрафіолетових променів, а іноді й видимого світла.

Скло переважно відповідає цим вимогам. Воно хімічно інертне, не спотворює смакових та інших властивостей продуктів. Разом з тим воно водонепроникне, не має запаху, йому можна надати бажаних кольорів. Скло не виділяє шкідливих речовин, забезпечує тривале зберігання продуктів, легко миється й дезінфікується, легко утилізується, має добрі декоративні властивості.

Завдяки всім цим перевагам скляну тару використовують для пакування харчових продуктів, парфумерно-косметичних виробів, медичних препаратів, хімічних реактивів, товарів побутової хімії тощо. Важливими особливостями склотари порівняно з тарою з інших матеріалів є гігієнічність, висока хімічна стійкість і можливість повторного використання.

Деякі харчові продукти, лікарські препарати, хімічні реактиви чутливі до ультрафіолетового випромінювання й випромінювання короткохвильової частини видимого діапазону. Під його впливом у вмісті скляної тари можуть відбуватися фотохімічні й фотобіохімічні процеси [1]. У результаті фармацевтичні препарати можуть втрачати свої лікувальні властивості або навіть ставати шкідливими. Хімічні реактиви можуть змінити свій склад. А харчові продукти, в найкращому разі, втратять свої смакові якості й зовнішній товарний вигляд.

Не випадково всі ці товари пакують у скляну тару, забарвлену, як правило, у коричневі або зелені кольори. На ринку з'являється скляна тара й інших кольорів та відтінків. Виробники іноді надають перевагу створенню нового брэнда, нового ексклюзивного зовнішнього вигляду скляної тари, але при цьому не можна забувати про світлозахисні властивості скла.

На які харчові продукти сонячне світло має негативний вплив? Серед таких продуктів, які виробляються найбільш масово, слід назвати вино й пиво [2, 3]. Здебільшого їх пакують у пляшки зеленого й коричневого кольору. Останнім часом для вина використовують пляшки й оливкового кольору. Існують різні думки про переваги й недоліки того чи іншого кольору такої скляної тари.

У цій статті наведено результати спектроскопічних досліджень, на основі яких зроблено спробу дати якісну й кількісну оцінку світлозахисних властивостей скла, забарвленого тим або іншим барвником.

Методика досліджень

Об'єктами дослідження були взяті зразки скла двох серій:

- скло п'яти марок промислового виготовлення, використовуване для винних і пивних пляшок (кольори: зелений, ясно-зелений, коричневий, оливковий 1, оливковий 2);
- чотири зразки синтезованого модельного скла. Зразки мали такий самий склад матриці, як і промис-

лові, а як забарвлюючі домішки вводилися оксид хрому, оксиди двовалентного й тривалентного заліза та сульфід заліза.

Дослідження проводилися за наступною схемою.

Зразки скла промислового виробництва виготовлялися шляхом вирізання алмазним кругом фрагментів відповідних пляшок з їх твірної поверхні. Модельні зразки скла були виготовлені спеціально. Для введення основних компонентів скляної матриці використано такі речовини: SiO_2 – аморфний кремнезем SiO_2 ; Na_2O – сода кальцинована Na_2CO_3 або сульфат натрію Na_2SO_4 ; CaO – вапняк CaCO_3 ; MgO – вуглекислий магній MgCO_3 ; Al_2O_3 – глинозем Al_2O_3 . Варіння здійснювалося в шамотних тиглях у газовій лабораторній печі. Температура варіння 1450°C . Тривалість варіння – 3 години. Зварена скломаса формувалась у вигляді пластин шляхом відливу в металеву форму. Далі пластини відпалювалися, а після охолодження шліфувалися й полірувалися.

Введення барвників потребувало створення певних умов варіння.

Хром у нейтральному середовищі варіння стійко проявляє ступінь окиснення +3, тому середовище під час фарбування Cr_2O_3 підтримували нейтральним.

Під час фарбування оксидами заліза при варінні завжди має місце рівновага $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, і зазвичай обидві форми наявні у склі залежно від окисно-відновного потенціалу. Тому, щоб максимально зсунути рівновагу в той



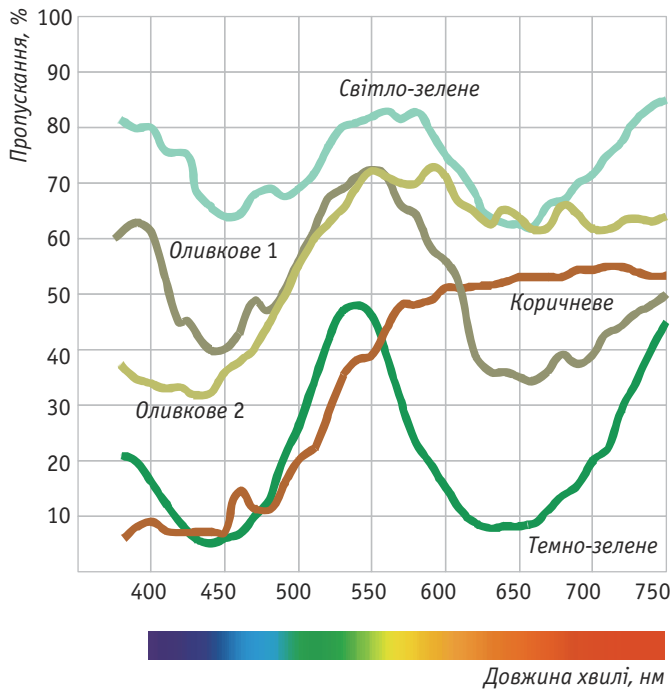


Рис. 1. Спектр пропускання зразків скла промислового виготовлення

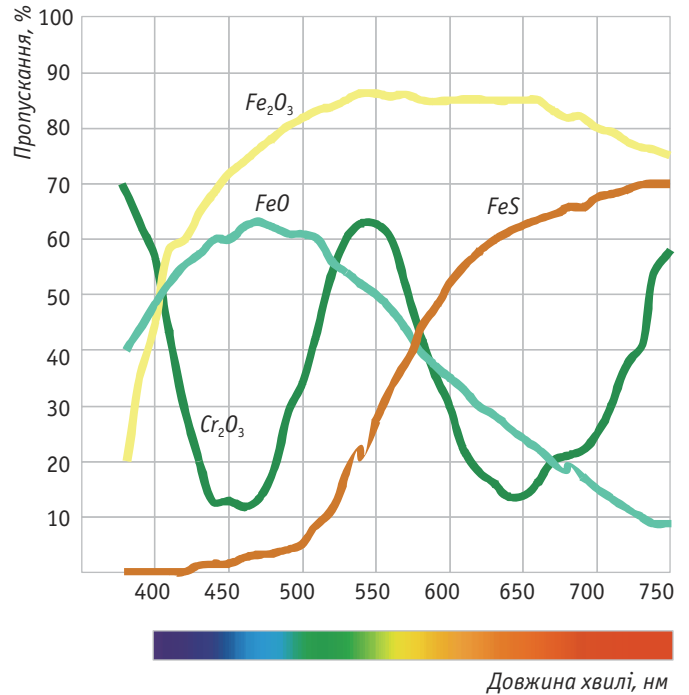


Рис. 2. Спектр пропускання зразків модельного скла

чи інший бік, при фарбуванні Fe_2O_3 створювали окисне газове середовище варіння, а при фарбуванні FeO – відновне газове середовище варіння. Для посилення відновного потенціалу в шихту вводили вуглець С. Під час фарбування FeS потрібен сульфур. Для його введення використовували сульфат натрію, у якому він має ступінь окиснення +6. Для його відновлення до -2 в шихту вводили вуглець С. Спектральні дослідження коефіцієнта пропускання у видимому діапазоні здійснювали за стандартною методикою [4, 5] на спектрофотометрі СФ-46.

Результати досліджень

Спектральні криві пропускання зразків скла промислового виготовлення представлені на рис. 1. Хід спектральних кривих зеленого та світло-зеленого скла ідентичний, відповідно, рівень пропускання світло-зеленого скла суттєво вищий у всьому спектральному діапазоні. Коричневе скло погано пропускає в короткохвильовій частині спектра. У зеленій області пропускання починає наростати, і в жовтій, жовтогарячій і червоній областях виходить приблизно на постійний та відносно високий рівень.

Хід кривих зразків оливкового скла нагадує такий, як для зразків зеленого скла, однак у них вища частка жовтої складової.

Спектральні криві пропускання зразків модельного скла представлені на рис. 2. Хід спектральних кривих хромвмісного скла практично аналогічний тому, що характерний для промислового зеленого скла. Це свідчить про те, що в ньому основним забарвлюючим компонентом був саме оксид хрому. Оксиди заліза забарвлюють скло по-різному. Оксид FeO має максимум пропускання в області блакитних променів, тому таке скло може бути синюватим. Оксид Fe_2O_3 має максимум пропускання в області жовтого й жовтогарячого спектра, тому таке скло має жовтуватий відтінок. Однак у промислових умовах варіння ці оксиди не перебувають в якомусь граничному ступені окиснення (2 або 3), завжди встановлюється рівновага: $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Як відомо, змішування синього й жовтого кольору дає зелений колір. На цьому засноване застосування оксидів заліза для фарбування скла в зелений. Сульфід FeS сильно поглинає короткохвильову частину спектра й добре пропускає жовті, жовтогарячі та червоні промені. Підсумкове фарбування – жовтогаряче (коричневе).

Оброблення результатів спектрально-оптичних досліджень проводилося в діапазоні 380–750 нм, покроково з інтервалом 10 нм за таким алгоритмом [6].

1. За законом Планка розраховуємо для кожної довжини хвилі інтенсивність випромінювання світла, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{нм})$:

$$B_{(\lambda, T)} = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \quad (1)$$

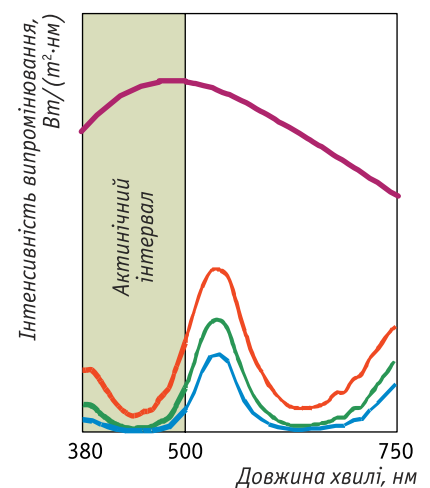


Рис. 3. Інтенсивність випромінювання денного світла: початкова (—); такого, що проходить крізь шар скла товщиною 2 (—), 3 (—) і 4 (—) мм

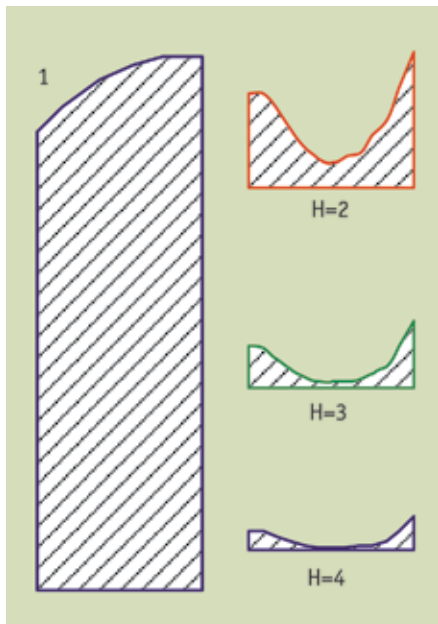


Рис. 4. Інтегральна інтенсивність випромінювання денного світла в діапазоні 380–500 нм: початкова (1); такого, що проходить крізь шар скла товщиною H , мм

Оскільки розглядається вплив на скло денного світла, як температурний параметр приймається температура, що приблизно дорівнює 6000 °К.

2. На підставі експерименту визначаємо коефіцієнт пропускання T , %, при експериментальній товщині скла 2 мм:

$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda 0}} \cdot 100, \quad (2)$$

де $I_{\lambda 0}$ – монохроматична інтенсивність випромінювання, що падає на зразок; I_{λ} – монохроматична інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь зразок.

3. Розраховуємо монохроматичний коефіцієнт поглинання для даної довжини хвилі на підставі закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0} \cdot e^{-K_{\lambda} H}, \quad (3)$$

де K_{λ} – монохроматичний коефіцієнт поглинання; H – експериментальна товщина пластини.

Звідки, із врахуванням (3), одержимо

$$K_{\lambda} = \frac{\lg\left(\frac{T_{\lambda}}{100}\right)}{\lg e \cdot H}, \quad (4)$$

де $\lg e = 0,43$.

4. Розраховуємо інтенсивність випромінювання, що проходить крізь шар скла товщиною 2, 3 і 4 мм, за формулою:

$$I_{\lambda} = B_{(\lambda, T)} \cdot e^{-K_{\lambda} \cdot H}, \quad (5)$$

де H набуває значень 2, 3 і 4 мм.

Графічна інтерпретація отриманих результатів наведена на рис. 3.

5. Розраховуємо початкову інтегральну інтенсивність випромінювання денного світла в діапазоні 380–500 нм:

$$I^0_{380-500} = \int_{380}^{500} \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} d\lambda. \quad (6)$$

6. Розраховуємо інтегральну інтенсивність випромінювання денного світла, що пройшло крізь пластину товщиною 2, 3 і 4 мм у діапазоні 380–500 нм:

$$I^H_{380-500} = \int_{380}^{500} \left[\frac{C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \right] \times e^{-K_{\lambda} \cdot H} \cdot d\lambda. \quad (7)$$

7. Розраховуємо коефіцієнт ослаблення для кожної товщини за формулою:

$$k = \frac{I^0_{380-500}}{I^H_{380-500}}. \quad (8)$$

Графічну інтерпретацію розрахунків кратності ослаблення наведено на рис. 4.

Література

1. Плем'яніков М.М., Костирко С.Р. Забарвлена скляна тара для вина та пива // Упаковка. 2015. № 6. С. 23–27.
2. Сарішвілі Н.Г., Новикова В.Н., Горошкова А.Т., Полякова Г.И. Влияние цвета стекла бутылки на качество вина // ВиВ СССР. 1987. № 2. С. 35–37.
3. Сарішвілі Н.Г., Новикова В.Н., Горошкова А.Т., Полякова Г.И. Зависимость качества шампанского от светопропускания бутылочного стекла // ВиВ СССР. 1987. № 3. С. 21–24.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 432 с.
5. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. Москва: Энергоатомиздат, 1990. 240 с.
6. Плем'яніков М.М., Крупа О.А. Хімія та теплофізика скла: навчальний посібник. Київ: НТУУ «КПІ», 2000. 560 с.

(Продовження в наступному номері)

Светозащитные свойства стеклянной тары

Н.Н. Плем'яніков, к.т.н., С.Р. Костирко

Методом оптической спектроскопии изучены спектральные кривые пропускания пяти промышленных и четырех синтезированных в работе модельных стекол. При их изготовлении использовались красители в виде оксидов хрома, железа и сульфида железа.

По новой предложенной методике методом составления энергетических балансов дана количественная оценка степени ослабления пагубного электромагнитного излучения в актиническом интервале излучения видимого света.

Дана оценка эффективности того или иного красителя в зависимости от его концентрации и толщины стекла.

Изучены цветовые характеристики стекол.

Ключевые слова: тара стеклянная; свет, стекло светозащитное, цвет зеленый, коричневый, оливковый; оксиды хрома, железа, сульфид железа; координаты цвета.

Lightproof Properties of Glassware

N.N. Plem'yanikov, Ph.D., S.R. Kostyrko

The optical spectroscopic technique was used to identify spectral transmittance curves of different glass types: five industrial produced and four synthesised models. The composition of the modelling glasses included iron sulphide, chromium and iron oxides as colouring agents.

A novel data processing method was utilised to evaluate the decreasing level of harmful electromagnetic radiation within actinic visible light range. It is based on the summary of energy balances, which enables the quantification of the decreasing electromagnetic radiation values.

The efficiency of the colouring agents is evaluated depending on their concentration within the glass.

The colour properties of glasses were studied also. **Keywords:** glassware; light, lightproof glass; green colour, brown colour, olive colour, chromium oxide, iron oxide, iron sulphide; tristimulus values.