



## Nanotechnologia w modyfikacji powierzchni szkła

Ł. Nowak <sup>a</sup>, B. Ziębowicz <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Funkcjonalnych  
e-mail: noowaq@gazeta.pl

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów  
Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie  
e-mail: boguslaw.ziebowicz@polsl.pl

**Streszczenie:** W pracy omówiono wpływ nanotechnologii na przemysł szklarski w odniesieniu zarówno do własności użytkowych, jak również poprzez poprawę własności fizykochemicznych. Przedstawione zostało zastosowanie nanocząstek w szkle samoczyszczącym oraz sposób uszlachetnienia powierzchni poprzez jej modyfikację wykorzystując nanocząstki glinu.

**Abstract:** This thesis describes the influence of nanotechnology on glass industry in relation to both the commercial property as well as by improving the physical and chemical properties. It presents the use of nanoparticles in the glass-cleaning and a processing area by using a modification of the nanoparticles of aluminum.

**Słowa kluczowe:** Nanotechnologia, szkło, modyfikacja powierzchni szkła, szkło samoczyszczące, nanocząstki glinu

### 1. WSTĘP

Nanotechnologia jest nowym podejściem badawczym, które odnosi się do zrozumienia i doskonalenia własności materii w skali nano (jeden nanometr - jedna miliardowa metra). W takim wymiarze materia wykazuje zupełnie inne, częstokroć zaskakujące własności, w wyniku czego, tradycyjnie wyznaczone granice pomiędzy dyscyplinami naukowymi i technicznymi ulegają zatarciu. Dlatego działania w zakresie nanotechnologii mają charakter wyraźnie interdyscyplinarny [1].

Na temat nanotechnologii, często nazywanej technologią XXI wieku, wiele się dyskutuje, wiąże z nią nadzieje na uzyskiwanie znaczących efektów i własności nowych procesów

a w konsekwencji nowych produktów. Nieustannie powtarzane są pojęcia, takie jak łatwe w czyszczeniu, odporne na zarysowania, samoczyszczące, twarde, trwałe itp. Mówi się również, że wprowadzenie nanotechnologii można porównać do wprowadzenia tekstyliów, kolei żelaznej, samochodu czy też komputera [2]. Nanotechnologia umożliwia ingerowanie w funkcyjne własności materiałów, przez ukierunkowanie materii nano i wykorzystanie nowych fenomenalnych własności (fizycznych, chemicznych, biologicznych). Nanotechnologia może mieć wpływ na każdą branżę produkcyjną, ponieważ prawie wszystkie własności produktów określone są poprzez charakter ich powierzchni [2].

Jednym z najwcześniejszych zastosowań nanotechnologii były barwione złotem średniowieczne witraże kościelne, które pod wpływem promieni słonecznych oczyszczają powietrze. Średniowieczni szklarze stosowali nanocząstki złota do otrzymywania szkła o różnej – zależnie od wielkości cząstek – barwie, przy czym najbardziej znanym przykładem jest szkło o barwie rubinu. Badania przeprowadzone przez naukowców dowodzą, że witraże te nie tylko pięknie wyglądają i nie zmieniają barwy, ale również są nanokatalizatorem rozkładającym zanieczyszczenia powietrza pod wpływem światła. Małe cząstki złota dzięki dostarczonej przez słońce energii świetlnej stają się bardzo aktywne i potrafią rozkładać między innymi lotne związki organiczne [3].

## 2. SZKŁO I JEGO POWIERZCHNIA

Szkło jest materiałem charakteryzującym się wieloma korzystnymi własnościami, które pozwalają na jego zastosowanie w różnych dziedzinach działalności. Cechuje go przede wszystkim trwałość, wysoka odporność chemiczna oraz przezroczystość. Jednakże szkło jest materiałem stosunkowo kruchym i skłonny do rozbicia, co sprawia, że tak ważne są badania nad ciągłą poprawą jakości powierzchni, gdyż to ona jest najsłabszym jego ogniwem [4]. Obecność powierzchniowych wad znacznie obniża jego wytrzymałość. Istnieje szereg metod, poprzez zastosowanie których dąży się do podwyższenia parametrów szkła - usunięcie wad powierzchniowych, zabezpieczenie szkła przed ponownym uszkodzeniem, poddawanie szkła układom naprężeń ściskających [5, 6].

W przypadku szkła budowlanego (szkła płaskiego), metody modyfikacji powierzchni dotyczą przede wszystkim zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, ale również w dużej mierze wykorzystuje się nanoszenie warstw modyfikujących różne własności szkła [7].

Nanotechnologia znalazła swoje zastosowanie w technologii powierzchni szkła poprzez wykorzystanie nanometrycznych tlenków glinu, tytanu, indu, krzemu oraz innych metali w tym metali ziem rzadkich. Szkła z nanocząsteczkami znajdują zastosowanie zarówno w przemyśle szkła płaskiego jako szyby odporne na zarysowania, szkła antyrefleksyjne, samoczyszczące, obiektywy w nowoczesnej fotografii jak również w przemyśle opakowaniowym. Szkła z modyfikowaną powierzchnią znajdują zastosowania na ekrany dźwiękochłonne, okna wystawowe, szklarnie, szyby samochodów, statków, ogniwo fotowoltaiczne itp. Powierzchnie pokryte nanopowłokami fotokatalizacyjnymi posiadają również własności bakteriostatyczne [8].

Nanotechnologia implementowana jest w przemyśle szklarskim zarówno do podwyższenia własności użytkowych jak i własności fizykochemicznych.

### 3. POPRAWA WŁASNOŚCI UŻYTKOWYCH SZKŁA

#### 3.1. Szkło samoczyszczące

Jeszcze parę dekad temu wizja szkieł samoczyszczących była tylko marzeniem. Dziś dzięki zastosowaniu sił przyrody i wiedzy, wytwarzane są samoczyszczące szkła, których działanie polega na wykorzystaniu dwóch elementów naturalnych: światła słonecznego i deszczu [9, 10].

Pod wpływem działania światła słonecznego na powierzchni szkła zachodzą dwa rodzaje reakcji chemicznych (rys. 1). Po pierwsze światło, nawet przy zachmurzonej pogodzie, rozkłada brud przylegający do szyby i nadaje jej powierzchni własności hydrofilne. Natomiast deszcz rozplywa się po szybie, nie tworząc kropeł jednocześnie splukując z jej powierzchni resztki brudu rozłożone pod wpływem promieni ultrafioletowych światła słonecznego [10]. Szkło takie oglądane pod pewnym kątem charakteryzuje się nieco większym efektem lustrzanym niż zwykłe szkło i ma lekko niebieski odcień.



Rys. 1. Czynniki wpływające na proces samooczyszczenia [10]

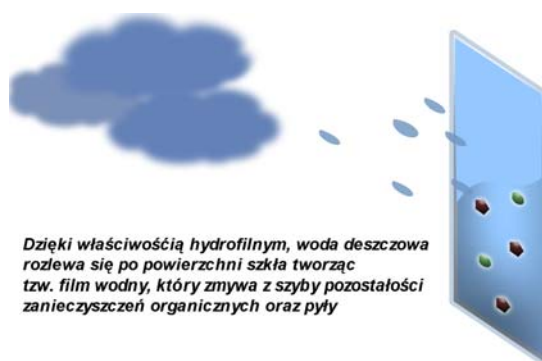
Powłoka samoczyszcząca jest trwale związana z powierzchnią szkła, co oznacza, że wytrzymałość szyb samoczyszczących jest taka sama jak szyb zwykłych, a sama trwałość powłoki może być naruszona tylko w przypadku uszkodzenia samego szkła np. przez ostre przedmioty, ścierny środek czyszczący lub wełnę stalową.

Wykorzystując proces fotokatalizy (rys. 2) powłoka reaguje z promieniami ultrafioletowymi naturalnego światła dziennego rozkładając w ten sposób zanieczyszczenia organiczne. Drugą część procesu ma miejsce, gdy o szkło uderza deszcz lub woda. Ponieważ szkło ma powłokę hydrofilową woda zamiast kroplami spływa po powierzchni równą warstwą, zabierając ze sobą zanieczyszczenia (rys. 3). W porównaniu ze zwykłym szkłem wysycha ono bardzo szybko, a woda nie pozostawia po sobie brzydkich zacieków.

Powłoka ta działa bez przerwy a brud jest zmywany podczas deszczu. Działa ona nawet wtedy, kiedy szkło jest mocno zabrudzone. Jeśli jednak powierzchnia jest na tyle brudna, że promienie ultrafioletowe nie docierają do szkła, proces samoczyszczenia nie zachodzi. Należy wtedy szkło wyczyścić miękką szmatką, ciepłą wodą z mydłem, a po kilku dniach proces się znów uaktywni [10, 11].



Rys. 2. Proces fotokatalizy [10]



Rys. 3. Własności hydrofilne szyby [10]

### 3.2. Nanopowłoka

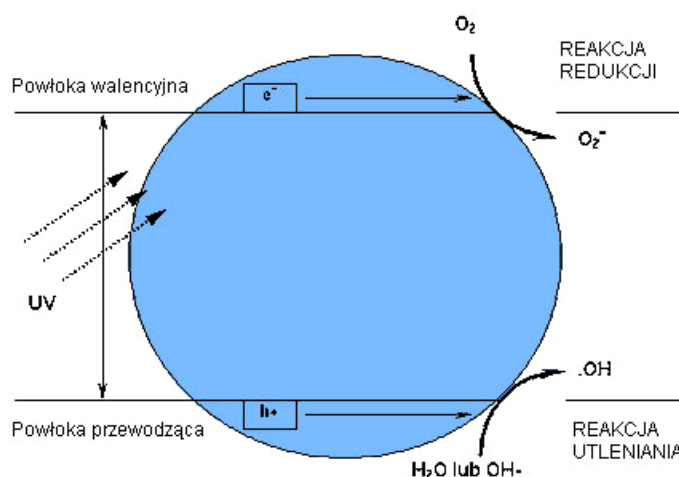
Do uzyskania nanopowłok na szkle samoczyszczącym o grubości ok. 50 nm wykorzystywany najczęściej jest dwutlenek tytanu  $\text{TiO}_2$ , który jest najtrwałszym tlenkiem tytanu. Ma on postać białego proszku o temperaturze topnienia ok.  $1830^\circ\text{C}$  i temperaturze wrzenia ok.  $2500^\circ\text{C}$ . Badania wykazały, iż  $\text{TiO}_2$  cechuje się:

- przerwą energetyczną wynoszącą 3,0-3,2 eV,
- pasmem przewodnictwa utworzonym przez funkcje falowe 3d tytanu,
- wysokim współczynnikiem załamania światła w granicach 2,616-2,903,
- niską absorpcją optyczną w zakresie widzialnym,
- dobrą stabilnością chemiczną,
- dużą odpornością chemiczną,
- wysoką twardością wynoszącą około 6 w skali Mohsa,
- wysoką stałą dielektryczną,
- wysoką rezystancją.

Dwutlenek tytanu  $\text{TiO}_2$  odpowiednio rozdrobniony do wielkości nanocząstek ma wyjątkowe własności fotokatalityczne tzn. w jego obecności proces fotokatalizy zachodzi szybciej i właśnie spośród wielu fotokatalizatorów jest tym najczęściej stosowanym. Sam proces fotokatalizy polega na przyspieszeniu reakcji chemicznych pod wpływem światła. Zjawisko to zostało odkryte w latach siedemdziesiątych XX wieku, a w ostatnich latach

dzięki możliwości uzyskiwania nanocząstek  $\text{TiO}_2$  rzędu paru nanometrów, zostało rozpropagowane i szeroko zastosowane w przemyśle.

Światło ultrafioletowe UV, czyli światło o długości fali w zakresie poniżej 400 nm powoduje w nanocząsteczkach półprzewodnika, jakim jest dwutlenek tytanu, wybijanie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (rys. 4). W przypadku  $\text{TiO}_2$  szerokość przerwy energetycznej wynosi 3,2 eV. Na powierzchni dwutlenku tytanu powstają elektrony łączące się z tlenem z powietrza, w wyniku czego formują aktywny tlen oraz dziury elektronowe, a te z kolei łączą się z parą otaczającego powietrza lub wodą i tworzą rodniki wodorotlenowe z wody. Proces ten jest podobny w swoim działaniu do przebiegu fotosyntezy, w której chlorofil wylapuje światło słoneczne, po to aby zmienić wodę i dwutlenek węgla w tlen oraz glukozę. Tak uformowany rodnik wodorotlenowy jest silnym utleniaczem posiadającym dostateczną moc, aby utleniać i rozkładać różnego rodzaju zabrudzenia organiczne np.: tłuszcze, oleje, smary, ptasie odchody, spaliny, bakterie, gazy zapachowe. Po zajściu tych reakcji zabrudzenia same odpadają lub w łatwy sposób dają się spłukać wodą, tym bardziej, że powłoki wykonane z dwutlenku tytanu wykazują również silne własności hydrofilowe. W kolejnych reakcjach część zanieczyszczeń przekształca się w wodę oraz dwutlenek węgla, natomiast aktywny tlen wyzwała reakcje redukcji.



Rys. 4. Powierzchnia po zetknięciu się z kroplami wody: przed (strona lewa) i po zastosowaniu powłoki  $\text{TiO}_2$  (strona prawa) [12]

Dzięki nowym rozwiązaniom bazującym na nanotechnologii, szkło zyskało nowe możliwości zastosowania. Dotychczasowe mycie szyb w biurach, centrach handlowych, czy też innych budynkach o dużych powierzchniach szklanych, ulegających częstemu zabrudzeniu w wyniku osiadania różnego rodzaju pyłu i kurzu, zanieczyszczeń przemysłowych, spalin samochodowych czy produktów spalin samolotów było uciążliwe, jednakże zastosowanie szyb samoczyszczących wprowadza zarówno oszczędności ekonomiczne poprzez znaczne ograniczenie ich mycia oraz ochronę środowiska poprzez zmniejszenie używanych detergentów stosowanych do ich czyszczenia. Szkło samoczyszczące zapewnia również lepszą widoczność podczas opadów deszczu oraz szybszy zanik zewnętrznego zaparowania [9, 10, 11].

#### 4. POPRAWA WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH SZKŁA

Oprócz modyfikacji powierzchni szkła poprzez nanoszenie różnego rodzaju warstw, najczęściej nanometrycznych, zapewniających poprawę własności użytkowych, istnieje równorzędna potrzeba poprawy własności fizykochemicznych szkła.

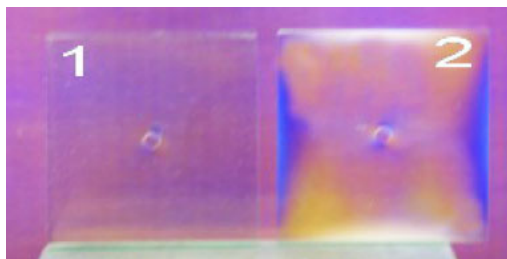
W dobie szybkiego rozwoju przemysłu szklarskiego oraz poprzez ciągłe zwiększanie wymagań producentów i odbiorców szkła zaistniała sytuacja, w której dotychczasowe metody wykorzystywane w przemyśle nie powodują dostatecznej poprawy własności mechanicznych, chemicznych oraz termicznych. Uzasadnione wydaje się więc opracowanie metody, która w znacznym stopniu polepszy własności szkła, bez ingerencji w sam proces technologiczny jego wytwarzania.

Uszlachetnienie nanocząstkami związków glinu może okazać się znacznie korzystniejsze, niż dotychczas poznane metody. Zapewnia ona równocześnie korzystne własności użytkowe szkła, takie jak podwyższoną wytrzymałość na zginanie, zarysowanie, mikrotwardość oraz odporność chemiczną, przy równoczesnym utrzymaniu własności optycznych na takim samym poziomie.

Proces uszlachetniania szkła może odbywać się dwoma metodami. Pierwsza z nich polega na uszlachetnieniu szkła na gorąco, czyli napyleniu cząstek glinu na gorącym odcinku, uformowanych wcześniej wyrobów. Najczęściej ta metoda wykorzystywana jest przy produkcji opakowań szklanych lub baloników żarówkowych. Nanocząstki mogą być również nanoszone bezpośrednio przy formowaniu szkła metodą float, walcowaniu szkła, wyciąganiu rur szklanych oraz procesie przetwórstwa szkła. W takim przypadku nanocząstki glinu mogą być napylane na zimną powierzchnię szkła (uszlachetnianie na zimno). Następnie powierzchnie są podgrzewane do temperatur bliskich temperaturze transformacji szkła, gdzie nanocząstki wbudowują się na powierzchnię szkła w zakresie temperatury transformacji. Uszlachetniania powierzchni tą metodą cechuje się tym, że w wyniku napylenia nanocząstek związków glinu na powierzchnię uzyskuje się modyfikację struktury powierzchni szkła przez jony glinu [5, 13, 14].

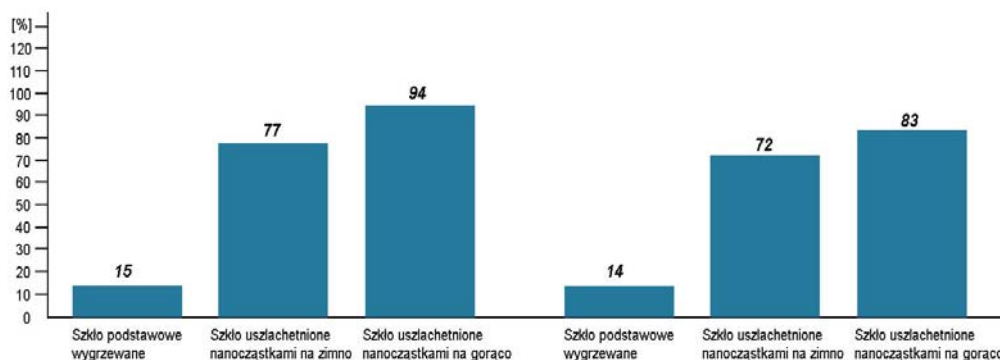
##### 4.1. Szkła uszlachetnione nanocząsteczkami glinu

Powierzchnia szkła zmodyfikowana nanocząsteczkami związków glinu o grubości warstwy ok. 60 nm wykazuje podwyższoną trwałość hydrolityczną, jak również znaczny wzrost własności mechanicznych. Badania przeprowadzone na szkłe podstawowym i uszlachetnionym nanocząsteczkami związków glinu wykazały, iż obecność nanocząstek powoduje pojawienie się naprężeń ściskających na powierzchni, co zostało przedstawione na rys. 5.



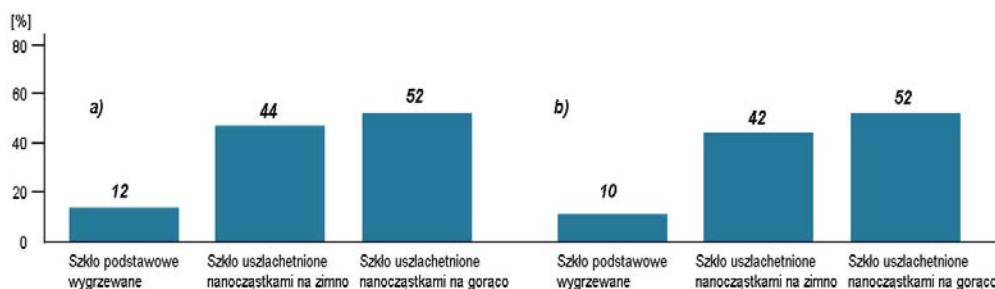
Rys. 5. Rozkład naprężeń w szkłe: 1) podstawowym, 2) uszlachetnionym nanocząsteczkami związków glinu [6]

Naprężenia te świadczą o tym, że szkła uszlachetnione nanocząsteczkami związków glinu charakteryzują się znacznym przyrostem mikrotwardości, wytrzymałości mechanicznej na zginanie oraz udarnością w porównaniu ze szkłem podstawowym, co przedstawiają rysunki 6-8 [6].



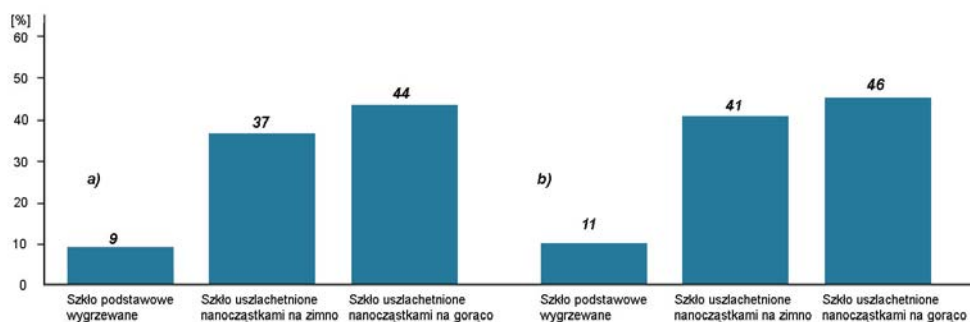
Rys. 6. Przyrost mikrotwardości dla: a) szkła płaskiego float, b) szkła opakowaniowego [6]

Z wykresu na rys. 6 można odczytać znaczny przyrost mikrotwardości powierzchni próbek uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu w porównaniu ze szkłem podstawowym. Również próbki poddane badaniom wytrzymałościowym odznaczają się dużym przyrostem wytrzymałości na zginanie (rys. 7).



Rys. 7. Przyrost wytrzymałości na zginanie szkła: a) płaskiego float, b) butelkowego [6]

Szkła z naniesioną warstwą nanocząstek odznaczają się również znacznym przyrostem wytrzymałości na dynamiczne zginanie w porównaniu z szkłem podstawowym (rys. 8).



Rys. 8. Przyrost udarności dla szkła: a) płaskiego float, b) butelkowego [6]

## PODSUMOWANIE

Nanocząstki tlenków metali znajdują zastosowanie nie tylko w produkcji szkła samoczyszczącego oraz poprawie własności fizykochemicznych, lecz także implementowane są w różnego rodzaju filtrach przeciwsłonecznych, szklach odpornych na zarysowania czy szklach o własnościach bakteriostatycznych wykorzystywanych w wielu dziedzinach naszego życia – między innymi ochronie zdrowia. Dzięki nowoczesnej modyfikacji powierzchni szkła związanej z zastosowaniem nanotechnologii można w znaczny sposób podnieść jego własności użytkowe oraz fizykochemiczne. Nanotechnologia zatem w dużym stopniu przyczyniła się do urzeczywistnienia różnych funkcji szkła, jak np. samooczyszczenie, które kiedyś mogło wydawać się nierealne. Implementacja takich rozwiązań przyczynia się również do redukcji kosztów związanych z późniejszym utrzymaniem czystości w wielkopowierzchniowych fasadach zewnętrznych biurowców czy galerii handlowych. Uszlachetnianie powierzchni szkła nanocząsteczkami może okazać się także dobrze obranym kierunkiem w celu podnoszenia jego własności wytrzymałościowych. Śmiało można, więc stwierdzić, iż nanotechnologia w pozytywnym znaczeniu zadomowiła się również w przemyśle szklarskim [15, 16].

## LITERATURA

1. Nanotechnologia. Innowacje dla świata i przyszłości, Komisja Europejska, 2007.
2. Komunikaty, Nanotechnologia w technice powierzchni.
3. Kościelne witraże oczyszczają powietrze, PAP – Nauka w Polsce 9/2008.
4. W. Makowska, A. Korzeniowski, Możliwości zwiększania wytrzymałości opakowań szklanych w procesach produkcji i użytkowania, Opakowanie 5/2004.
5. M. Drajewicz, J. Wasylak, Poprawa właściwości fizykochemicznych szkła float, Świat Szkła 12/2008.
6. M. Drajewicz, Uszlachetnianie powierzchni szkła nanocząsteczkami związków glinu, Kraków, 2008.
7. M. Drajewicz, J. Wasylak, Badanie powierzchni szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego po uszlachetnieniu nanocząsteczkami związków srebra, Szkło i Ceramika 59/2008.
8. Z. Maklas, Nanomateriały, nowe możliwości nowe zagrożenia, Bezpieczeństwo Pracy 2/2005.
9. B. Stankiewicz, Znaczenie nanotechnologii dla materiałów budowlanych, Szkło i Ceramika 58/2007.
10. [www.saint-gobain.com](http://www.saint-gobain.com)
11. [www.pilkington.com](http://www.pilkington.com)
12. [www.nanopack.pl](http://www.nanopack.pl)
13. Biuletyn Urzędu Patentowego 2/2008.
14. Z. Pollak, Ocena jakości szkła chemicznie wzmocnionego, Świat Szkła 3/2008.
15. K. Łakota, M. Chrzanowski, Nanotechnologia, przyszłość która zaczyna się dziś.
16. K. Danielewska, A. Pszczółewska, T. Górecki, Nanotechnologia w budownictwie 2/2007.