

Agnieszka Adamus-Włodarczyk, Anna Bacciarelli-Ulacha (Pracownik CIOP-PIB w latach 2017-2018), Emilia Irzmańska, Paulina Kropidłowska, Tadeusz Muszyński, Elżbieta Grzegorzczak

Zakład Ochron Osobistych, Pracownia Ochron Rąk i Nóg (NO-5)

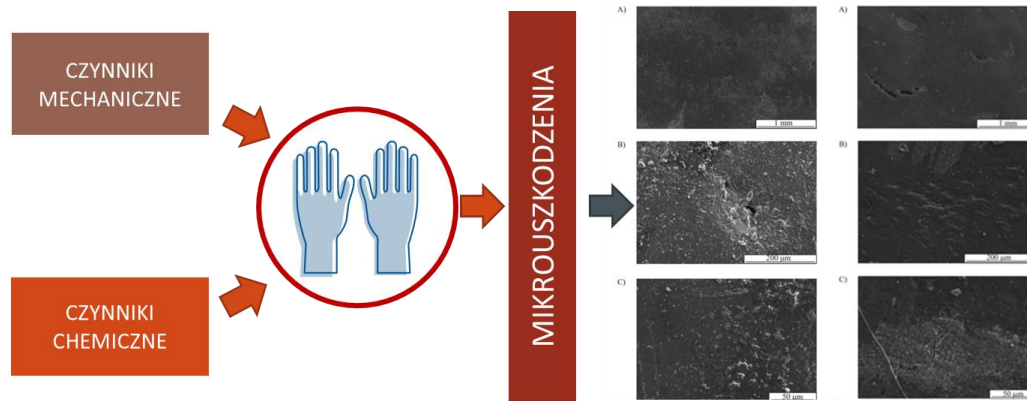
III.N.10 - Opracowanie modelowego barierowego materiału ochronnego o właściwościach samonaprawiających się przeznaczonego do ochrony przed wybranymi czynnikami chemicznymi

Barierowy materiał polimerowy o właściwościach samonaprawiających do ochrony rąk przed czynnikami chemicznymi

W CIOP-PIB opracowano **barierowy polimerowy materiał ochronny o właściwościach samonaprawiających** do ochrony przed czynnikami chemicznymi. Opracowany materiał jest przeznaczony dla **producentów całogumowych rękawic** ochronnych.

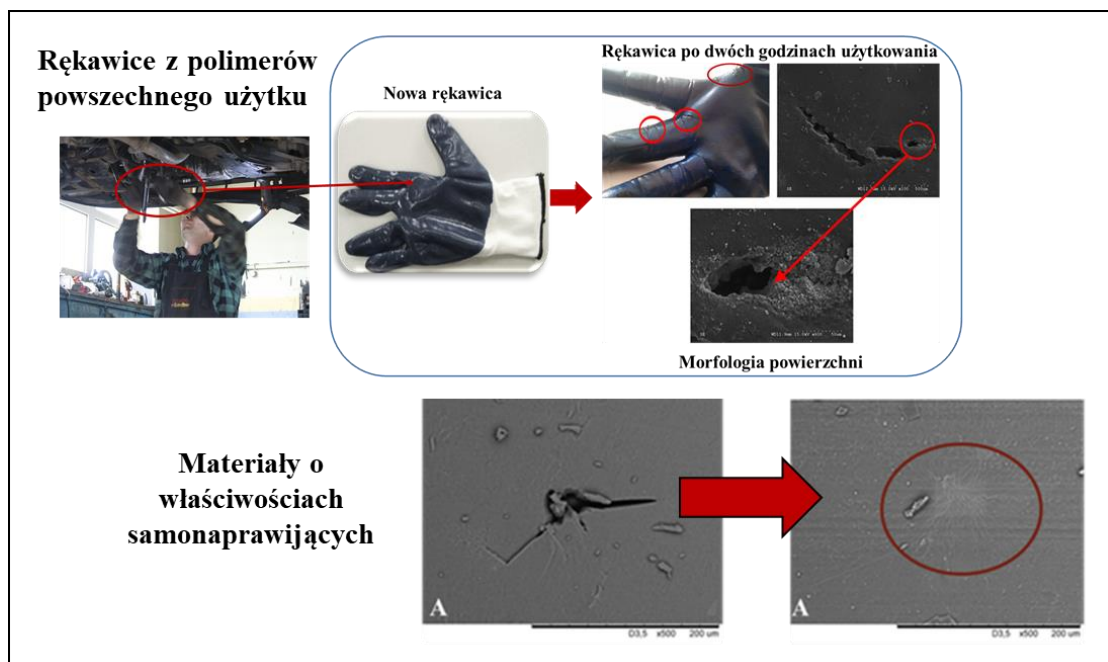
Aktualnie, w celu ochrony przed czynnikami chemicznymi, producenci rękawic wytwarzają standardowe polimerowe rękawice, których zadaniem jest odizolowanie ręki pracownika od bezpośredniego kontaktu z niebezpiecznymi i szkodliwymi substancjami chemicznymi. Są to rękawice szczelne, pięciopalcowe, wytwarzane z kauczuków naturalnych, syntetycznych lub z tworzyw sztucznych. Są to rękawice zarówno jednowarstwowe, jak i takie, w których zastosowano układy kilku warstw wykonanych z tworzyw polimerowych lub układy z wkładami tekstylnymi (wkłady dzianinowe lub flokowane włóknami bawełny). Pozwala to na uzyskanie większej trwałości i odporności mechanicznej tych ochron, a także poprawy ich właściwości higienicznych.

Aplikacja materiałów o właściwościach samonaprawiających do ochron rąk, może zapewnić większe bezpieczeństwo pracy, podczas ich użytkowania. Dużym problemem jest **czas, po jakim rękawice mogą utracić swoje właściwości ochronne**. Z uwagi na fakt, że materiał rękawicy ochronnej stanowi jedyną i bezpośrednią barierę oddzielającą skórę na dłoniach człowieka od kontaktu z chemikaliami, należy zwrócić uwagę, że w materiałach polimerowych zachodzi proces degradacji. Powstają mikrouszkodzenia materiału polimerowego, będące naturalną konsekwencją ich użytkowania. Mikrouszkodzenia mogą przyczynić się do niekontrolowanej penetracji substancji chemicznych do wnętrza ochrony i stanowić bezpośrednie zagrożenie dla użytkownika (Rys. 1).



Rys. 1 Rodzaje zagrożeń i powstawanie mikrouszkodzeń podczas użytkowania rękawic ochronnych [1].

Rozwiązaniem powyższego problemu są nowej generacji materiały o właściwościach samonaprawiających. Dla producentów rękawic ochronnych jest to możliwość poszerzenia oferty wyrobów o niestandardowe materiały polimerowe, które pozwolą na efektywniejszą ochronę rąk przed czynnikami chemicznymi w środowisku pracy. Aplikacja tych materiałów wydłuża czas bezpiecznego użytkowania i tym samym zapewnia większe bezpieczeństwo podczas prac manualnych (Rys. 2).



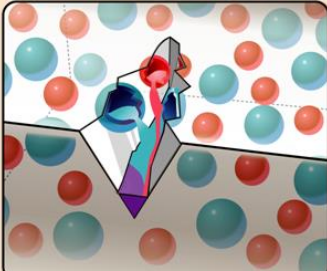
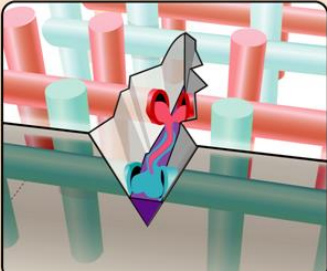
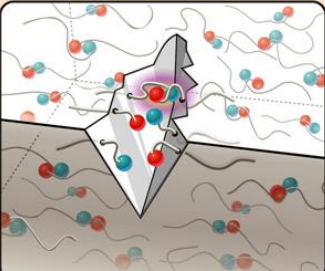
Rys. 2 Morfologia powierzchni rękawic po dwóch godzinach użytkowania oraz materiałów o właściwościach samonaprawiających z mikrouszkodzeniem i po procesie samonaprawy [2]

Z punktu widzenia naukowego, istnieje niewiele doniesień literaturowych dotyczących zastosowania polimerów o właściwościach samonaprawiających przeznaczonych do wytwarzania środków ochrony indywidualnej. Wiąże się to z tym, że trudno jest w procesie technologicznym uzyskać polimery elastyczne o odpowiednich właściwościach mechanicznych posiadające zdolność do regeneracji. W wielu ośrodkach naukowo-badawczych prowadzone są prace nad syntezą i aplikacją tych materiałów w bardzo szerokim spektrum zastosowań, głównie w przemyśle samochodowym, elektronice, medycynie, budownictwie czy lotnictwie. Do tej pory materiały samonaprawiające nie były stosowane w środkach ochrony indywidualnej.

Naukowcy wyodrębnili dwie główne koncepcje samonaprawy z uwagi na sposób jej inicjacji zdefiniowane budową chemiczną materiałów (Rys. 3):

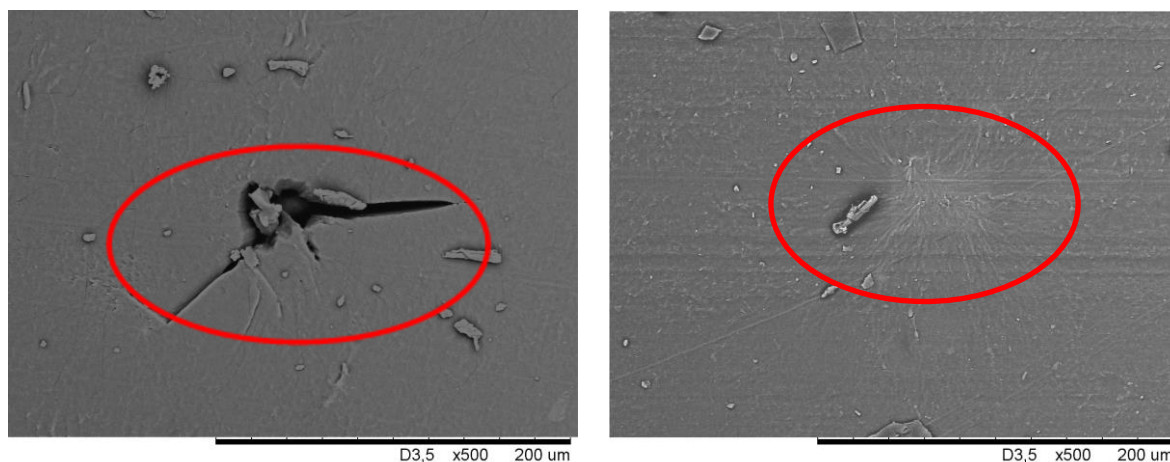
- autonomiczne materiały samonaprawiające (AMS),
- nieautonomiczne materiały samonaprawiające (NMS).

W autonomicznych materiałach samonaprawiających się mechanizm samonaprawy zostaje samoczynnie rozpoczęty w odpowiedzi na uszkodzenia/pęknięcia w materiale. Proces samonaprawy opiera się na środku naprawczym i katalizatorze osadzonym w matrycy w mikrokapsułkach lub sieci mikrokanalów. Natomiast w nieautonomicznych materiałach samonaprawiających samonaprawa następuje poprzez modyfikację na poziomie struktury sieci polimerowej. Konieczne jest jednak zastosowanie bodźca zewnętrznego, który inicjuje zachodzące wewnątrz matrycy reakcje [3,4]. Zastosowanie odpowiedniego podejścia uzależnione jest od wielkości powierzchni uszkodzenia, powtarzalności naprawy i stopnia odzyskania pierwotnych właściwości.

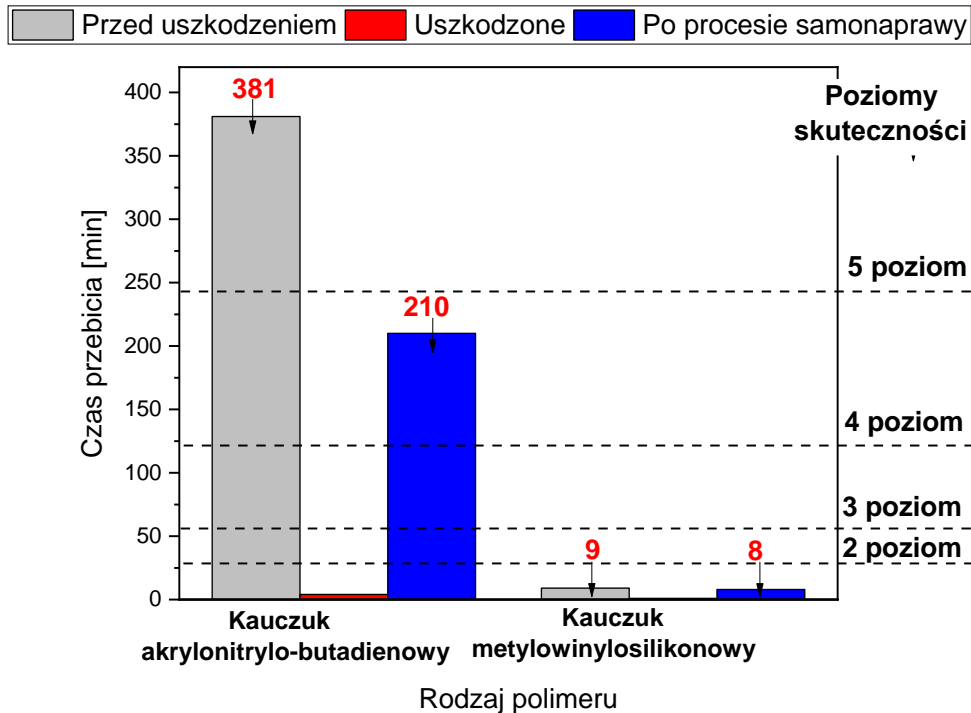
Mechanizmy samonaprawy		
Autonomiczny		Nieautonomiczny
Mikrokapsułki	Mikrokanaly	Polimery odwracalne
		

Rys. 3 Rodzaje mechanizmów procesu samonaprawy materiałów [4].

Opracowane w Instytucie elastomerowe materiały polimerowe o właściwościach samonaprawiających, opierają się na mechanizmie nieautonomicznym opartym na systemach wewnętrznych. Są to kompozyty kauczuku metylwinylosilikonowego oraz akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanym wieloskładnikowym oligomerycznym silseskwioxsanem [5,6]. Proces samonaprawy był możliwy dzięki obecności silseskwioxsanów z grupami zasadowymi oraz kwasowymi, które oddziałując ze sobą mają możliwość tworzenia mobilnych węzłów sieci zdolnych do regeneracji i reorganizacji w ośrodku elastomerowym. Do zainicjowania procesu samonaprawy zastosowano bodziec zewnętrzny – termiczny (podwyższona temperatura). Potwierdzono skuteczność i efektywność procesu samonaprawy za pomocą analizy mikroskopowej morfologii powierzchni (Rys. 4) oraz parametrów ochronnych takich jak odporność na ścieranie i przekłucie oraz odporność na przenikanie wybranych substancji chemicznych (Rys. 5). Potwierdzono skuteczność ochrony wyrażoną poziomami skuteczności w zakresie przenikania chemicznego. Dla kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi silseskwioxsanami - przed uszkodzeniem uzyskano 5 poziom skuteczności, a po procesie samonaprawy 4 poziom skuteczności. Parametry mechaniczne nie uległy pogorszeniu po procesie samonaprawy i osiągnęły - 2 poziom skuteczności w zakresie odporności na ścieranie oraz 1 poziom skuteczności w zakresie odporności na przekłucie [7].



Rys. 4 Przykład samonaprawy (z prawej) uszkodzeń mechanicznych powstałych w wyniku mikrouszkodzenia (z lewej)



Rys. 5 Skuteczność procesu samonaprawy wyrażona poziomem skuteczności w zakresie przenikania chemicznego 2-propanolu dla kompozytów polimerowych zawierających kauczuki o właściwościach samonaprawiających

Badania nad materiałami samonaprawiającymi i ich aplikacją do środków ochrony indywidualnej będą kontynuowane. Planuje się badania nad opracowaniem mechanizmu samoregeneracji uszkodzeń mechanicznych w materiałach podeszew obuwia ochronnego. Systemy samonaprawy w środkach ochrony indywidualnej muszą podlegać ciągłemu doskonaleniu, a co za tym idzie, wciąż pozostają ciekawym i innowacyjnym kierunkiem badań. Głównym celem naukowym jest, aby mechanizm "samonaprawy" materiałów był jak najbardziej zbliżony do analogicznych sytuacji w przyrodzie (np. gojenie się skóry, zrastanie się złamanych kości). Główne kierunki dalszych prac będą prowadzone w zakresie:

- szybkości rozpoczęcia procesu samonaprawy przy minimalnym udziale czynników zewnętrznych
- osiągnięcia jak największej efektywności samonaprawy, rozumianej jako zdolność zaleczania jak największych uszkodzeń materiału,
- szybkości samonaprawy uszkodzeń,
- przywracania jak największej wytrzymałości mechanicznej naprawionego materiału,
- możliwości wielokrotnej naprawy uszkodzeń tego samego miejsca.

Literatura:

1. E. Irzmańska, K. Dyńska - Kukulska, M. Jurczyk - Kowalska, Characteristics of microstructural phenomena occurring on the surface of protective gloves by the action of mechanical and chemical factors, *Polimery* **59**, 136 (2014)
2. E. Irzmańska, A. Stefko, Simulation method for assessing the end of service life of gloves used by workers exposed to mineral oils and mechanical factors, *International Journal of Industrial Ergonomics*, **47**, 61-71 (2015)
3. A. Adamus-Włodarczyk, E. Irzmańska, B. Brycki, Current knowledge about self-healing polymers in the aspect of application for full-rubber protective gloves, *Polimery* **63** (7-8), 495-502 (2018)
4. D.J. Blaiszik, M.M. Caruso, D.A. McIlroy, J.S. Moore, S.R. White, N.R. Sottos, Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials, *Polymer* **50**, 990-7 (2009)
5. Zaborski M, Strąkowska A, Kosmalska A., Kompozycja elastomerowa metylowinylosilikonowa samonaprawiająca się, Patent, PL 218 804 B1, 30.01.2015
6. Adamus-Włodarczyk A., Irzmańska E., Strąkowska A., Szmechtyk T., Laszczak W., Kompozycja elastomerowa na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających, zgłoszenie patentowe, 2019
7. A. Adamus-Włodarczyk, A. Bacciarelli-Ulacha, E. Irzmańska, A. Strąkowska, M. Maślowski, Evaluation of the elastomeric composite self-repair process for the construction of protective gloves, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **26** (4), 104-110 (2018)

Opracowano na podstawie wyników IV etapu program wieloletniego “Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynator program: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy