

Agnieszka Adamus-Włodarczyk, Anna Bacciarelli-Ulacha,  
Emilia Irzmańska

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



Materiały informacyjne CIOP-PIB

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

*Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu 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.*

*Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy*

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

Autorzy:

mgr inż. Agnieszka Adamus-Włodarczyk, dr hab. inż. Emilia Irzmańska – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, Pracownia Ochron Rąk i Nóg, Anna Bacciarelli-Ulacha (pracownik CIOP-PIB w latach 2017-2018)

Zdjęcie na okładce: Bigstock

© Copyright by

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
Warszawa 2019

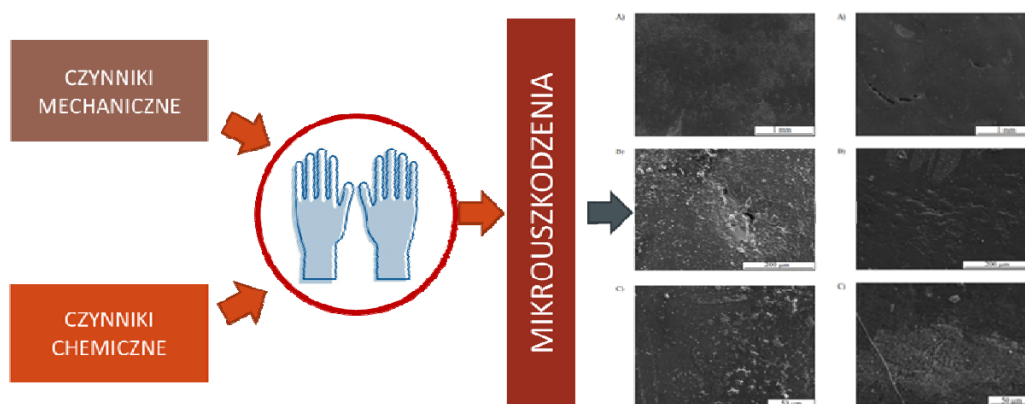
**CIOP**  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa  
tel. (48-22) 623 36 98, [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl)

*W ramach realizacji w CIOP-PIB projektu III.N.10 opracowano **barierowy polimerowy materiał ochronny o właściwościach samonaprawiających** przeznaczony do ochrony przed czynnikami chemicznymi. Materiał ten mogą wykorzystać **producenci całogumowych rękawic ochronnych**.*

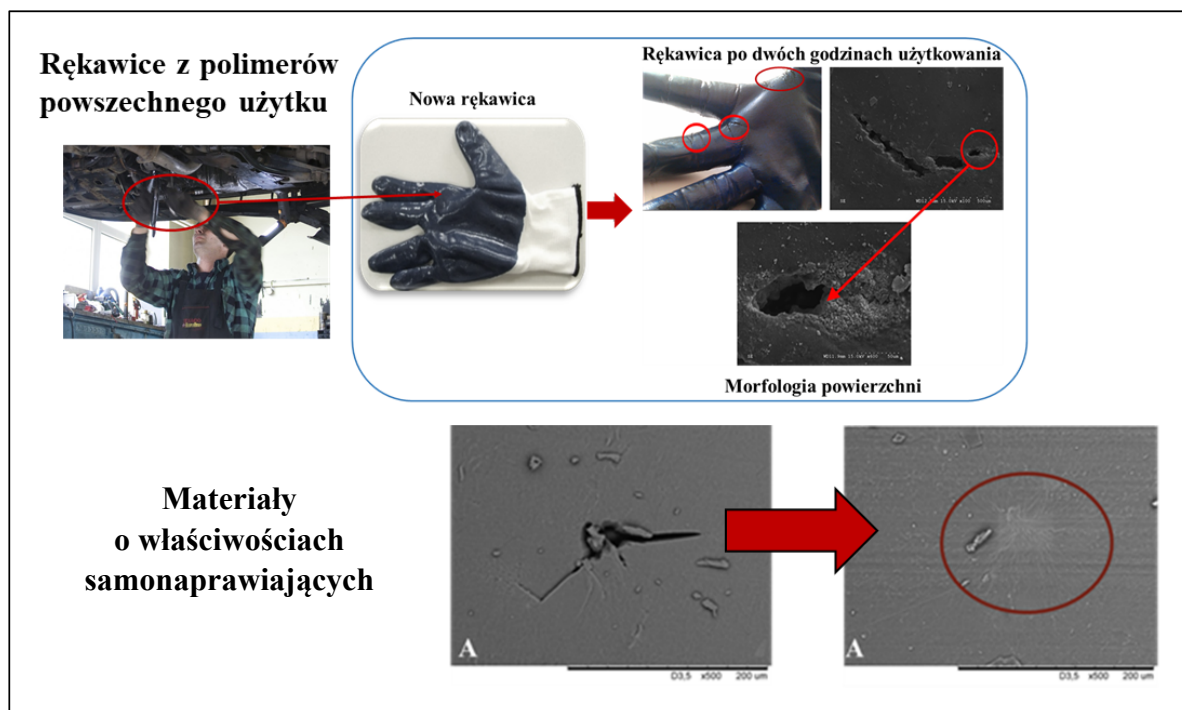
Aktualnie do ochrony przed czynnikami chemicznymi producenci rękawic wytwarzają standardowe rękawice polimerowe, które mają za zadanie odizolować rękę pracownika od bezpośredniego kontaktu z niebezpiecznymi i szkodliwymi substancjami chemicznymi. Są to rękawice szczelne, pięciopalcowe, wytwarzane z kauczuków naturalnych bądź syntetycznych lub z tworzyw sztucznych. Produkuje się rękawice zarówno jednowarstwowe, jak i takie, w których stosuje się układy kilku warstw wykonanych z tworzyw polimerowych lub układy z wkładami tekstylnymi (wkłady dzianinowe lub flokowane włóknami bawełny). Zastosowanie tych układów pozwala uzyskać większą trwałość i odporność mechaniczną tych ochron, a także poprawić ich właściwości higieniczne.

Po pewnym czasie rękawice mogą utracić swoje właściwości ochronne, dlatego aplikacja do ochron rąk materiałów o właściwościach samonaprawiających może zapewnić większe bezpieczeństwo pracy podczas ich użytkowania. Ponieważ materiał rękawicy ochronnej stanowi jedyną i bezpośrednią barierę oddzielającą skórę na dłoniach człowieka od kontaktu z chemikaliami, należy zwrócić uwagę na to, że w materiałach polimerowych zachodzi proces degradacji. Powstają wówczas mikrouszkodzenia materiału polimerowego będące naturalną konsekwencją jego użytkowania. Te 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 [5]

Rozwiązaniem tego problemu są nowej generacji materiały o właściwościach samonaprawiających. Producentom rękawic ochronnych stwarzają one 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 wyrobów i tym samym zapewnia większe bezpieczeństwo podczas prac manualnych (rys. 2).



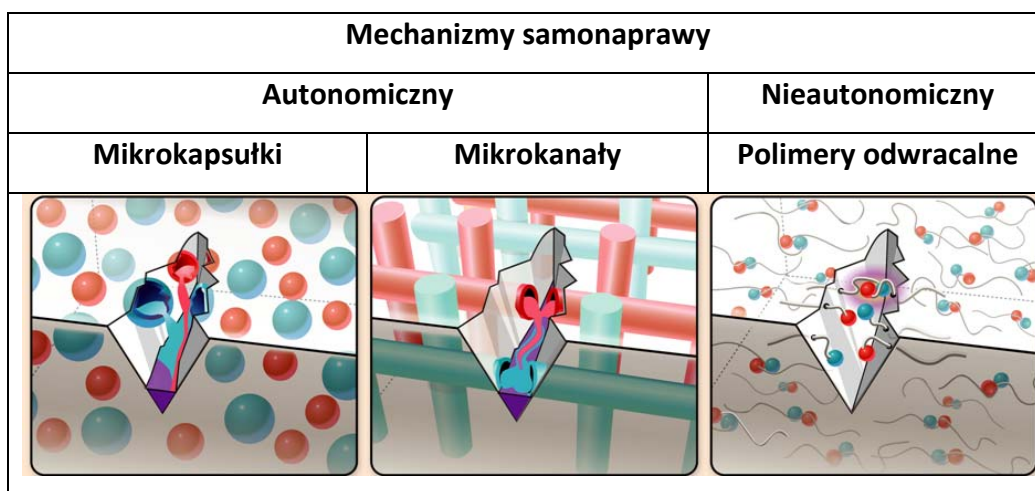
**Rys. 2.** Morfologia powierzchni rękawic po dwóch godzinach użytkowania oraz materiałów o właściwościach samonaprawiających z mikrouszkodzeniem i po procesie samonaprawy [6]

Niewiele jest doniesień literaturowych o zastosowaniu polimerów o właściwościach samonaprawiających do wytwarzania środków ochrony indywidualnej. Wiąże się to z tym, że w procesie technologicznym trudno uzyskać polimery elastyczne o odpowiednich właściwościach mechanicznych mające zdolność do regeneracji. W wielu ośrodkach naukowo-badawczych są prowadzone prace nad syntezą i aplikacją tych materiałów do wielu zastosowań, głównie w przemyśle samochodowym, elektronice, medycynie, budownictwie i lotnictwie. Do tej pory materiałów samonaprawiających się nie stosowano w środkach ochrony indywidualnej.

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

- autonomiczną,
- nieautonomiczną.

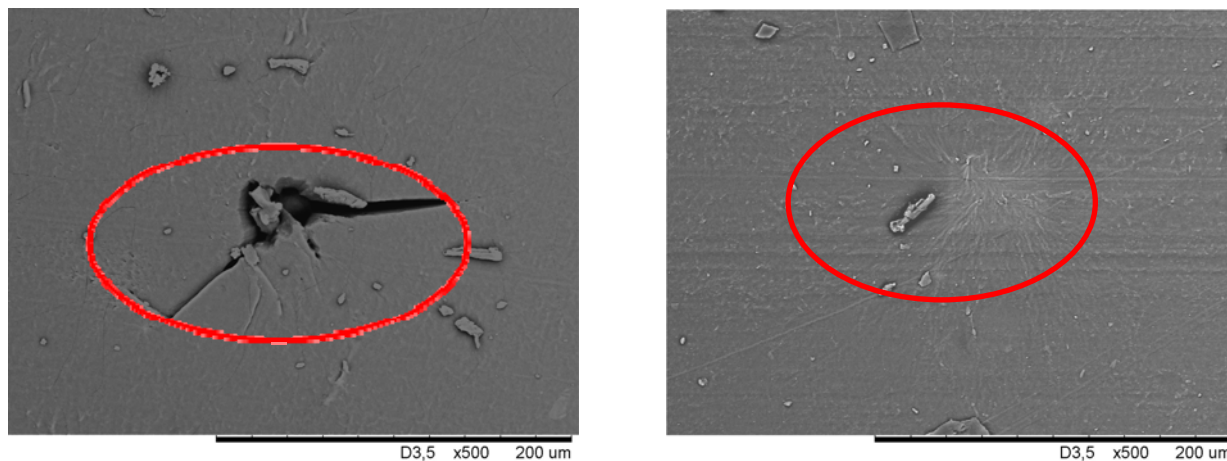
W autonomicznych materiałach samonaprawiających się (AMS) mechanizm samonaprawy samoczynnie rozpoczyna się w odpowiedzi na uszkodzenia lub pęknięcia w materiale. Proces samonaprawy zależy od środka naprawczego i katalizatora osadzonych w matrycy w mikrokapsułkach lub w sieci mikrokanalów. W nieautonomicznych materiałach samonaprawiających się (NMS) samonaprawa następuje przez modyfikację na poziomie struktury sieci polimerowej. Wymaga to jednak bodźca zewnętrznego, który zainicjuje zachodzące wewnątrz matrycy reakcje [2,4]. Zastosowanie odpowiedniego mechanizmu jest uzależnione od wielkości powierzchni uszkodzenia, powtarzalności naprawy i stopnia odzyskania pierwotnych właściwości.



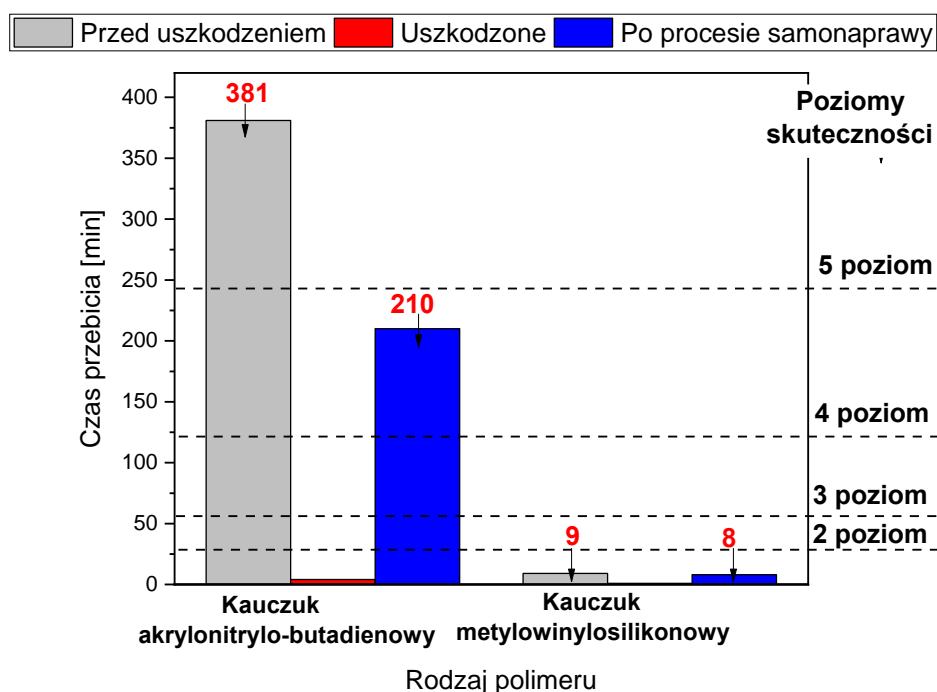
Rys. 3. Rodzaje mechanizmów procesu samonaprawy materiałów [4]

W opracowanych w CIOP-PIB elastomerowych materiałach polimerowych o właściwościach samonaprawiających działa mechanizm nieautonomiczny, oparty na systemach wewnętrznych. Materiały te to kompozyty kauczuku metylwinylosilikonowego oraz akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanym wieloskładnikowym oligomerycznym silseskwioksanem [3,7]. Proces samonaprawy umożliwia w nich obecność silseskwioksanów z grupami zasadowymi oraz kwasowymi, które oddziałując ze sobą, mogą tworzyć mobilne węzły sieci zdolnych do regeneracji i reorganizacji w ośrodku elastomerowym. Bodźcem zewnętrznym do zainicjowania procesu samonaprawy jest bodziec 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 również skuteczność ochrony wyrażoną poziomami skuteczności w zakresie przenikania chemicznego. Dla kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi silseskwioksanami przed

uszkodzeniem uzyskano 5. poziom skuteczności, a po procesie samonaprawy 4. poziom skuteczności. Parametry mechaniczne nie pogorszyły się po procesie samonaprawy i osiągnęły 2. poziom skuteczności w zakresie odporności na ścieranie oraz 1. poziom skuteczności w zakresie odporności na przekłucie [1].



**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 się 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 pozostaną ciekawym i innowacyjnym kierunkiem badań. Podstawowym celem naukowym jest, aby mechanizm samonaprawy materiałów stał się jak najbardziej zbliżony do analogicznych sytuacji w przyrodzie (np. gojenia się skóry, zrostania złamanych kości). Główne kierunki dalszych prac będą dotyczyć:

- 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. Adamus-Włodarczyk A., Bacciarelli-Ulacha A., Irzmańska E., Strąkowska A., Masłowski M., 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).
2. Adamus-Włodarczyk A., Irzmańska E., Brycki B., Current knowledge about self-healing polymers in the aspect of application for full-rubber protective gloves, *Polimery* **63** (7-8), 495-502 (2018).
3. Adamus-Włodarczyk A., Irzmańska E., Strąkowska A., Szmechtyk T., Laszczak W., Kompozycja elastomerowa na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających, zgłoszenie patentowe, 2019.
4. Blaiszik D.J., Caruso M.M., McIlroy D.A., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R., Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials, *Polymer* **50**, 990-7 (2009).
5. Irzmańska E., Dyńska-Kukulska K., Jurczyk-Kowalska M., Characteristics of microstructural phenomena occurring on the surface of protective gloves by the action of mechanical and chemical factors, *Polimery* **59**, 136 (2014).
6. Irzmańska E., Stefko A., 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).
7. Zaborski M., Strąkowska A., Kosmalska A., Kompozycja elastomerowa metylowinylosilikonowa samonaprawiająca się, Patent, PL 218 804 B1, 30.01.2015.