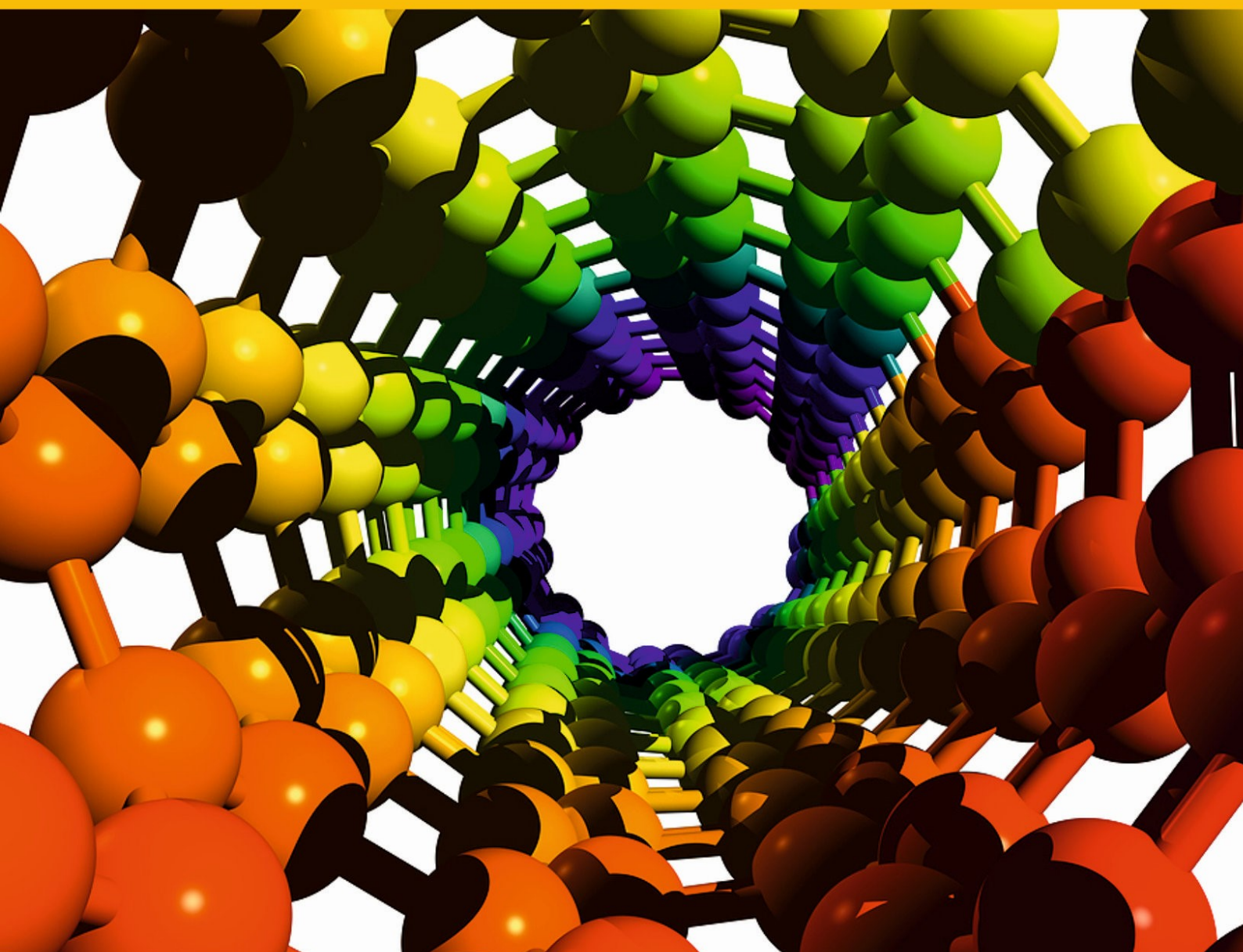


Piotr Sobiech  
Tomasz Jankowski

# Badanie emisji nanoobjektów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi

*Materiały informacyjne*



Opracowano i wydano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej.

Zadanie nr 2.SP.12,

pt. *Opracowanie metodyki badania i budowa stanowiska do określania emisji nanoobjektów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi*

Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy – mgr inż. Piotr Sobiech, dr inż. Tomasz Jankowski

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Fot. na okładce: Maestro2K/Bigstockphoto

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
Warszawa 2022

**CIOP**  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (48-22) 623 46 50, fax (48-22) 623 36 93, [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl)

## Wstęp

Nanotechnologie zostały uznane w Unii Europejskiej za jedne z kluczowych technologii wspomagających, które mają prowadzić do powstawania nowych, innowacyjnych produktów, oraz które mają przyczynić się do tworzenia zaawansowanych i zrównoważonych gospodarek. Szybki wzrost wykorzystania nanomateriałów oraz opartych o nie produktów widoczny jest w skali całego świata [1]. Przyczyną tego trendu jest fakt, iż dzięki nanomateriałom można uzyskiwać produkty o polepszonych parametrach wytrzymałościowych, elektrycznych, optycznych i innych. Wykorzystuje się również właściwości antybakteryjne niektórych materiałów [2-3]. To z kolei powoduje, że z nanotechnologii chętnie korzystają takie branże, jak przemysł chemiczny, elektroniczny, kosmetyczny, motoryzacyjny, tekstylny i inne.

Potencjalnie, nanomateriały mogą być przyczyną występowania niepożądanych efektów dla ludzkiego zdrowia, takich jak stany zapalne, niekorzystne zmiany w układzie sercowo-naczyniowym, układzie neurologicznym oraz innych negatywnych skutków [4-5].

Z tego względu coraz więcej uwagi poświęca się zagadnieniu uwalniania się nanoobjektów z nanomateriałów oraz produktów je zawierających z uwzględnieniem całego cyklu ich życia tj. od produkcji, poprzez użytkowanie aż do utylizacji. Uwalnianie to może następować do gleby, wody oraz powietrza.

Wiedza na temat uwalniania się nanoobjektów z produktów może być istotna z punktu nie tylko ich użytkowników, ale również ich wytwórców oraz np. zarządzających ryzykiem zawodowym i innych.

## Metody badania uwalniania się nanoobjektów z materiałów

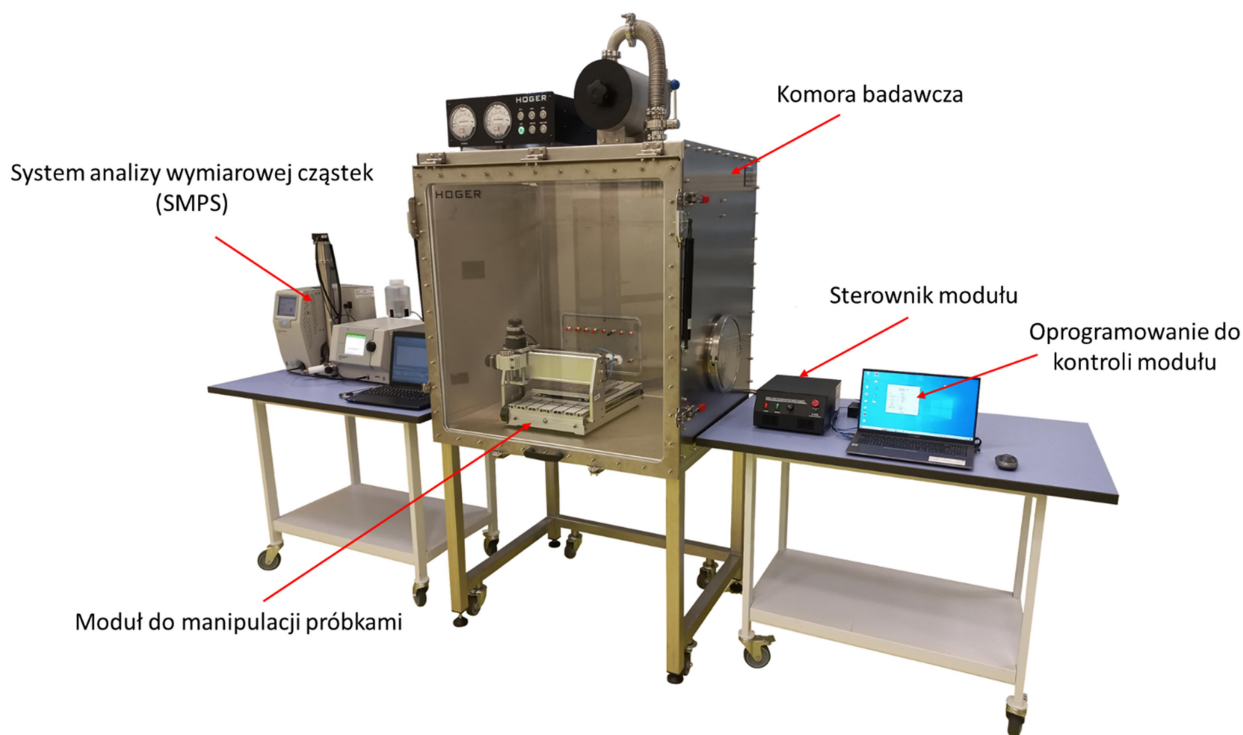
Literatura naukowa oraz normy międzynarodowe zawierają wiele metod badawczych uwalniania się nanoobjektów z produktów opartych o nanomateriały. Wybór metod badawczych uzależniony jest przede wszystkim od postaci produktu (np. proszek, produkt w postaci stałej, czysta forma nanomateriału, kompozyt), środowiska, do którego są emitowane (gleba, woda lub powietrze) a także od procesu uwalniającego nanoobjekty. Przegląd metod badawczych zebrano w artykule [6].

Poniższe opracowanie dotyczy uwalniania nanoobjektów do powietrza przede wszystkim z materiałów litych pokrytych warstwami funkcjonalnymi takimi jak farby, zawiesiny w wyniku symulowania takich procesów jak tarcie, uderzanie, przedmuchiwanie tj. procesów, które mogą występować przy codziennym użytkowaniu badanych produktów.

## Badanie emisji do powietrza nanoobjektów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi

W punkcie tym przedstawiono opis stanowiska badawczego do badania emisji do powietrza nanoobjektów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi, które znajduje się w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym (CIOP-PIB).

Stanowisko badawcze do badania emisji nanoobjektów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi jest autorskim rozwiązaniem, którego założenia powstały w CIOP-PIB. Założenia stanowiska powstały częściowo z wykorzystaniem normy ISO 21683:2019 [7], która dotyczy uwalniania nanoobjektów z farb, lakierów i plastików z dodatkiem pigmentów. Opracowując założenia oparto się również o inne normy dotyczące uwalniania substancji niebezpiecznych z produktów, postarzania próbek [8-11]. Wykorzystano również informacje zawarte w literaturze dotyczące prowadzonych na świecie badań emisji nanoobjektów z produktów zawierających nanomateriały oraz stosowanych komór badawczych [12-18]. Wygląd stanowiska zaprezentowano na rysunku 1.

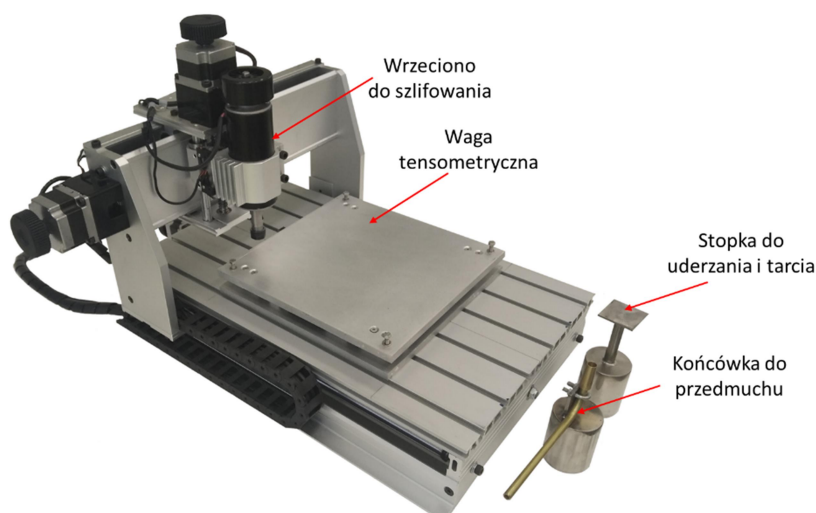


Rysunek 1. Widok stanowiska do badania emisji nanoobjektów z materiałów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi

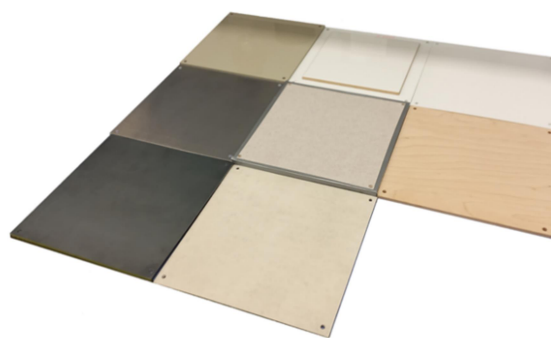
Stanowisko badawcze składa się z dwóch głównych elementów tj. komory badawczej oraz modułu do manipulacji próbkami, który jest umieszczany we wnętrzu komory.

Komora do określania emisji nanoobjektów z materiałów pokrytych warstwami funkcjonalnymi została wykonana w postaci prostopadłociennej, mobilnej komory. Została wykonana, tak by zhermetyzować proces badawczy – 1 klasa szczelności komory zgodnie z normą ISO 10648-2 (wyciek godzinowy mniejszy od 0,05% objętości komory). Komora posiada system wymiany powietrza, który składa się z wentylatora obiegowego, wysokoskutecznych (H14) filtrów powietrza: wlotowego i wylotowego. System wymiany powietrza, który znajduje się na górze komory badawczej umożliwia wytworzenie w objętości komory, atmosfery o stężeniu cząstek tła zbliżonym do 0 cząstek/cm<sup>3</sup> (<10 cząstek/cm<sup>3</sup>).

Moduł, który został opracowany na bazie komercyjnie dostępnej obrabiarki mechanicznej sterowanej numerycznie CNC umieszczany jest we wnętrzu komory i umożliwia manipulowanie badanymi próbkami. Na module, wyposażonym w wagę tensometryczną instaluje się płaską próbkę o wymiarach 25x25 cm. Moduł umożliwia symulacje takich procesów jak tarcie, szlifowanie, uderzanie (nacisk), przedmuchiwanie. Działanie modułu opiera się na komputerowo sterowanym przemieszczeniu końcówek roboczych w mechanicznym kontakcie z badaną próbką. Siła kontaktu (nacisk na próbkę) jest regulowany poprzez silniki krokowe i odpowiednie przekładnie mechanizmu oraz poprzez pomiar wagą. Widok modułu przedstawiono na rysunku 2. Próbki wykonane z różnych materiałów (stal, drewno, płyta gipsowo-kartonowa i inne) przedstawiono na rysunku 3.



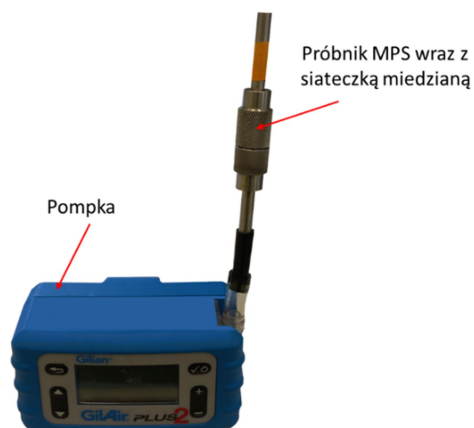
Rysunek 2. Widok modułu do manipulacji próbkami wraz z końcówkami roboczymi



Rysunek 3. Widok próbek wykonanych z różnych materiałów i pokrytych warstwą zawiesiny ditlenku tytanu

W wyniku działania końcówek roboczych modułu na próbkę potencjalnie mogą być uwalniane nanoobiekty. Ich analiza pod kątem stężenia liczbowego, rozkładu wymiarowego może być realizowana za pomocą takich urządzeń jak np. system analizy wymiarowej cząstek (SMPS), liczniki cząstek (np. CPC-Condensation Particle Counter), impaktory kaskadowe ( np. ELPI+ (Electrical Low Pressure Impactor) i inne. Aerosol do analizy pobierany jest w sąsiedztwie 30 cm od próbki.

Nanoobiekty potencjalnie uwalniane podczas testu mogą być również analizowane pod kątem składu chemicznego. W tym celu, aerosol jest pobierany na miedziane siateczki (siatki Cu 400 mesh) montowane w próbniku MPS ((ECOMESURE). W zależności od przewidywanego składu uwalnianych nanoobiektów można wykorzystać inne siateczki np. niklowe (materiał siateczki nie powinien utrudniać analizy EDS tj. energia promieniowania charakterystycznego pierwiastków siateczki nie powinna pokrywać się z energią promieniowania charakterystycznego emitowanych nanoobiektów). Nanoobiekty analizowane są techniką EDS. W przypadku analiz wykonywanych w CIOP-PIB wykorzystywany jest skaningowy mikroskop elektronowy z zimną emisją polową SU8010 (Hitachi, Japonia). Analiza elementarna EDS wykonywana jest przy użyciu systemu Thermo Scientific NORAN System 7 wyposażonego w chłodzony elektrycznie detektor Silicon Drift Detector EDS (Thermo Scientific UltraDry). Widok próbnika MPS wraz z pompką zasysającą aerosol przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Widok próbnika MPS wraz z pompką indywidualną

Warunki środowiskowe panujące w komorze badawczej monitorowane mogą być za pomocą termohigrobarometru.

## Współpraca z Centralnym Instytutem Ochrony Pracy – Państwowym Instytutem Badawczym

Pracownia Aerozoli, Filtracji i Wentylacji zachęca do współpracy przy wykonywaniu badań emisji nanoobjektów z materiałów użytkowych pokrytych warstwami funkcjonalnymi, takimi jak: np. zawiesiny zawierające nanocząstki, farby, lakiery a także próbek zawierających w swym składzie nanomateriały. Pracownia jest również otwarta na współpracę w zakresie badań rozwojowych w opisywanym zakresie.

### Kontakt:

mgr inż. Piotr Sobiech

tel. 022 623 32 66, e-mail: [pisob@ciop.pl](mailto:pisob@ciop.pl)

Zakład: Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych

Pracownia: Pracownia Aerozoli, Filtracji i Wentylacji

## Piśmiennictwo

- [1] Inshakova E., Inshakov O.: World market for nanomaterials: structure and trends. MATEC Web Conf 129. Sevastopol, Russia, September 11-15(2017), 02013
- [2] Guo L., Yuan W., Lu Z., Li C. M.: Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 439 (2013) 69–83.
- [3] Singh A., Singh N.B., Afzal S. et al.: Zinc oxide nanoparticles: a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants. J Mater Sci 53 (2018), 185–201
- [4] Wu D., Ma Y., Cao Y., Zhang T.: Mitochondrial toxicity of nanomaterials, Sci. Total Environ, 72 (2020)
- [5] Schulte P.A., Leso V., Niang M., Iavicoli.: Current state of knowledge on the health effects of engineered nanomaterials in workers: a systematic review of human studies and epidemiological investigations. Scand J Work Environ Health. 45(3) (2020) 217–238
- [6] Sobiech P., Oberbek P.: Metody badania uwalniania się nanoobjektów do powietrza z komercyjnie dostępnych produktów, Inżyniera Materiałowa, 1(6)(2020),9-13
- [7] ISO 21683:2019(E), © ISO 2019 Pigments and extenders — Determination of experimentally simulated nano-object release from paints, varnishes and pigmented plastics. Int. Stand. n.d
- [8] PN-EN ISO 4892-1:2016-06 Tworzywa sztuczne. Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła. Część 1: Zasady ogólne
- [9] PN-EN ISO 54-1:2017-02 Płaskie wyroby tekstylne powleczone gumą lub tworzywami sztucznymi. Część 1: Urządzenie ścierające Tabera
- [10] PN-EN ISO 16000-10:2010, Powietrze wewnątrz -- Część 10: Oznaczanie emisji lotnych związków organicznych z wyrobów budowlanych i wyposażenia -- Badanie emisji metodą małej komory. n.d.
- [11] 16000-36:2018, I., Indoor air — Part 36: Standard method for assessing the reduction rate of culturable airborne bacteria by air purifiers using a test chamber. n.d
- [12] Methner M., Crawford, C., Geraci, C.: Evaluation of the Potential Airborne Release of Carbon Nanofibers During the Preparation, Grinding, and Cutting of Epoxy-Based Nanocomposite Material. J. Occup. Environ. Hyg. 2012, 9, 308–318
- [13] Gomez V.: Comparison of Dust Release from Epoxy and Paint Nanocomposites and Conventional Products during Sanding and Sawing. Ann. Occup. Hyg. 2014, DOI: 10.1093/annhyg/meu046
- [14] Kang J., Erdely A., Afshari A., Casuccio G., Bunker K., Lersch T., Dahm MM., Farcas D., Cena L.: Generation and characterization of aerosols released from sanding composite nanomaterials containing carbon nanotubes. Nanolmpact 2017, 5, 41–50 18
- [15] Ogura I., Okayama C., Kotake M., Ata S., Matsui Y., Gotoh K.: Airborne particles released by crushing CNT composites. J. Phys. Conf. Ser. 2017, 838, 012015



- [16] Golanski L., Guiot A., Pras M., Malarde M., Tardif F.: Release-ability of nano fillers from different nanomaterials (toward the acceptability of nanoproduit). *J. Nanoparticle Res.* 2012, 14, 962
- [17] Guiot A., Golanski L., Tardif F.: Measurement of nanoparticle removal by abrasion. *J. Phys. Conf. Ser.* 2009, 170, DOI: 10.1088/1742-6596/170/1/012014
- [18] Huang G., Park J. H., Cena L. G. Shelton BL., Peters TM.: Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes. *J. Nanoparticle Res.* 2012, 14, 1231