

# Ocena odporności chemicznej polimeru o właściwościach samonaprawiających do zastosowań w rękawicach ochronnych – studium przypadku

Agnieszka Adamus-Włodarczyk<sup>1)</sup>, Emilia Irzmańska<sup>1), \*)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.6.5](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.6.5)

**Streszczenie:** Zawodowa ekspozycja skóry na działanie substancji chemicznych jest zjawiskiem niebezpiecznym. Podczas pracy ręce są narażone na bezpośredni i częsty kontakt z substancjami chemicznymi oraz na mechaniczne urazy prowadzące do uszkodzeń skóry, umożliwiającymi wchłanianie się tych substancji do organizmu. Jednym ze sposobów ochrony jest stosowanie rękawic ochronnych. Tworzywa polimerowe wykorzystywane do produkcji rękawic chroniących przed działaniem chemikaliów są skuteczne, ale ulegają procesowi degradacji. Mikrouszkodzenia materiału polimerowego, będące naturalną konsekwencją ich użytkowania, mogą się przyczyniać do niekontrolowanej penetracji substancji chemicznych do wnętrza ochrony, co prowadzi do bezpośredniego zagrożenia dla użytkownika. Alternatywą mogą być materiały samonaprawiające (*self-healing*), które, uszkodzone mechanicznie, ulegają regeneracji. Zgodnie z normą PN-EN 16523-1+A1:2018-11 zbadano czasy przenikania wybranych substancji chemicznych przez samonaprawiający się polimer. Zastosowano chemikalia najczęściej występujące w środowisku pracy: alkohole alifatyczne, stężone oraz rozcieńczone kwasy i zasady. Ocenie poddano innowacyjny materiał wytworzony z kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi silseskwioxanami. Analizowano odporność chemiczną materiału uszkodzonego i poddanego samonaprawie. Wyniki tego badania stanowią pierwszy krok w kierunku lepszego poznania możliwości aplikacji materiału samonaprawiającego o założonej odporności chemicznej w rękawicach ochronnych przewidzianych do stosowania w warunkach zintegrowanych zagrożeń mechanicznych i chemicznych.

**Słowa kluczowe:** kauczuk akrylonitrylo-butadienowy, polimery samonaprawiające, rękawice ochronne, odporność chemiczna.

## Assessment of the chemical resistance of a polymer with self-healing properties for use in protective gloves – case study

**Abstract:** Professional exposure to chemicals by dermal is a dangerous phenomenon. Hands are most exposed during working on direct and frequent contact with the chemical, as well as mechanical injuries leading to skin damage, which causes faster absorption of compounds into the body. One way to protect is the use of protective gloves. The materials used in the production of gloves that protect against chemicals are effective as a barrier against chemicals, but at the same time have poor resistance to mechanical factors. An alternative can be self-healing materials, which after mechanical damage are self-regenerating. The article presents the results of tests on the permeation time of chemical substances for a self-healing polymer according to PN-EN 16523-1+A1: 2018-11. The study used the most common chemicals in the working environment: aliphatic alcohols, concentrated and diluted acids and bases. The innovative material produced from acrylonitrile-butadiene rubber with implemented silsesquioxanes was assessed. Chemical resistance of the damaged material and subsequently self-repaired was analyzed. The results of this study represent the first step towards better understanding the possibilities of application of self-repair material with the intended chemical resistance to protective gloves provided for use under conditions of integrated hazards mechanical and chemical systems.

**Keywords:** acrylonitrile-butadiene rubber, self-healing polymers, protective gloves, chemical resistance.

<sup>1)</sup> Centralny Instytut Ochrony Pracy-Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, Pracownia Ochron Rąk i Nóg, ul. Wierzbowa 48, 90-133 Łódź.

\*) Autor do korespondencji: [emirz@ciop.lodz.pl](mailto:emirz@ciop.lodz.pl)

Kontakt z substancjami chemicznymi jest niebezpieczny, nie zawsze jednak od razu odczuwamy ich szkodliwe oddziaływanie na nasz organizm. Liczne substancje powodują natychmiastową reakcję – oparzenia lub ostre podrażnienia. Dzieje się tak zwykle w warunkach bezpośredniego kontaktu, np. ze skórą. Niektóre chemikalia, bez wyraźnych tego symptomów, w niewielkich ilościach przenikają do organizmu różnymi drogami i kumulują się w organach wewnętrznych [1, 2]. W warunkach pracy zawodowej bardzo częstym zjawiskiem jest ekspozycja człowieka na różne szkodliwe substancje oraz wynikające z tego skutki ich wzajemnego oddziaływania (niezależne, synergistyczne, antagonistyczne lub sumujące). Najczęściej substancje chemiczne wchłaniają się do organizmu człowieka drogą inhalacyjną (przez układ oddechowy) i dermalną (przez skórę), rzadziej przez przewód pokarmowy. Skóra, przepuszczalna dla bardzo wielu substancji chemicznych, nie stanowi dla nich bariery [3].

W warunkach pracy wchłanianie odbywa się najczęściej przez skórę rąk. Ocenia się, że powierzchnia skóry obu rąk wraz z nadgarstkami (powierzchnia ochraniana noszonymi rękawicami) to ok. 0,26 m<sup>2</sup>, co stanowi ok. 13% powierzchni całego ciała [4]. Ręce podczas pracy są zwykle najbardziej narażone zarówno na bezpośredni i częsty kontakt z substancją chemiczną, jak i na mechaniczne urazy prowadzące do uszkodzeń skóry powodujących szybsze wchłanianie związków do organizmu – dlatego powinny być szczególnie chronione. Jednym ze sposobów takiej ochrony jest stosowanie odpowiednich rękawic ochronnych [5, 6].

Rękawice jako środki ochrony indywidualnej muszą spełniać wymagania określone w normach PN-EN 388+A1:2019-01, PN-EN ISO 374-1:2017-01, PN-EN 16523-1+A1:2018-11. W wypadku rękawic ochronnych ważne jest określenie warunków ich stosowania, w szczególności czasu użytkowania [5, 6]. Rękawice powinny być odpowiednio dobrane do konkretnej aplikacji tak, aby stanowiły nieprzepuszczalną barierę dla substancji chemicznych w przewidywanych warunkach użytkowania.

Przy doborze rękawic ochronnych należy wziąć pod uwagę rodzaj i stężenie substancji, na których działanie użytkownik jest narażony oraz czas kontaktu z nimi podczas pracy. Ważny jest również rodzaj tego kontaktu – stały czy sporadyczny – czy ręka jest zanurzana w substancji, czy tylko narażona na przypadkowy kontakt z kroplami rozpryskanej cieczy, czy też dotyka jedynie zabrudzonej powierzchni. Należy również uwzględnić możliwość kontaktu z kilkoma różnymi substancjami chemicznymi oraz ryzyko wpływu na rękawice czynników mechanicznych (np. intensywne ścieranie powierzchni, rozdarcia lub przecięcia ostrymi przedmiotami) [7]. Do ochrony rąk w miejscu pracy zazwyczaj stosuje się rękawice szczelne, pięciopalcowe, wytwarzane z kauczuku naturalnego lub kauczuków syntetycznych, zarówno jedno-, jak i kilkuwarstwowe, wykonane z tworzyw polimerowych. Wykorzystuje się rów-

nież rękawice całogumowe z wkładami dzianinowymi lub z wewnętrzną powierzchnią polimerową flokowaną włóknami bawełnianymi. Pozwala to na uzyskanie większej trwałości i odporności mechanicznej tych ochron, a także poprawia ich właściwości higieniczne [8].

Skuteczność ochrony w kontakcie z różnymi substancjami i w różnym czasie zależy od rodzaju zastosowanego w rękawicy polimeru [9]. Rękawice wytwarza się z kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych: nitylowego, butylowego, neoprenowego oraz z poli(chloroku winylu) i poli(alkoholu winylowego). Powszechnie wykorzystuje się również komercyjnie dostępne elastomery syntetyczne – hypalon lub viton – o dużej wytrzymałości mechanicznej, odporności na uszkodzenia, skrajne wartości temperatury lub substancje o agresywnym działaniu. Wielu producentów rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi publikuje tabele odporności swoich wyrobów na szereg substancji chemicznych, które mogą być wskazówką w doborze rękawic [10, 11].

Należy jednak pamiętać, że wraz ze zużyciem mechanicznym i starzeniem się tworzywa, którego następstwem może być m.in. degradacja, maleje barierowość rękawicy ochronnej przy bezpośrednim kontakcie materiału z substancją chemiczną. Ponadto rękawice wykonane z takiego samego rodzaju polimeru, ale wyprodukowane przez różnych producentów, mogą mieć – i często mają – różne właściwości ochronne. Wpływa na to szereg czynników: różnice w składzie mieszanek polimerowej, różne warunki technologiczne, różna grubość warstwy polimeru, itp. Podawana przez producenta skuteczność rękawicy jako ochrony przed przenikaniem konkretnej substancji – definiowana jako tzw. czas przebiccia, określany na podstawie wyników badań laboratoryjnych – może się znacznie różnić w warunkach rzeczywistego użytkowania rękawic na stanowisku pracy [12, 13].

Wybór i prawidłowe użycie rękawic ochronnych muszą być oparte na wynikach badań wykazujących odporność chemiczną materiału rękawic na przenikanie wytypowanych substancji chemicznych. Odporność chemiczną rękawic ochronnych ocenia się na podstawie ich:

- degradacji – pogorszenia jednej lub wielu właściwości mechanicznych materiału rękawic ochronnych w wyniku kontaktu z substancją chemiczną;
- penetracji – przedostawania się na poziomie niemolekularnym substancji chemicznej przez porowate materiały, szwy, dziurki lub inne niedoskonałości materiału ochronnego rękawic;
- przenikania – przechodzenia na poziomie molekularnym substancji chemicznej przez materiał rękawic ochronnych obejmującego sorpcję cząsteczek związku na kontaktowanej powierzchni materiału, dyfuzję sorbowanych cząsteczek w materiale oraz desorpcję cząsteczek z przeciwnej strony powierzchni materiału.

Powszechnie wiadomo, że większość produkowanych rękawic ochronnych wykazuje pewien stopień przenikania toksycznych chemikaliów. Jeśli materiał rękawicy ulegnie mikrouszkodzeniom podczas wykonywanej pracy,

zjawisko to staje się tym bardziej niebezpieczne [14, 15]. W materiałach polimerowych zachodzi ponadto proces samodegradacji, skutkujący powstawaniem mikrouszkodzeń w czasie użytkowania.

Rozwiązaniem mogą być materiały nowej generacji o właściwościach samonaprawiających. Autorzy [16] przeprowadzili wstępne badania polimerów samonaprawiających, zastosowanych jako materiały przeznaczone na rękawice chemoodporne, i do tego celu zaproponowali wykorzystanie kauczuku metylowinylosilikonowego. Wyniki badań potwierdziły, że aplikacja tych materiałów może wydłużyć czas bezpiecznego użytkowania rękawic ochronnych i tym samym zapewnić większe bezpieczeństwo podczas pracy. Należy jednak podkreślić, że materiał ten nie jest powszechnie stosowany do produkcji ochron.

Badania są kontynuacją prac nad polimerami samonaprawiającymi z zaimplementowanymi silseskwioxanami, w których kauczuk metylowinylosilikonowy [16] zastąpiono kauczukiem akrylonitrylo-butadienowym, powszechnie używanym do produkcji rękawic ochronnych. Zastosowano mieszkankę elastomerową stanowiącą produkt kopolimeryzacji butadienu i akrylonitrylu, której zalecana temperatura eksploatacji mieści się w przedziale 30–100°C. Mieszanka ta wykazuje odporność na oleje silnikowe, opałowe i transformatorowe oraz dużą wytrzymałość na działanie smarów i płynów hydraulicznych oraz propanu, butanu i benzyny. Wyróżnia się również odpornością na alkohole, wodne roztwory soli oraz rozcieńczonych kwasów i zasad w temperaturze pokojowej. Jest natomiast wrażliwa na działanie olejów i smarów z udziałem silikonu, płyny hamulcowe, których

bazę stanowi glikol oraz ciecze hydrauliczne typu HFD, stężone kwasy, ługi i węglowodory aromatyczne, węglowodory chlorowane oraz estry [17, 18].

Celem pracy była cena skuteczności ochrony przed zagrożeniami zarówno mechanicznymi, jak i chemicznymi samonaprawiającego kauczuku akrylonitrylo-butadienowego, przewidzianego do zastosowania w rękawicach ochronnych. Kryterium oceny wiązało się ze spełnieniem wymagań normy PN-EN 16523-1+A1:2018-11 w zakresie czasu przebicia materiału przez substancje chemiczne najczęściej występujące w środowisku pracy, tj.: alkohole alifatyczne, stężone i rozcieńczone kwasy i zasady.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach zastosowano próbki wytworzone z kompozycji elastomerowej o właściwościach samonaprawiających, sporządzonej na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR) funkcjonalizowanego za pomocą zaimplementowanego izobutylosilseskwioxanu z pochodną kwasu amowego zawierającego grupę kwasową (AA-POSS) oraz aminopropylo(izobutylo)silseskwioxanu (AP-POSS).

Kauczuk akrylonitrylo-butadienowy charakteryzuje się dobrą odpornością chemiczną i budową chemiczną umożliwiającą utworzenie odnawialnych wiązań między łańcuchem polimeru a grupami funkcyjnymi silseskwioxanów. Składy badanych kompozycji przedstawiono w tabeli 1 i tabeli 2.

**T a b e l a 1.** Skład wytworzonych kompozytów polimerowych kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR) z zaimplementowanymi silseskwioxanami

**T a b l e 1.** Composition of polymer composites of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) with implemented silsesquioxanes

Składnik kompozytu	Budowa chemiczna
Kauczuk akrylonitrylo-butadienowy- (NBR) – Perbunan 2846-F	$\left( \text{H}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{H}_2 \right)_n \left( \text{H}_2 - \text{C} - \text{C} \right)_m$
Substancje sieciujące: siarka, ZnO – tlenek cynku, MBT – 2-merkaptobenzotiazol (przyspieszacz sieciowania), TMTD – disiarczek tetrametylotiuramu (przyspieszacz sieciowania), stearyna (aktywator wulkanizacji) Napelniacze: krzemionka pirogeniczna Aerosil 380 o powierzchni właściwej 380 m <sup>2</sup> /g produkcji Degussa-Hüls AG, Niemcy, siarczan baru BaSO <sub>4</sub> , kreda nieaktywna	
Silseskwioxany (POSS) – nanostruktury chemiczne wykorzystane w celu uzyskania określonych właściwości kompozytu elastomerowego:	
Aminopropylo(izobutylo)-POSS (Hybrid Plastics Inc, Hattiesburg, USA) Dalej nazywany: AP-POSS	
Izobutylo-POSS funkcjonalizowany pochodną kwasu amowego (Hybrid Plastics Inc, Hattiesburg, USA) Dalej nazywany: AA-POSS	

**T a b e l a 2.** Skład mieszanki gumowej (phr) kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR) z zaimplementowanymi silseskwioxanami: AA-POSS oraz AP-POSS

**T a b l e 2.** Composition of rubber compound (phr) of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) with implemented silsesquioxanes: AA-POSS and AP-POSS

Kauczuk NBR	Napełniacz Aerosil	AP-POSS	AA-POSS	Siarka	ZnO	MBT	Stearyna
100	20	2,5	2,5	2	5	1	1

### Przygotowanie próbek z kompozycji elastomerowej

Z kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (NBR), odpowiednich napełniaczy oraz wieloskładnikowych oligomerycznych silseskwioxanów za pomocą walcarki (BRIDGE, model 67M 108) przygotowano przedmieszki. Następnie je połączono przy użyciu mikromieszarki w temp. 70°C w czasie 30 minut z szybkością mieszania 50 obr./min. Do otrzymanej kompozycji dodano substancje sieciujące oraz aktywator wulkanizacji i poddano procesowi wulkanizacji w prasie hydraulicznej w temperaturze prasowania 160°C pod ciśnieniem 15 MPa w czasie 40 min.

Próbki do badań wycinano za pomocą wykrojnika o średnicy 68 mm. Przed przystąpieniem do badań próbki aklimatyzowano przez co najmniej 24 h w temp. 23 ± 2°C.

### Przygotowanie próbek do procesu samonaprawy

Wycięte próbki poddawano mikrouszkodzeniom w symulowanych warunkach użytkowania. Przekłucie wytypowano jako reprezentatywny sposób uszkodzenia próbki [16], najlepiej symulujący wielkość i kształt mikrodefektów, mogących się pojawiać w rękawicach ochronnych stosowanych na stanowiskach pracy, na których występuje zagrożenie kontaktem z ciekłymi substancjami chemicznymi [2].

W celu sprawdzenia skuteczności procesu samonaprawy materiałów polimerowych o właściwościach samonaprawiających na ich powierzchni dokonywano celowych mikrouszkodzeń. Symulację przekłucia wykonano w centralnym punkcie próbki za pomocą igły o średnicy 0,45 mm ustawionej pod kątem 90° do powierzchni próbki.

Zewnętrznym bodźcem do rozpoczęcia procesu samonaprawy była podwyższona temperatura zwiększająca ruchliwość grup jonowych, co skutkowało odbudową wiązań i zwiększeniem gęstości sieci polimerowej [10].

Uszkodzone próbki przed procesem samonaprawy kondycjonowano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez 24 h.

### Metodyka badań

Badania przenikania substancji chemicznej przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 16523-1+A1:2018-11 z wykorzystaniem układu otwartego – chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem płomieniowo-joniza-

cyjnym GC-FID oraz układu zamkniętego – czujnika konduktometrycznego połączonego z pompą perystaltyczną.

Odporność rękawic ochronnych na przenikanie ciekłej substancji chemicznej określano na podstawie pomiaru znormalizowanego parametru definiowanego jako czas detekcji przebiccia (NBT) substancji chemicznej przez materiał ochronny, który odpowiada znormalizowanej szybkości przenikania (NPR) równej 1 µg/(cm<sup>2</sup> · min).

Interpretację parametru NBT podaje tabela 3.

**T a b e l a 3.** Poziomy skuteczności ochrony przed przenikaniem substancji chemicznych przez materiał [9]

**T a b l e 3.** The performance level of resistance to permeation by liquid chemicals [9]

Czas przebiccia, min	Poziom skuteczności
> 10	1
> 30	2
> 60	3
> 120	4
> 240	5
> 480	6

Próbki umieszczane w celce przenikania oddzielały testowaną substancję chemiczną od medium zbierającego. Medium zbierające było analizowane ilościowo pod względem stężenia substancji chemicznej, a więc jej ilości, która przeniknęła przez badany materiał w funkcji czasu, który upłynął od chwili początkowego kontaktu związku z materiałem.

### Badanie przenikania substancji chemicznych z zastosowaniem układu otwartego

W układzie otwartym znormalizowany czas detekcji przebiccia był wyznaczany pośrednio, na podstawie wysokości piku chromatograficznego odpowiadającego stężeniu granicznemu określone dla szybkości przenikania 1 µg/(cm<sup>2</sup> · min).

Stężenie graniczne, obliczone wg równania (1) przy założeniu, że medium zbierające przepływało z szybkością 350 cm<sup>3</sup>/min, a eksponowana powierzchnia próbki była równa 20,42 cm<sup>2</sup>, wynosiło 0,058 µg/cm<sup>3</sup>.

$$C_i = \frac{A \cdot P}{F} \quad (1)$$

gdzie:  $P$  – szybkość przenikania [ $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ],  $C_i$  – stężenie graniczne,  $F$  – szybkość przepływu medium zbierającego ( $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ ),  $A$  – eksponowana powierzchnia próbki materiału ( $20,42 \text{ cm}^2$ ).

Badanie przenikania substancji chemicznych prowadzono metodą chromatografii gazowej sprzężonej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną na stanowisku wyposażonym w: generator azotu (NG 2081, Alltech), sprężarkę powietrza, generator wodoru (SPE 300HC Hydrogen Generator, Union Space International, Ltd.), rotametr (zakres pracy  $33\text{--}833 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), celkę przenikania LABC.de (Pracownia Szklania Technicznego), pompę strzykawkową (Thermo Scientific ORION M365) oraz podczas kalibracji w mikrostrzykawkę (Hamilton) o objętości  $10 \text{ mm}^3$ , chromatograf gazowy FID (ATI Unicam 610 Series).

Badania laboratoryjne prowadzono w następujących warunkach:

Aparatura badawcza: kolumna kapilarna bez wypełnienia, temperatura kolumny  $200^\circ\text{C}$ , temperatura detektora  $250^\circ\text{C}$ , temperatura dozownika  $200^\circ\text{C}$ , gaz nośny azot, szybkość przepływu gazu nośnego przez kolumnę chromatograficzną  $54\text{--}56 \text{ cm}^3/\text{min}$ , detektor płomieniowo-jonizacyjny (płomień wódor-powietrze), napięcie pomiarowe na detektorze  $1 \text{ V}$ , czułość średnia, temperatura otoczenia  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , próbkowanie co  $1 \text{ min}$ .

Medium zbierające: rodzaj powietrze, szybkość przepływu  $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ , ustawienia na skali rotametu 21.

Testowana substancja chemiczna: propan-2-ol (99,9% czystość GC, Merck KGaA), *n*-heptan, objętość  $45 \text{ cm}^3$ .

#### Badanie przenikania substancji chemicznych z zastosowaniem układu zamkniętego

Znormalizowany czas detekcji przebiccia w układzie zamkniętym wyznaczano pośrednio z wykorzystaniem czujnika konduktometrycznego na podstawie zmiany przewodności właściwej odpowiadającej zmianie stężenia przy szybkości przenikania  $1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ .

Obliczone wg równania (2) stężenie graniczne, przy założeniu, że całkowita objętość medium zbierającego wynosiła  $115 \text{ cm}^3$ , eksponowana powierzchnia

próbki  $20,42 \text{ cm}^2$ , próbkowanie co  $1 \text{ minutę}$ , wynosiło  $0,178 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

$$P_i = \frac{(C_i - C_{i-1}) \cdot V_t}{(t_i - t_{i-1}) \cdot A} \quad (2)$$

gdzie:  $C_i$  – stężenie testowanej substancji chemicznej w czasie  $t_i$  [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ];

$C_{i-1}$  – stężenie testowanej substancji chemicznej w czasie  $t_{i-1}$  [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ];

$V$  – całkowita objętość medium zbierającego [ $\text{dm}^3$ ];

$A$  – eksponowana powierzchnia próbki materiału ( $20,42 \text{ cm}^2$ ).

Stanowisko badawcze do badań w układzie zamkniętym było wyposażone w: celkę przenikania, pompę perystaltyczną typ 372.C, czujnik konduktometryczny typ CPC 401 (Elmetrion) o zakresie pomiarowym  $0,001 \mu\text{S}/\text{cm}\text{--}1 \text{ mS}/\text{cm}$ , rejestrator.

Badania laboratoryjne prowadzono w następujących warunkach:

Aparatura badawcza: temperatura otoczenia  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , ustawienie wskaźnika na pompie perystaltycznej  $40 \text{ rpm}$ , częstotliwość próbkowania  $1 \text{ min}$ .

Medium zbierające: woda dejonizowana, całkowita objętość  $115 \text{ cm}^3$ , przewodność właściwa  $<1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

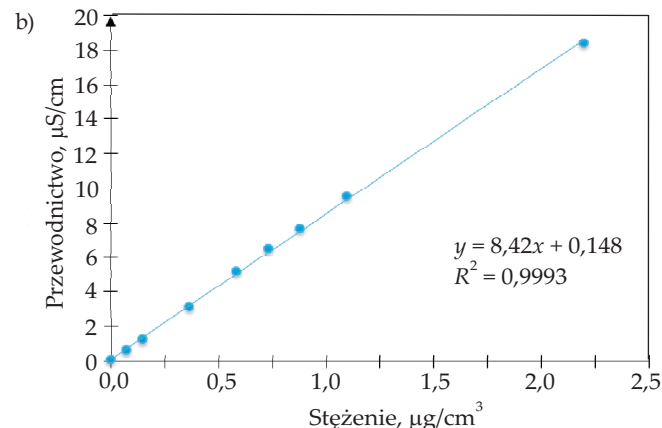
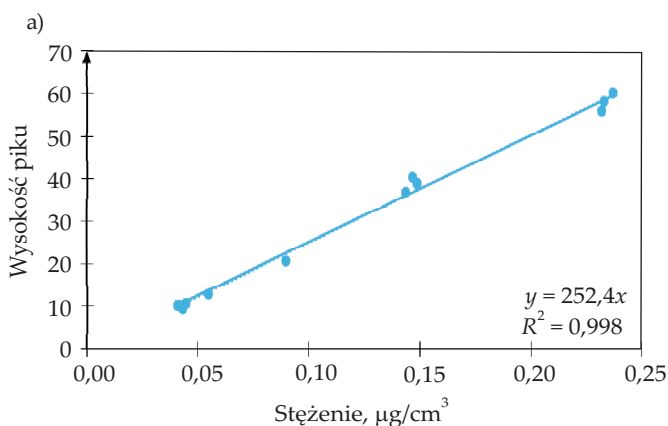
Testowana substancja chemiczna: 96% kwas siarkowy (cz.d.a., Chempur), wodorotlenek sodu (cz.d.a., Chempur), objętość  $45 \text{ cm}^3$ .

#### Analiza statystyczna

Wyniki badań poddano analizie statystycznej w programie SPSS Statistics 25.0. Zastosowano test t-Studenta dla dwóch prób zależnych.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzono badania odporności chemicznej kompozycji o właściwościach samonaprawiających na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego na różne rodzaje substancji chemicznych: alkohole alifatyczne, stężone oraz rozcieńczone kwasy i zasady.



Rys. 1. Krzywa wzorcową do wyznaczania czasów przebiccia za pomocą: a) propan-2-olu, b) 96-proc. kwasu siarkowego  
Fig. 1. Standard curve for determining breakthrough times with: a) propan-2-ol, b) 96% sulfuric acid

Z zastosowaniem krzywych wzorcowych określono czas detekcji przebicia (NBT) substancji chemicznej przez materiał próbki, odpowiadający znormalizowanej szybkości przenikania (NPR). Przykładowe krzywe wzorcowe przedstawiono na rys. 1.

Na podstawie wyników badań metodą chromatograficzną i konduktometryczną obliczono czas przebicia materiału próbki przez badane substancje chemiczne. Czas przebicia, wyrażony w minutach lub godzinach, to czas upływający od chwili pierwszego kontaktu danej substancji chemicznej z zewnętrzną powierzchnią próbki do chwili pierwszego wykrycia jej obecności na wewnętrznej powierzchni próbki. Jeśli po 8 godzinach nie obserwuje się istotnego wydłużenia czasu przebicia, odpowiadającego szybkości przenikania równej  $1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ , podaje się wynik  $>480 \text{ min}$  (lub  $>8 \text{ h}$ ). Skuteczność ochrony przed działaniem substancji chemicznej gwarantuje materiał rękawic o najdłuższym czasie przebicia.

Podczas wykonywania pracy przez użytkownika rękawice ochronne są stale narażone na działanie mechanicznych czynników zewnętrznych powodujących ich mikrouszkodzenia. W wypadku rękawic zapewnia-

jących ochronę przed ciekłymi substancjami chemicznymi jest istotne określenie czasu bezpiecznego użytkowania. Ocena organoleptyczna, najprostsza z metod, przydatna jest tylko wtedy, gdy zmiany na powierzchni rękawic są zauważalne dla ludzkiego oka. Problemem są jednak wszystkie mikropęknięcia i mikroprzekłucia występujące w strukturze materiału rękawicy, a więc niewidoczne, stwarzają bowiem zagrożenie niekontrolowanym przenikaniem substancji chemicznej, bez możliwości szybkiej reakcji użytkownika. Alternatywą dla materiału powszechnie stosowanych rękawic ochronnych mogą być materiały o właściwościach samonaprawiających.

Zbadano przenikalność przedstawicieli grup substancji chemicznych: alkoholi, alkanów, stężonych kwasów i zasad przez materiał próbki rękawic w stanie oryginalnym, uszkodzonym w wyniku symulowanego przekłucia igłą oraz po procesie samonaprawy, który przebiegał w temp.  $70^\circ\text{C}$  w ciągu 24 h. Szczegółowe wyniki badań zamieszczono w tabelach 4–6 i na rys. 2–4.

Kauczuk akrylonitrylo-butadienowy z zaimplementowanymi silseskwioxanami: AA-POSS oraz AP-POSS wykazywał bardzo wysoki poziom skuteczności ochrony

**T a b e l a 4.** Wyniki badań przenikania propan-2-olu oraz *n*-heptanu przez materiał kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS

**T a b l e 4.** Results of permeation of propan-2-ol and *n*-heptane by an acrylonitrile-butadiene rubber composite material with implemented AA-POSS and AP-POSS

Stan próbki	Średnia grubość próbki mm	Masa próbki przed badaniem g	Masa próbki po badaniu g	Czas przebicia min
Przenikanie propan-2-olu				
Przed uszkodzeniem	1,15	3,4765	3,5590	381
Uszkodzona	1,05	3,5745	3,7577	0
Po kondycjonowaniu 24 h	1,09	3,2265	3,3790	210
Przenikanie <i>n</i> -heptanu				
Przed uszkodzeniem	1,20	3,4765	3,5239	340
Uszkodzona	1,05	3,3762	3,5239	0
Po kondycjonowaniu 24 h	1,23	3,2735	3,5239	169

**T a b e l a 5.** Wyniki badań przenikania stężonych kwasu siarkowego oraz wodorotlenku sodu przez próbkę kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS

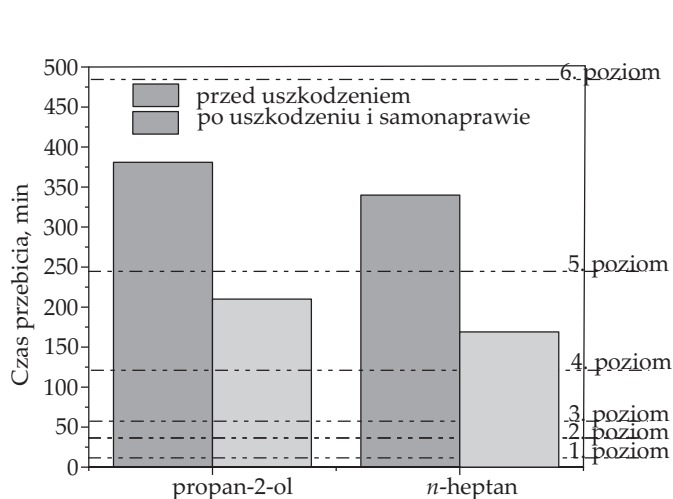
**T a b l e 5.** Results of permeation of concentrated sulfuric acid and sodium hydroxide through a sample of acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS

Stan próbki	Średnia grubość próbki mm	Masa próbki przed badaniem g	Masa próbki po badaniu g	Czas przebicia min
Przenikanie 96-proc. kwasu siarkowego				
Przed uszkodzeniem	1,20	3,4765	3,5239	15
Uszkodzona	1,05	3,3762	3,5239	0
Po kondycjonowaniu 24 h	1,23	3,2735	3,5239	11
Przenikanie 80-proc. wodorotlenku sodu				
Przed uszkodzeniem	1,15	3,4765	3,5590	19
Uszkodzona	1,05	3,5745	3,7577	0
Po kondycjonowaniu 24 h	1,09	3,2265	3,3790	14

**T a b e l a 6.** Wyniki badań przenikania rozcieńczonych kwasu siarkowego oraz wodorotlenku sodu przez próbkę kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS

**T a b l e 6.** Results of penetration of dilute sulfuric acid and sodium hydroxide through a sample of an acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS

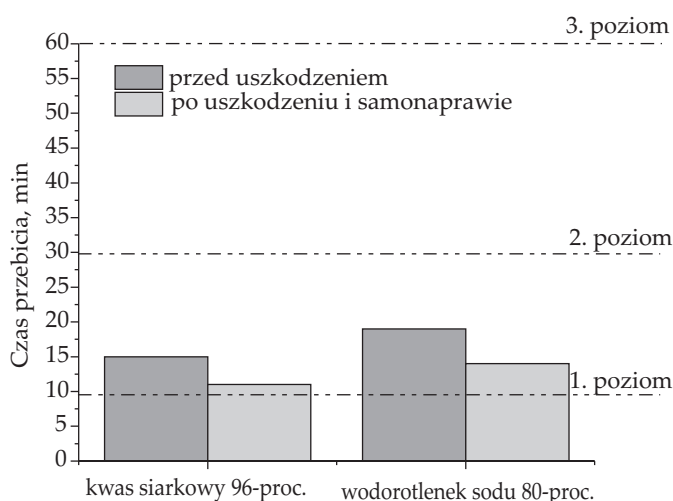
Stan próbki	Średnia grubość próbki mm	Masa próbki przed badaniem g	Masa próbki po badaniu g	Czas przebicia min
Przenikanie 30-proc. kwasu siarkowego				
Przed uszkodzeniem	1,15	3,4765	3,5590	186
Uszkodzona	1,05	3,5745	3,7577	0
Po kondycjonowaniu 24 h	1,09	3,2265	3,3790	162
Przenikanie 30-proc. wodorotlenku sodu				
Przed uszkodzeniem	1,15	3,4765	3,5590	260
Uszkodzona	1,05	3,5745	3,7577	0
Po kondycjonowaniu 24 h	1,09	3,2265	3,3790	247



**Rys. 2.** Skuteczność procesu samonaprawy wyrażona poziomem skuteczności ochrony przed przenikaniem propan-2-olu i *n*-heptanu przez próbkę kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS

**Fig. 2.** The effectiveness of the self-repair process expressed in terms of effectiveness protection against penetration of propan-2-ol and *n*-heptane by a sample of an acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS

przed przenikaniem substancji chemicznych. Próbki wytworzonego kompozytu kauczuku NBR przed uszkodzeniem charakteryzowały się wysokim 5. poziomem skuteczności ochrony (tabela 3) przed przenikaniem propan-2-olu (czas przebicia 381 min) oraz *n*-heptanu (czas przebicia 340 min). Kompozyt kauczuku akrylonitrylo-butadienowego wykazywał najmniejszą odporność na przenikanie stężonego kwasu siarkowego oraz ługu sodowego. Bezpieczny czas kontaktu w tym wypadku wynosił tylko 10 min. Zastosowane rozcieńczone kwasy i zasady stanowiły mniejsze zagrożenie. Nieuszkodzony materiał NBR zapewniał ochronę przed przenikaniem 30-proc. kwasu siarkowego przez 186 min (4. poziom skuteczności). W odniesieniu do rozcieńczonego wodo-



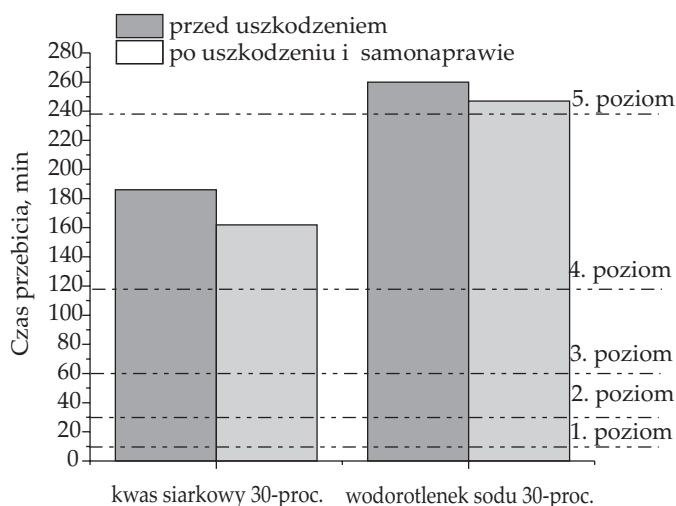
**Rys. 3.** Skuteczność procesu samonaprawy wyrażona poziomem skuteczności ochrony przed przenikaniem 96-proc. kwasu siarkowego i 80-proc. wodorotlenku sodu przez próbkę kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS

**Fig. 3.** The effectiveness of the self-repair process expressed in terms of effectiveness protection against penetration of 96% sulfuric acid and 80% sodium hydroxide by a sample of acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS

rotlenku sodu czas przebicia wynosił 260 min (5. poziom skuteczności).

W materiale próbek uszkodzonych w wyniku symulowanego przekłucia przebicie następowało natychmiast, bez względu na zastosowaną substancję.

Badania odporności na działanie substancji chemicznej, przeprowadzone na próbkach uszkodzonych, powtórzono po poddaniu ich działaniu podwyższonej temperatury przez 24 h. Otrzymane wyniki potwierdziły skuteczność procesu samonaprawy. W wypadku wszystkich badanych próbek wartości czasu przebicia, przed uszkodzeniem i po procesie samonaprawy, były zbliżone. Jedynie w odniesieniu do alkoholu i alkanu czas przebicia po procesie samonaprawy był krótszy, jed-

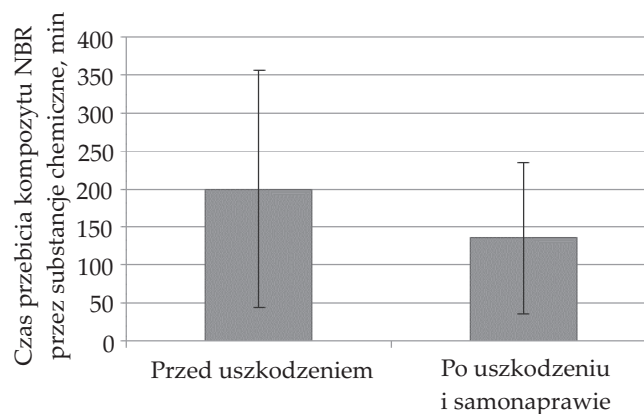


Rys. 4. Skuteczność procesu samonaprawy wyrażona poziomem skuteczności ochrony przed przenikaniem 30-proc. kwasu siarkowego i 30-proc. wodorotlenku sodu przez próbkę kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS

Fig. 4. The effectiveness of the self-repair process expressed in terms of effectiveness protection against penetration of 30% sulfuric acid and 30% sodium hydroxide by a sample of acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS

nak materiał próbki nadal zapewniał ochronę na wysokim 4. poziomie skuteczności (czas przebicia propan-2-olu 210 min, *n*-heptanu – 169 min). W tym wypadku zaobserwowano zmianę o jeden poziom skuteczności. Skuteczność ochrony przed przenikaniem kwasów i zasad przez materiał próbki kompozytu kauczuku NBR, przed uszkodzeniem oraz po uszkodzeniu i następnym procesie samonaprawy, pozostała na tym samym poziomie. Stwierdzono również stały poziom skuteczności ochrony przed przebiciem materiału próbki przez rozcieńczone kwasy i zasady przed uszkodzeniem oraz po uszkodzeniu i procesie samonaprawy kompozytu NBR. Czas bezpiecznego użytkowania ochrony, po jej uszkodzeniu i samonaprawie, się nie zmienił.

W tabeli 7 i na rys. 5 przedstawiono statystyki opisowe i statystyki istotności różnic pomiarów odporno-



Rys. 5. Wynik analizy statystycznej czasów przebicia za pomocą różnych substancji chemicznych próbki kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS i AP-POSS przed uszkodzeniem oraz po uszkodzeniu i samonaprawie

Fig. 5. The result of statistical analysis of breakthrough times using various chemicals of a sample of an acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS before damage and after damage and self-repair

ści materiału kompozytu NBR na przenikanie substancji chemicznych, przed uszkodzeniem oraz po uszkodzeniu i samonaprawie. Przeprowadzona analiza statystyczna wyników pomiarów potwierdziła brak istotnych statystycznie różnic wartości uzyskanych przed uszkodzeniem i po uszkodzeniu i samonaprawie materiału próbek. Pozwala to wnioskować o skuteczności procesu samonaprawy, niezależnie od rodzaju substancji, z którą próbki materiału ochrony miały bezpośredni kontakt w celce przenikania.

Efektywność procesu samonaprawy potwierdza analiza morfologii powierzchni próbki kompozytu NBR, uszkodzonej, a następnie poddanej procesowi samonaprawy (rys. 6).

Niezwykle istotna, ze względu na bezpieczeństwo pracownika, jest możliwość przeprowadzenia wielokrotnego procesu samonaprawy. Zdolność materiału kompozytu NBR do wielokrotnej regeneracji potwierdzono w badaniu odporności próbki materiału ochrony na przenikanie propan-2-olu (tabela 8).

Tabela 7. Statystyki opisowe i statystyki istotności różnic pomiaru odporności próbek kompozytu NBR na przenikanie różnych substancji chemicznych przed ich uszkodzeniem oraz po uszkodzeniu i samonaprawie

T a b l e 7. Descriptive statistics and statistics of the significance of differences in measurement of resistance to penetration of various chemical substances into NBR composite before its damage and after damage and self-repair

	Przed uszkodzeniem		Po uszkodzeniu i samonaprawie		<i>t</i> (5)	<i>p</i>	<i>d</i> Cohena
	<i>M</i>	<i>SD</i>	<i>M</i>	<i>SD</i>			
Czas przebicia min	200,17	156,93	135,50	100,07	1,92	0,11	0,49

*M* – wartość średnia, *SD* – odchylenie standardowe, *p* – wartość istotności statystycznej, *t*(*df*) – wartość statystyki testu *t*-studenta wraz ze stopniami swobody, *d* Cohena – wartość współczynnika siły efektu.

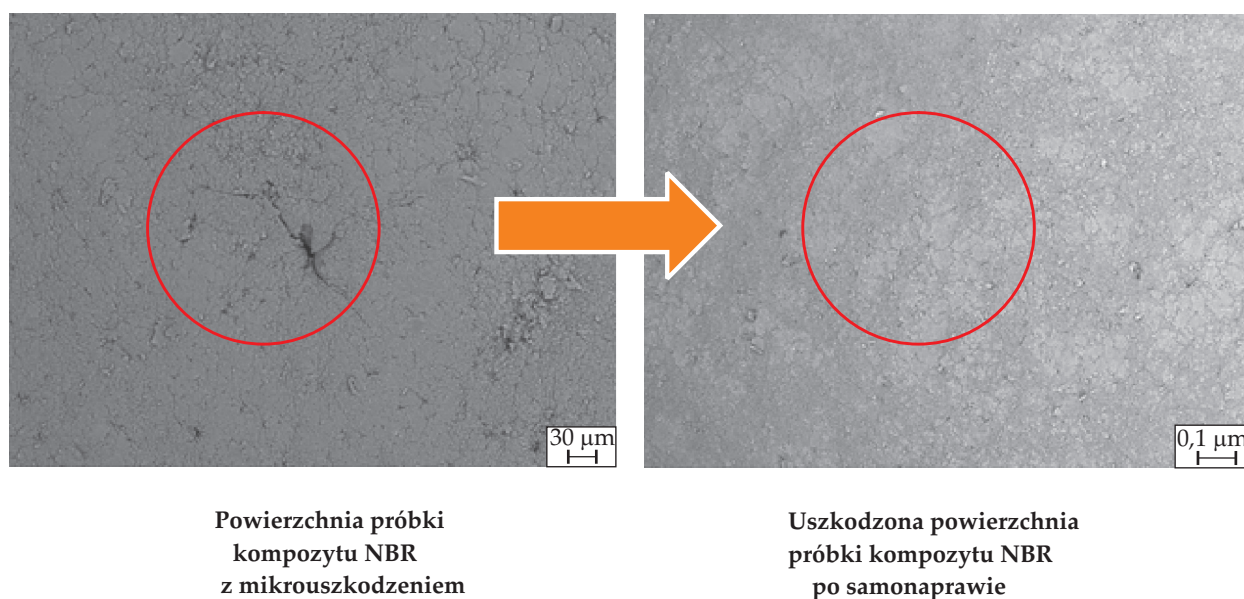
*M* – mean value, *SD* – standard deviation, *p* – statistical significance value, *t*(*df*) – statistical value of the student's *t* test together with degrees of freedom, Cohen's *d* – value of the effect strength coefficient.



**T a b e l a 8.** Wyniki badań przenikania propan-2-olu przez próbkę kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS po wielokrotnym procesie uszkodzenia i samonaprawy

**T a b l e 8.** Results of permeation of propan-2-ol through a sample of an acrylonitrile-butadiene rubber composite with implemented AA-POSS and AP-POSS after repeated damage and self-repair processes

Stan próbki	Czas przebicia min	Poziom skuteczności
Przed uszkodzeniem	381	0
Uszkodzona	0	0
Po pierwszym kondycjonowaniu	210	0
Uszkodzona	0	0
Po drugim kondycjonowaniu	390	5
Uszkodzona	0	0
Po trzecim kondycjonowaniu	420	5
Uszkodzona	0	0
Po czwartym kondycjonowaniu	480	6
Uszkodzona	0	0
Po piątym kondycjonowaniu	> 480	6
Uszkodzona	0	0
Po szóstym kondycjonowaniu	> 480	6



**Rys. 6.** Morfologia powierzchni próbki kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego z zaimplementowanymi AA-POSS oraz AP-POSS przed uszkodzeniem oraz po uszkodzeniu i samonaprawie

**Fig. 6.** Surface morphology of an acrylonitrile-butadiene rubber composite sample with implemented AA-POSS and AP-POSS before damage and after damage and self-repair

Otrzymane wyniki potwierdzają, że mechanizm samonaprawy materiału rękawic ochronnych na bazie kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających pozwala na przeprowadzenie wielokrotnie regeneracji powstających mikrouszkodzeń. Powtarzane procesy wygrzewania materiału prowadzą do wydłużenia czasu przebicia, czyli zwiększenia odporności na przenikanie propan-2-olu. Uzyskany maksymalny 6. poziom skuteczności ochrony utrzymuje się po kolejnych operacjach kondycjonowania.

## WNIOSKI

Przeprowadzone wstępne badania przenikania substancji chemicznych przez materiał kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego o właściwościach samonaprawiających potwierdziły możliwość jego aplikacji do produkcji rękawic ochronnych. Wytworzony materiał charakteryzuje się właściwościami ochronnymi wyrażonymi odpowiednim poziomem skuteczności. W odniesieniu do alkoholu, alkanu oraz rozcieńczonych

kwasów i zasad materiał odznacza się skutecznością ochrony przed przebiciem na wysokim 5. lub 4. poziomie. Po uszkodzeniu i następnym procesie samonaprawy materiału próbki zaobserwowano obniżenie poziomu skuteczności z 5. na 4. tylko w wypadku kontaktu kompozytu NBR z propan-2-olem i *n*-heptanem. W badaniach z wykorzystaniem stężonych kwasów i zasad zarówno przed uszkodzeniem, jak i po uszkodzeniu i procesie samonaprawy próbki materiału rękawic wykazywały najniższy 1. poziom skuteczności, oznaczający, że ochrona rąk jest zapewniona przez zaledwie 10 min. Wnioski te potwierdziła analiza statystyczna. Skuteczność samonaprawy potwierdziła również ocena morfologii powierzchni kompozytu kauczuku akrylonitrylo-butadienowego. Należy jednak podkreślić, że formułowane wnioski bazują na wynikach badań ograniczonej liczby prób. Jednoznaczne potwierdzenie uzyskanych wyników wymaga kontynuacji badań na większej liczbie próbek materiałów.

Artykuł opracowany na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2017–2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych.

#### LITERATURA

- [1] Koradecka D.: “Handbook of Occupational Safety and Health”, CRP Press Taylor & Francis Group: USA, 2010.  
<https://doi.org/10.1201/EBK1439806845>
- [2] Koradecka D.: “Use of Personal Protective Equipment in the Workplace, Handbook of Human Factors and Ergonomics”, John Wiley & Sons Press, USA 2012, str. 895–910.
- [3] Boeniger M.F., Ahlers H.W.: *International Archives of Occupational and Environmental Health* **2003**, 76, 387.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00420-002-0425-2>
- [4] Zak H.N., Kaste L.M., Schwarzenberger K. i in.: *Archives of Environmental Health* **2000**, 55, 336.  
<https://doi.org/10.1080/00039890009604026>
- [5] Irzmańska E., Dyńska-Kukulka K., Jurczyk-Kowalska M.: *Polimery* **2014**, 59, 136.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.136>
- [6] Irzmańska E., Stefko A.: *International Journal of Industrial Ergonomics* **2015**, 47, 61.  
<https://doi.org/10.1016/j.ergon.2015.02.007>
- [7] Irzmańska E., Dyńska-Kukulka K.: *Reviews in Analytical Chemistry* **2012**, 31, 113.  
<https://doi.org/10.1515/revac.2011.121>
- [8] Majchrzycka K., Pościk A.: „Dobór środków ochrony indywidualnej” CIOP-PIB, Warszawa 2007.
- [9] Perkins J.P.: *Applied Industrial Hygiene* **1987**, 6, 222.  
<https://doi.org/10.1080/08828032.1987.10388467>
- [10] Berardinelli S.P., Hall R.: *American Industrial Hygiene Association Journal* **1985**, 46, 60.  
<https://doi.org/10.1080/15298668591394392>
- [11] Krzemińska S., Irzmańska E.: *Medycyna Pracy* **2011**, 62, 435.
- [12] Dolez P.I., Gauvin C., Lara J. i in.: “Effect of industrial contaminants on the resistance of protective gloves to mechanical risks”, Proceedings of the 4<sup>th</sup> European Conference on Protective Clothing (ECPC) Performance and Protection, The Netherlands, Papendal, Arnhem, 10–12 June 2009.
- [13] Dolez P., Gauvin Ch., Lara J., Vu-Khanh T.: *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics* **2010**, 16, 169.  
<https://doi.org/10.1080/10803548.2010.11076837>
- [14] Boeniger M.F., Klingner T.D.: *Applied Occupational and Environmental Hygiene* **2002**, 17, 368.  
<https://doi.org/10.1080/10473220252864978>
- [15] Jaeger D., Kleinhans D., Czuppon A.B., Baur X.: *The Journal of Allergy and Clinical Immunology* **1992**, 89, 759.  
[https://doi.org/10.1016/0091-6749\(92\)90385-F](https://doi.org/10.1016/0091-6749(92)90385-F)
- [16] Adamus-Włodarczyk A., Bacciarelli-Ulacha A., Irzmańska E. i in.: *Textile and Fibres in Eastern Europe* **2018**, 26, 104.  
<https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.1320>
- [17] Kelly K.J., Kurup V.P., Zacharisen M. i in.: *The Journal of Allergy and Clinical Immunology* **1993**, 91, 1140.  
[https://doi.org/10.1016/0091-6749\(93\)90316-8](https://doi.org/10.1016/0091-6749(93)90316-8)
- [18] Spaner D., Dolovich J., Tarlo S. i in.: *The Journal of Allergy and Clinical Immunology* **1989**, 83, 1135.  
[https://doi.org/10.1016/0091-6749\(89\)90457-0](https://doi.org/10.1016/0091-6749(89)90457-0)

Otrzymano 18 XI 2019 r.