

Sylvia Krzemińska, Emilia Irzmańska

ZAGROŻENIE OLEJAMI MINERALNYMI NA STANOWISKACH PRACY ORAZ NOWE ROZWIĄZANIA POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW OCHRONNYCH W WYBRANYCH ŚRODKACH OCHRONY INDYWIDUALNEJ

EXPOSURE TO MINERAL OILS AT WORKSITES AND NOVEL SOLUTIONS FOR POLYMER PROTECTIVE MATERIALS IN SELECTED PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa; Zakład Ochron Osobistych

STRESZCZENIE

Zagrożenie zdrowia pracowników spowodowane kontaktem z olejami mineralnymi występuje przede wszystkim w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, maszynowym, metalowym i motoryzacyjnym. W warunkach środowiska pracy zasadniczą drogą wnikania oleju mineralnego do organizmu człowieka jest układ oddechowy i skóra. Długotrwałe narażenie skóry człowieka na działanie substancji olejowych może prowadzić nie tylko do zmian o charakterze drażniącym i uczulającym. Prowadzone w tym zakresie badania potwierdziły istotny wzrost częstości występowania raka skóry u osób przewlekłe ekspozowanych na działanie olejów mineralnych. Ochrona zdrowia pracowników na stanowiskach pracy, na których występuje zagrożenie kontaktem z olejami mineralnymi, wymaga stosowania, oprócz ochrony zbiorowej i rozwiązań organizacyjnych, środków ochrony indywidualnej o potwierdzonych badaniami laboratoryjnymi parametrach ochronnych i użytkowych. Do podstawowych działań profilaktycznych należy zabezpieczenie skóry człowieka odpowiednią odzieżą ochronną i rękawicami, stanowiącymi skuteczną barierę przed szerokim spektrum związków chemicznych wchodzących w skład olejów mineralnych. Warunkiem projektowania coraz skuteczniejszych i funkcjonalniejszych wzorów odzieży i rękawic jest wiedza na temat materiałów polimerowych użytych do ich wytworzenia. Badania nad zwiększeniem stopnia zabezpieczenia skóry człowieka przed szczególnie toksycznymi substancjami, do których zalicza się oleje mineralne, są prowadzone m.in. w kierunku opracowania nowoczesnych materiałów rękawic i odzieży decydujących o ich olejoodporności. Szybki rozwój nanotechniki oraz użycie nanododatków w produkcji materiałów polimerowych umożliwiły rozpoczęcie prac w kierunku opracowania nowoczesnych nanostruktur polimerowych przeznaczonych do konstrukcji rękawic i odzieży chroniących przed olejami. W artykule przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący materiałów polimerowych stosowanych w środkach ochrony indywidualnej chroniących przed działaniem olejów mineralnych — od tradycyjnych do nanostruktur polimerowych. Med. Pr. 2011;62(4):435–443

Słowa kluczowe: olej mineralny, rękawice ochronne, odzież ochronna, materiały polimerowe, nanokompozyty

ABSTRACT

Exposure of workers to health hazards due to contact with mineral oils occurs primarily in the chemical, petrochemical, machine-building, metallurgic and car industries. Under worksite conditions, the respiratory system and the skin are the primary routes of entry of mineral oils into the human body. Long-term exposure of the skin to oily substances may lead not only to irritation and allergic lesions. The studies conducted in this area have confirmed a significant increase in the incidence of skin cancers in persons chronically exposed to mineral oils. Protection of workers' health at worksites associated with the risk of contact with mineral oils requires, in addition to collective protective and organizational solutions, personal protective equipment with appropriate protection and utility parameters confirmed by laboratory tests. The essential preventive measures include protection of the human skin by means of appropriate protective clothing and gloves, which provide an effective barrier against a wide spectrum of chemical compounds present in mineral oils. Knowledge of polymer materials is the prerequisite for designing more and more effective and functional protective clothing and gloves. Studies aimed at obtaining higher levels of skin protection against varied toxic substances, including mineral oils, have been conducted, among others, to develop modern glove and clothing materials ensuring resistance to oils. The rapid progress of nanotechnology and the use of nanoadditives in polymer materials has made it possible to undertake works aimed at developing modern polymer nanostructures designed for construction of oil-resistant protective clothing and gloves. In this review paper the authors have presented the current knowledge of polymer materials, from traditional ones to polymer nanostructures, used in personal equipment protecting against mineral oils. Med Pr 2011;62(4):435–443

Key words: mineral oil, protective gloves, protective clothing, polymer materials, nanocomposites

Adres autorek: Zakład Ochron Osobistych, Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy,

ul. Wierzbowa 48, 90-133 Łódź, e-mail: sykrz@ciop.lodz.pl

Nadesłano: 9 maja 2011

Zatwierdzono: 8 lipca 2011

Publikacja opracowana na podstawie wyników projektów: nr V.B.10 „Modelowe rozwiązania nanokompozytów polimerowych do zastosowania w materiałach dwufunkcyjnych chroniących przed olejami i czynnikami mechanicznymi” uzyskanych w ramach realizacji II etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowywanego w latach 2011–2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez MNiSW; nr 03.A.13 „Opracowanie metody badania czasu zużycia rękawic chroniących przed olejami mineralnymi i wybranymi czynnikami mechanicznymi” uzyskanych w ramach II etapu ww. programu w zakresie zadań służb państwowych. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy.

RĘKAWICE I ODZIEŻ OCHRONNA ZABEZPIECZAJĄCE PRZED OLEJAMI MINERALNYMI

W warunkach środowiska pracy zasadniczą drogą wnikania olejów mineralnych do organizmu człowieka jest układ oddechowy i skóra. Oleje przedostające się do organizmu poprzez drogi oddechowe oprócz powodowania zmian w płucach wpływają niekorzystnie także na inne narządy wewnętrzne, takie jak wątroba, nerki, nadnercza, a także serce. Absorpcja skórna może przyczynić się również — choć w niezbadanym dotąd stopniu — do zatrucia ogólnoustrojowego czy objawów neurotoksycznych. Długotrwałe narażenie skóry człowieka na działanie substancji olejowych może prowadzić nie tylko do zmian o charakterze drażniącym i uczulającym, ale także nowotworowych. Prowadzone w tym zakresie badania potwierdziły istotny wzrost częstości występowania raka skóry u osób przewlekle ekspozowanych zawodowo na działanie olejów mineralnych (1–8).

Zgodnie z postanowieniami Dyrektywy 89/391/EWG w sprawie wprowadzenia środków w celu poprawy bezpieczeństwa i zdrowia pracowników w miejscu pracy (tzw. dyrektywa ramowa) pracodawca ma obowiązek zapewnić pracownikom bezpieczeństwo i ochronę ich zdrowia w każdym aspekcie związanym z pracą. W myśl tych zapisów pracodawca jest zobligowany do stosowania w tym celu dostępnych środków, takich jak unikanie ryzyka, odpowiednie projektowanie i organizowanie stanowiska pracy oraz stosowanie środków ochrony zbiorowej i indywidualnej. Podstawową zasadą jest przy tym stosowanie środków ochrony indywidualnej dopiero wówczas, gdy nie można uniknąć zagrożeń lub gdy nie można ich wystarczająco ograniczyć za pomocą innych środków.

Nadrzędnymi dokumentami dotyczącymi środków ochrony indywidualnej są w Unii Europejskiej:

- Dyrektywa 89/656/EWG w sprawie minimalnych wymagań w dziedzinie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników korzystających z wyposażenia ochronnego,
- Dyrektywa 89/686/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do środków ochrony osobistej.

Obie dyrektywy przytaczają definicję środków ochrony indywidualnej, które przeznaczone są do noszenia lub używania przez pracownika w celu ochrony przed jednym lub większą liczbą zagrożeń mogących mieć wpływ na jego bezpieczeństwo i zdrowie podczas pracy. Stanowią one bezpośrednie zabezpieczenie użytkownika

przed zagrożeniami występującymi w środowisku pracy. Decyzja o ich zastosowaniu musi być poprzedzona przeprowadzeniem wszystkich możliwych działań — zarówno technicznych, jak i organizacyjnych — mających na celu eliminację zagrożeń u źródła. Jeśli działania zmierzające do całkowitej likwidacji występujących zagrożeń życia lub zdrowia albo ograniczenia ich do wartości dopuszczalnych nie przyniosą oczekiwanych rezultatów, środki ochrony indywidualnej stanowią ostateczną i jedyną barierę chroniącą pracownika przed występującymi zagrożeniami życia i zdrowia.

Ochrona zdrowia pracowników na stanowiskach pracy, na których występuje zagrożenie kontaktem z olejami mineralnymi, wymaga więc stosowania, oprócz ochrony zbiorowej i rozwiązań organizacyjnych, środków ochrony indywidualnej o parametrach ochronnych i użytkowych potwierdzonych badaniami laboratoryjnymi (8). Normy zharmonizowane z Dyrektywą 89/686/EWG określają szczegółowe wymagania dotyczące rękawic i odzieży chroniących przed substancjami chemicznymi. Rękawice chroniące przed olejami mineralnymi zaliczane są do tej grupy rękawic, więc powinny spełniać wymagania określone w normie PN-EN 374-1:2005 (9), tj. muszą być: szczelne (odporne na przesiąkanie), odporne na przenikanie substancji chemicznej (parametr ten jest badany dla każdej substancji chemicznej i poszczególnych jej stężeń zgodnie z przeznaczeniem rękawicy) oraz muszą spełniać wymagania dotyczące minimalnej długości powierzchni rękawicy odpornej na działanie cieczy.

Odzież ochronna powinna natomiast spełniać normę PN-EN 14605+A1:2009 (10), która obejmuje wymaganiami parametry odporności na przenikanie substancji chemicznych, a także parametry związane z wytrzymałością materiału, takie jak odporność na rozdarcie, odporność na ścieranie i zginanie. Przenikanie substancji przez materiały rękawic i odzieży barierowej określane jest na podstawie tzw. czasu przebicia materiału przez badany związek podczas ciągłego kontaktu z nim. Na podstawie tego parametru dokonuje się zakwalifikowania ochrony do jednego z sześciu poziomów skuteczności prezentujących poziom ochrony (11,12). W przypadku rękawic przeznaczonych do manipulowania zaolejonymi przedmiotami wskazane jest spełnienie — poza wymaganiami dotyczącymi odporności na czynniki mechaniczne — odporności części dłoniowej rękawicy na przenikanie konkretnego rodzaju oleju mineralnego, potwierdzonej badaniami według normy PN-EN 374-3:2005 (13).

Do podstawowych działań profilaktycznych w przypadku zagrożenia olejami mineralnymi na stanowiskach

pracy należy zatem zabezpieczenie skóry człowieka m.in. odpowiednimi rękawicami i odzieżą, stanowiącymi skuteczną barierę przed szerokim spektrum związków chemicznych wchodzących w skład olejów mineralnych. Badania nad zwiększeniem stopnia zabezpieczenia skóry człowieka przed szczególnie toksycznymi substancjami, do których zalicza się oleje mineralne, powinny być więc prowadzone m.in. w kierunku opracowania nowych materiałów przeznaczonych do skutecznej ochrony przed olejami mineralnymi (8).

RODZAJE OLEJÓW MINERALNYCH WYSTĘPUJĄCYCH NA STANOWISKACH PRACY

Zagrożenie zdrowia pracowników spowodowane kontaktem z olejami mineralnymi występuje przede wszystkim w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, maszynowym, metalowym i motoryzacyjnym. Oleje mineralne stosuje się między innymi jako smary, środki ochronne przeciw korozji metali, czynniki chłodzące i hartujące, środki antyadhezyjne w przemyśle ceramicznym i budowlanym, środki zmiękczące przy produkcji gumy i tworzyw sztucznych, surowce napędowe, środki natłuszczające w przemyśle tekstylnym oraz komponenty kosmetyków i leków (4,5). Oleje dzieli się ze względu na pochodzenie (co warunkuje także ich skład chemiczny) na mineralne, roślinne, zwierzęce i syntetyczne (14–16).

Oleje mineralne są mieszaninami ciekłych węglowodorów o długich łańcuchach węglowych. Otrzymuje się je głównie w wyniku rafinacji ropy naftowej, lecz także z innych źródeł, np. z łupków bitumicznych metodą wylewania oraz z węgla metodą suchej destylacji lub uwodornienia. Dostępne na rynku oleje stanowią kompozycje składające się z tzw. oleju bazowego (mieszaniny węglowodorów) i dodatków uszlachetniających. Za aktywność rakotwórczą olejów mineralnych są w głównej mierze odpowiedzialne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Oleje i smary pod względem chemicznym mają tak zróżnicowany skład i właściwości, że ich działanie biologiczne jest wielokierunkowe, zależnie od pochodzenia ropy i technologii jej przerobu, procesu rafinacji oraz toksyczności związków dodawanych do olejów w celu poprawy ich właściwości użytkowych.

Oleje mineralne występują jako oleje napędowe, oleje smarowe (np. olej maszynowy, olej silnikowy, olej przekładniowy), oleje opałowe (np. mazut) i olej transformatorowy. Oleje napędowe są mieszaninami węglowodorów parafinowych, aromatycznych i ich po-

chodnych. Oleje smarowe to oleje, których głównym zadaniem jest zmniejszenie tarcia między powierzchniami dwóch stykających się i współpracujących ze sobą ruchomych elementów urządzeń mechanicznych. Mineralne oleje smarowe dzieli się na oleje otrzymywane z ropy naftowej zgodnie z klasycznym schematem przerobu, bez zmiany ich struktury chemicznej, oraz otrzymywane z ropy naftowej, ale przy użyciu technologii zmieniającej strukturę chemiczną węglowodorów. W olejach tych są składniki:

- pożądane — izoparafiny i związki naftenowe jedno-, dwu- i trójpierścieniowe o długim podstawniku alkilowym, węglowodory aromatyczne typu alkilobenzenu oraz dwupierścieniowe węglowodory aromatyczno-naftenowe o długim podstawniku alkilowym;
- niepożądane — wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i wielopierścieniowe związki naftenowe.

Oleje smarowe stanowią pod względem tonażowym i liczby gatunków największą grupę środków smarowych w motoryzacji, transporcie i przemyśle. Oleje opałowe stosuje się do spalania w kotłach parowych lądowych i okrętowych, w piecach metalurgicznych i w innych piecach przemysłowych, turbinach gazowych itp. Oleje transformatorowe, zarówno mineralne, jak i syntetyczne, są stosowane w transformatorach jako izolatory i materiały chłodzące.

Omawiając właściwości i zastosowanie olejów, nie można pominąć płynów do obróbki metali skrawaniem, znanych także pod nazwą cieczy chłodząco-smarujących. Ich zadaniem jest obniżenie temperatury w obszarze ostrza noża oraz zmniejszenie współczynnika tarcia między ostrzem a materiałem obrabianym, a także między ostrzem a wiórem. W efekcie ma to zmniejszyć zużycie ostrza noża, a tym samym zmniejszyć chropowatość powierzchni obrabianych elementów. Spośród wszystkich płynów stosowanych w technologiach obróbki skrawaniem można wymienić dwie podstawowe grupy: oleje obróbkowe (nieemulgujące, sprzedawane w stanie gotowym do użycia) oraz emulgujące płyny obróbkowe (dostarczane w postaci koncentratów do przygotowania emulsji w zakładach pracy). Oleje obróbkowe składają się z bazy mineralnej, syntetycznej lub roślinnej oraz dodatków — EP (extremum press — na wysokie naciski) i przeciw korozji, inhibitorów utlenienia) — a przeznaczone są do obróbki trudno obrabialnych metali (stopów) oraz wykorzystywane tam, gdzie występują duże naciski i duże prędkości obróbki (14–16).

AKTUALNIE STOSOWANE MATERIAŁY POLIMEROWE W RĘKAWICACH I ODZIEŻY CHRONIĄCEJ PRZED OLEJAMI MINERALNYMI

Zadaniem rękawic i odzieży ochronnej stosowanej podczas pracy z olejami jest odizolowanie ręki bądź tułowia pracownika od bezpośredniego kontaktu z tymi substancjami chemicznymi. Aby rękawice i odzież zapewniały ochronę, powinny być wykonane z odpowiednich materiałów polimerowych o podwyższonej odporności na czynniki chemiczne (16). Najczęściej stosowanymi rękawicami ochronnymi podczas prac z olejami są rękawice szczelne i pięciopalcowe, wykonane z materiałów polimerowych olejoodpornych, do których zaliczane są: kauczuk polichloroprenowy (neopren; chloroprene rubber — CR), kauczuk poliakrylonitrylowy (perbunan; nitrile rubber — NBR), poliuretan (polyurethane — PU), poliamid (polyamide — PA) (8,18–21). Odporność wymienionych tworzyw na działanie różnych czynników

chemicznych (w tym olejów) scharakteryzowana została w tabeli 1. Materiały wykorzystywane do odzieży zabezpieczającej przed olejami wytwarzane są z tych samych kauczuków, które stosuje się do produkcji rękawic.

Rękawice przeznaczone do ochrony przed zachlapaniem rąk substancją chemiczną w postaci strumienia cieczy lub pryskających kropli wykonane są z polimeru odpornego na działanie olejów, są szczelne, z długim mankietem sięgającym połowy przedramienia lub ramienia. Rękawice tego typu muszą być wykonane w całości z polimeru odpornego na działanie olejów lub w całości powleczone taką warstwą (łącznie z mankietem). Dodatkowo mogą być wykonane w wariacie na nośniku dzianinowym lub tkaninowym, co poprawia parametry wytrzymałościowe, a jednocześnie podnosi walory użytkowe tych ochron (17).

Z kolei rękawice przeznaczone do ochrony przed zabrudzeniem naoliwionymi elementami aparatury lub

Tabela 1. Polimery stosowane do produkcji rękawic i odzieży, odporne na działanie czynników chemicznych, w tym olejów i smarów (8,18–21)

Table 1. Polymers used for the production of gloves and clothing resistant to chemical agents, therein oils and grease (8,18–21)

Tworzywo Plastics	Odporność chemiczna Chemical resistance	Czynnik powodujący rozkład Agent causing the decomposition
Kauczuk poliakrylonitrylowy / / Polyacrylonitrile rubber (perbunan, NBR)	odporny na węglowodory alifatyczne (benzyna, oleje), alkohole, aminy, kwasy organiczne oprócz octowego, oleje roślinne, średnio stężone kwasy (siarkowy, solny, fosforowy, fluorowodorowy) i zasady, podchloryny / resistant to aliphatic hydrocarbons (gasoline, oils), alcohol, amines, organic acids except for acetic, plant oils, medium concentrated acids (sulfuric, hydrochloric, phosphoric, hydrofluoric) and bases, hypochlorites	chlor, brom, stężone kwasy: azotowy, siarkowy, chlorosulfonowy / chlorine, bromine, concentrated acids: nitrogenous, sulfuric, chlorosulfonic
Kauczuk polichloroprenowy / / Polychloroprene rubber (neoprene, CR)	odporny na węglowodory alifatyczne, kwasy, zasady, alkohole, benzynę, naftę, oleje mineralne, ozon / resistant to aliphatic hydrocarbon, acids, bases, alcohols, gasoline, petroleum, mineral oils, ozone	rozpuszczalniki aromatyczne i chlorowane, stężone kwasy utleniające: azotowy, siarkowy, chlorosulfonowy; podchloryn sodowy, ciekły chlor, chlorek tionylu / / aromatic and chlorinated solvents, concentrated oxidative acids: nitrogenous, sulfuric, chlorosulfonic; sodium hypochlorite, liquid chlorine, thionyl chloride
Polialkohol winylowy / / Polyvinyl alcohol (PVA)	odporny na działanie benzyny i większości rozpuszczalników organicznych, rozpuszczalników aromatycznych (benzen, ksylen) i chlorowanych (trichloroetylen), olejów, tłuszczów i ozonu / resistant to gasoline and most organic solvents, aromatic solvents (benzene, xylene) and chlorinated (trichloroethylene), oils, lipides and ozone	woda / water
Poliuretan / Polyurethane (PU)	odporny na działanie olejów, paliwa i ozonu / resistant to oils, petroleum and ozone	wykazują wrażliwość na działanie mikroorganizmów / / sensitive to microorganisms

innymi przedmiotami, na których znajdują się pozostałości olejów, mogą być produkowane jako rękawice częściowo powlekane odpowiednim polimerem. Warstwa ochronna w takich rękawicach znajduje się w całej części chwytnej i na palcach, a część grzbietową stanowi dzianina, która tylko częściowo jest pokryta tą warstwą (w zależności od odmiany — od czubków palców do połowy długości, czasem do mankietu ściągaczowego lub tkaninowego). Jednocześnie część ręki, która dotyka zanieczyszczonych powierzchni jest chroniona warstwą powlekaną. Ochrona przed zabrudzeniem naoliwionymi elementami jest dodatkową cechą tego typu rękawic, ponieważ ich głównym celem jest ochrona przed czynnikami mechanicznymi. Z tego względu tego typu rękawic nie klasyfikuje się do rękawic chroniących przed chemikaliami. Nie można więc stosować ich w sytuacjach, w których istnieje ryzyko zachlapania rąk olejami w postaci strumienia cieczy czy pryskających kropli (8).

Zastosowanie warstwy flokowanej po wewnętrznej stronie rękawic zwiększa ich wytrzymałość mechaniczną oraz poprawia komfort użytkowania. Flokowanie rękawic polega na nanoszeniu na warstwę materiału rękawicy warstwy ze strzyży tekstylnej lub pyłu bawełnianego. Dodatkowo, pod warstwą foku może znajdować się warstwa materiału właściwego, z którego zrobiona jest rękawica ochronna. W przypadku rękawic odpornych na działanie olejów może to być jeden z olejoodpornych polimerów, tj. perbunan, neopren, PVA lub poliuretan. Stosuje się też kilka warstw różnych materiałów celem zwiększenia odporności chemicznej i mechanicznej, a także podniesienia trwałości rękawic ochronnych (przykładem są rękawice wykonane z neoprenu na kauczuku naturalnym). W celu nadania im właściwości antypoślizgowych rękawice powierzchnię po stronie dłoniowej mają moletowaną, tj. pokrytą drobnymi wypukłościami o różnej strukturze. Moletowanie zmniejsza poślizg rękawicy i ułatwia chwytanie gładkich, śliskich czy mokrych przedmiotów. Innym rozwiązaniem dotyczącym zwiększenia odporności rękawic na działanie olejów są konstrukcje wielowarstwowe z flokowaną warstwą wewnętrzną i moletowaną powierzchnią dłoniową (8,17,23–25).

Odzież zapewniająca ochronę przed działaniem olejów zaliczana jest do typu 3. lub 4. odzieży chroniącej przed substancjami chemicznymi. Zabezpiecza ona przed działaniem zarówno strumienia cieczy, jak i cieczy rozpylonej. Jest wykonana z nośników włókninowych, tkaninowych lub dzianinowych, pokrytych materiałami polimerowymi. Występuje najczęściej

w postaci fartuchów nakładanych dodatkowo na ubranie lub kompletnych kombinezonów ze skarpetami lub z ochraniaczami na buty (26).

NANOTECHNIKA A MOŻLIWOŚCI APLIKACJI NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH DO KONSTRUKCJI RĘKAWIC I ODZIEŻY OLEJODPORNEJ

W ostatnim czasie w związku z wyodrębnieniem nowej grupy materiałów, charakteryzującej się wymiarami pojedynczych cząsteczek na poziomie nanometrycznym oraz ich interesującymi właściwościami fizykochemicznymi, obserwuje się wiele ciekawych rozwiązań. Nanomateriały budzą zainteresowanie środowisk naukowych, przemysłu i instytucji zajmujących się warunkami pracy ze względu na korzystne, a czasem wręcz unikalne właściwości w porównaniu z materiałami wykorzystującymi składniki konwencjonalne o mikrometrowych wymiarach (27–29).

Do wytwarzania odzieży i rękawic chroniących przed olejami mineralnymi wykorzystywane są kompozyty polimerowe, które mogą być wzbogacone w nanododatki charakteryzujące się:

- trzema wymiarami w nm — ditlenek krzemu,
- dwoma wymiarami w nm — nanorurki,
- jednym wymiarem w nm — glinokrzemiany warstwowe.

Do wytwarzania nanokompozytów polimerowych stosowane są głównie glinokrzemiany warstwowe oraz dwuwarstwowe hydroksytlenki metali (27). Zdecydowanie przeważają jednak nanoglinki (glinokrzemiany warstwowe), których udział w ogólnym wykorzystaniu nanomateriałów sięga 70%. Spośród glinokrzemianów warstwowych najbardziej rozpowszechniony jest montmorylonit, następnie hektoryt, bentonit i saponit.

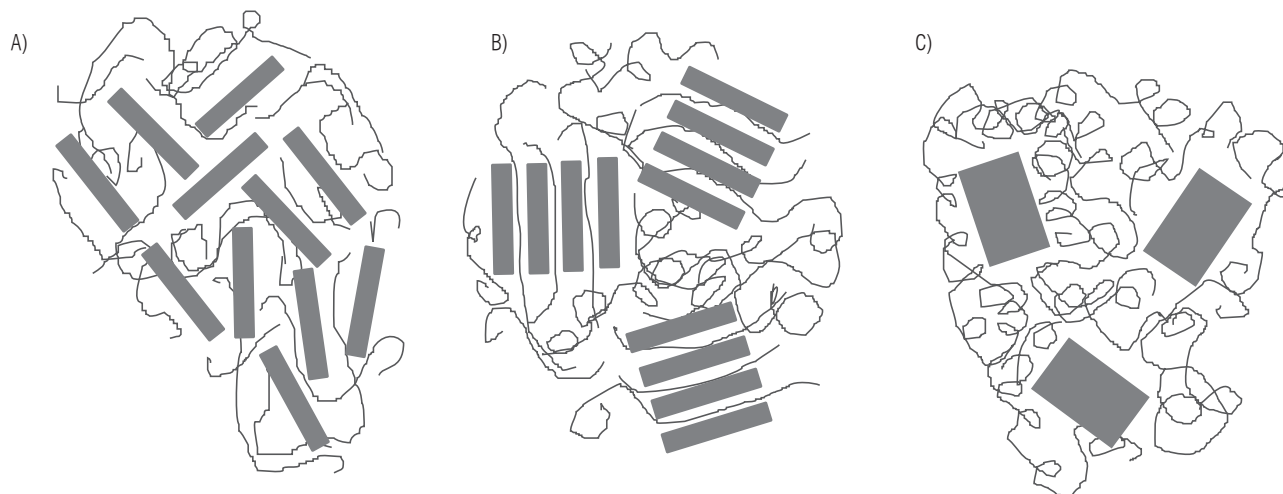
Pojawienie się nowej grupy materiałów, jakimi są nanododatki do kompozytów polimerowych, stworzyło nowe możliwości projektowania także materiałów do zastosowań w wyrobach ochronnych, takich jak odzież i rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi. W oparciu o doświadczenia w innych branżach — wskazujące, że przy osiągnięciu odpowiedniej dyspersji nanonapełniaczy właściwości mechaniczne materiałów ulegają wzmocnieniu, a także zwiększa się odporność na zapalenie i odporność wobec substancji chemicznych oraz następuje zrównoważenie twardości i sztywności — podejmowane są próby aplikacji nanocząstek do materiałów specjalistycznych, które mają stanowić barierę przed szkodliwym oddziaływaniem czynników chemicznych,

w tym olejów. Nanonapełniacze w odróżnieniu od konwencjonalnych składników mogą występować w materiale w mniejszej ilości, przy zapewnieniu takich samych bądź wyższych parametrów. Ze względu na swoje właściwości nanomateriały traktowane są obecnie jako nowe narzędzie do poprawy właściwości wyrobów i uzyskania ich wielofunkcyjności. Intensywnie prowadzone są badania dotyczące nanokompozytów polimerowych przeznaczonych do różnorodnych zastosowań.

Wyróżnia się kilka rodzajów nanokompozytów (30) — nanokompozyty interkalowane (tworzone przez wpasowanie łańcuchów kauczukowych między niezmodyfikowane warstwy krzemionki, podtrzymujące ich regularną przemienność galerii i warstw), nanokompozyty eksfoliowane (warstwy nanokrzemionki są całkowicie rozwarstwione i zdyspergowane w ma-

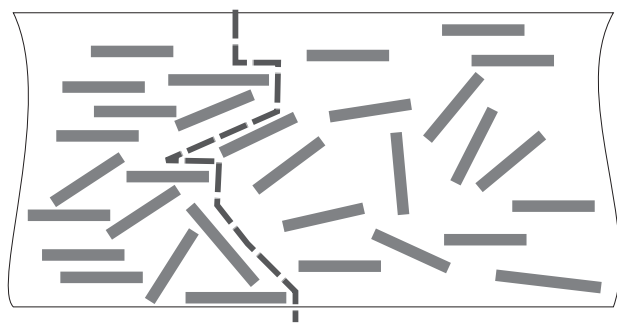
trycy kauczukowej) oraz nanokompozyty pośrednie (częściowo interkalowane i częściowo eksfoliowane). Porównanie struktury nanokompozytów i kompozytu tradycyjnego przedstawiono na rycinie 1.

Uważa się, że nanonapełniacze przyczyniają się do wzrostu właściwości barierowych polimerów w wyniku tworzenia labiryntu lub „zawiłych dróg”, które opóźniają przenikanie cząsteczek substancji przez matrycę polimeru (31). Stwierdzono także, że płytki glinokrzemianów ograniczają dynamikę molekularną łańcuchów polimerowych, co przyczynia się do zmniejszenia dyfuzji cząsteczek substancji chemicznych o małych rozmiarach przez nanokompozyty. Na rycinie 2. zilustrowano wydłużenie drogi cząsteczki substancji chemicznej przenikającej przez materiał polimerowy w wyniku obecności płytek nanonapełniaczy.



Ryc. 1. Struktura kompozytu tradycyjnego i nanokompozytów: A) kompozyt tradycyjny, B) nanokompozyt interkalowany, C) nanokompozyt eksfoliowany (28).

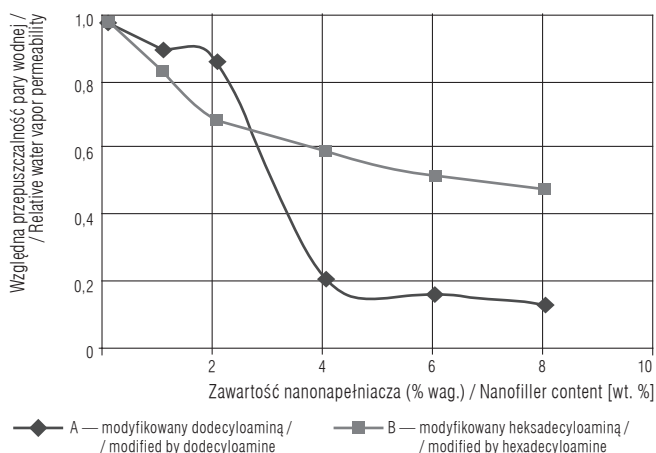
Fig. 1. Structure of conventional composite and nanocomposites: A) conventional composite, B) intercalation nanocomposite, C) exfoliation nanocomposite (28).



Ryc. 2. Wydłużenie drogi cząsteczki substancji chemicznej przenikającej przez materiał polimerowy zawierający płytki nanonapełniaczy (32).

Fig. 2. Route extension of chemical particle permeating through polymer material containing nanofiller plates (32).

Badania barierowości nanokompozytów polimerowych prowadzone są stosunkowo od niedawna. Badania w tym kierunku prowadzili m.in. Chang i wsp. (33), który zaobserwował zmniejszenie przepuszczalności gazów przez materiały otrzymane z poliamidu, zawierające montmorylonit. Przepuszczalność gazów malała wraz ze wzrostem zawartości glinokrzemianu i była niezależna od rodzaju badanego gazu. Dodatek 2% wagowych tego napełniacza powodował spadek przepuszczalności o jeden rząd wielkości. Dalsze zwiększanie zawartości glinokrzemianu aż do 6% wagowych nie powodowało spadku przepuszczalności. Na rycinie 3. przedstawiono wpływ zawartości glinokrze-



Ryc. 3. Wpływ zawartości glinokrzemianu na przepuszczalność pary wodnej przez nanokompozyty poliimidu (A — nanonapełniacz modyfikowany dodecyloaminą, B — nanonapełniacz modyfikowany heksadecyloaminą) (33).

Fig. 3. Influence of nanofiller content on relative water vapor permeability through polyimide nanocomposites (A — nanofiller modified by dodecylamine, B — nanofiller modified by hexadecylamine) (33).

mianu na przepuszczalność pary wodnej (33). Widoczne jest, że szybkości przenikania maleją dla obu modyfikowanych glinokrzemianów wraz ze wzrostem zawartości od 2 do 8% wagowych.

Z kolei Mehrabzadeh i wsp. mierzyli przepuszczalność tlenu i toluenu przez materiały wykonane z niskociśnieniowego polietylenu o dużej gęstości (high density polyethylene — HDPE), zawierające montmorylonit modyfikowany czwartorzędowymi solami (34). Wykazano, że po dodaniu 5% wagowych glinokrzemianu przepuszczalność tlenu i toluenu została zredukowana odpowiednio o 62% i 48%.

Doświadczenia wykonane na nanokompozytach kauczuku naturalnego napełnionego glinokrzemianem wskazują, że czysty kauczuk naturalny charakteryzował się znacznie większym stopniem wchłaniania toluenu (25°C) niż kompozyty tego kauczuku z udziałem nanonapełniaczy (35). Podobne wnioski dotyczące pęcznienia zostały potwierdzone dla kompozytów silikonowych z udziałem glinokrzemianów. Nanokompozyty te wykazały znaczne zmniejszenie pęcznienia toluenu, nawet przy bardzo niskich poziomach napełnienia (1% obj.) (36). Przypuszcza się, że zwiększenie oporu wchłaniania rozpuszczalnika w nanokompozytach kauczukowych jest związane z silnymi oddziaływaniami między matrycą kauczuku a cząsteczkami glinokrzemianu. Ponadto, na zmniejszenie pęcznienia rozpuszczalnika może mieć wpływ obecność dużych powierzchniowo nieprzenikalnych płytek glinokrzemianu.

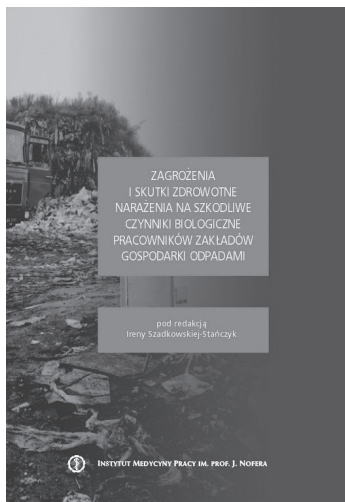
Z przeprowadzonego przeglądu oraz prac prowadzonych w kraju w obszarze aplikacji nanocząstek do materiałów wytwarzanych z kauczuku butylowego z przeznaczeniem na odzież ochronną wynika, że jest możliwy wzrost odporności chemicznej na rozpuszczalniki organiczne przy jednoczesnym wzroście właściwości wytrzymałościowych (37–39). Ze względu na częstość występowania narażenia na oleje mineralne na stanowiskach pracy podjęto badania zmierzające do opracowania nonokompozytowego materiału o zwiększonej odporności na oleje. Przewiduje się, że wprowadzenie nanonapełniaczy płytkowych do struktury wytypowanych polimerów ze względu na ich właściwości wzmacniające powinno przyczynić się do poprawy odporności materiałów zarówno na oddziaływanie olejów, jak i czynników mechanicznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Daniel Anna H.: Chemical protective clothing. American Industrial Hygiene Association, Fairfax 2003
2. Boeniger M.F., Ahlers H.W.: Federal government regulation of occupational skin exposure in the USA. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 2003;76:387–399
3. Lechtenberg-Auffarth E., Orthen B.: Protecting workers from dermal exposure — the German experience. *Proceedings of the International Conference on Occupational & Environmental Exposures of Skin to Chemicals: Science & Policy*; 8–11 września 2002; Hilton Cristal City. The Centers For Disease Control and Prevention, The National Institute For Occupational Safety and Health, Atlanta 2002, ss. 8–11
4. Dolez P.I., Vu-Khanh T.: Recent developments and needs in materials used for personal protective equipment and their testing. *Int. J. Occup. Saf. Ergon.* 2009;4(15):347–362
5. Barański B., Gromica J., Gęśicka E.: Biologiczne działanie olejów mineralnych i narażenie na oleje w niektórych gałęziach przemysłu. Materiały do studiów i badań. Tom 53. *Ochrony osobiste zabezpieczające przed działaniem olejów i rozpuszczalników — materiały z seminarium*. Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa 1981
6. Berardinelli S.P., Hall R.: Site specific whole glove chemical permeation. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1985;46:60–64
7. Oppl R.: Selection, testing and effectiveness in the field of PPE and gloves. *Proceedings of the International Conference on Occupational & Environmental Exposures of Skin to Chemicals: Science & Policy*; 8–11 września 2002; Hilton Crystal City. The Centers For Disease Control and Prevention, The National Institute For Occupational Safety and Health, Atlanta 2002, ss. 20–23

8. Irzmańska E.: Poradnik dla producentów rękawic chroniących przed olejami i smarami. Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2010
9. PN-EN 374-1:2005. Rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i mikroorganizmami. Część 1. Terminologia i wymagania
10. PN-EN 14605+A1:2009. Odzież chroniąca przed cieplymi chemikaliami. Wymagania dotyczące odzieży ochraniającej całe ciało, z połączeniami nieprzepuszczającymi cieczy w postaci płynnej (Typ 3) lub rozpylonej (Typ 4), łącznie z wyrobami zapewniającymi tylko częściową ochronę ciała (Typy PB{3} i PB{4})
11. Gunderson E.C., Kingsley B.A., Witham C.L., Bomberger D.C.: A practical study in laboratory and workplace permeation testing. *Appl. Ind. Hyg.* 1989;4:324–329
12. Perkins J.L.: Chemical protective clothing: I. Selection and use. *Appl. Ind. Hyg.* 1987;6:222–230
13. PN-EN 374-3:2005. Rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i mikroorganizmami. Część 3. Wyznaczanie odporności na przenikanie substancji chemicznych
14. Podniało A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. Poradnik. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002
15. Szczerek M., Wiśniewski M.: Tribologia i tribotechnika. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000
16. Kamińska W.: Zadanie badawcze realizowane w ramach Programu Wieloletniego (2008–2010) pn. Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy pt.: Opracowanie metodyki badania odporności rękawic ochronnych na przenikanie olejów i smarów (etap 1). Sprawozdanie z pracy badawczej zrealizowanej w CIOP-PIB. Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2008
17. Majchrzycka K., Pościk A.: Dobór środków ochrony indywidualnej. Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2007
18. Man V.L., Bastecki V., Vandel G., Bentz A.P.: Permeation of protective clothing materials: Comparison of liquid contact, liquid splashes and vapors on breakthrough times. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1987;48:551–555
19. Xu W., Que Hee S.S.: Permeation of a straight oil metalworking fluid through a disposable and chemically protective nitrile glove. *J. Hazard. Mater.* 2006;137:709–715
20. Xu W., Que S.S., Hee: Permeation of a straight oil metalworking fluid through a disposable nitrile, chloroprene, vinyl, and latex gloves. *J. Hazard. Mater.* 2007;147: 923–929
21. Irzmańska E.: Zadanie badawcze realizowane w ramach Programu Wieloletniego (2008–2010) pn. Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy pt.: Przygotowanie stanowiska do wyznaczania odporności rękawic ochronnych na przenikanie olejów i smarów (etap 2). Sprawozdanie z pracy badawczej zrealizowanej w CIOP-PIB. Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2009
22. Dolez P.I., Renault J.-B., Vu-Khanh T., Gauvin Ch., Lara J., Vu-Khanh T.: Effect of industrial contaminants on the resistance of protective gloves to mechanical risks. Proceedings of the 4th European Conference on Protective Clothing (ECPC). Performance and Protection; 10–12 czerwca 2009; Papendal, The Netherlands. TNO 2009
23. Szczecińska K.: Określenie bezpiecznego czasu i warunków użytkowania środków ochrony rąk przed szczególnie szkodliwymi chemikaliami. Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2003–2004
24. Kingner T.D., Boeiniger M.F.: A critique of assumptions about selecting chemical-resistant gloves: a case for workplace evaluation of glove efficacy. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2002;5(17):360–367
25. Boeniger M.F., Klingner T.D.: In-use testing and interpretation of chemical-resistant glove performance. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2002;5(17):368–378
26. Łęzak K.: Poradnik doboru odzieży ochronnej dla pracowników narażonych na działanie substancji chemicznych. Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2010
27. Zaborski M., Kunert A.: Właściwości elastomerów zawierających napełniacze warstwowe. W: Parasiewicz W., Rzymiski W.M. [red.]. *Elastomery i przemysł gumowy*. Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL” Piastów–Łódź 2006, ss. 229–246
28. Pinnavaia T.J., Beall G.W. [red.]: *Polymer-clay nanocomposites*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester 1997
29. Gołębiewski J.: Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości. *Przem. Chem.* 2004;83(1):15–20
30. Göpferich A.: Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials* 1996;17:103–114
31. Ray S.S., Okamoto M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003;28:1539–1641
32. Nielsen L.E.: Models for the permeability of filled polymers. *J. Macromol. Sci. Chem.* 1967;1(5):929–942
33. Chang J.H., An Y.U., Sur G.S.: Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical

- properties, morphology, and gas permeability. *J. Polym. Sci.: Polymer Phys.* 2003;41:94–103
34. Mai Y.W., Yu Z.Z. [red.]: *Polymer nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge 2006
35. Varghese S., Karger-Kocsis J.: Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer* 2003;44(17):4921–4927
36. Burnside S.D., Giannelis E.P.: Synthesis and properties of new poly(dimethyl-siloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.* 1995;7(9):1597–1600
37. Krzemińska S., Rzymiski W.M.: Permeation of solvents through cured hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber. *Materiały z Konferencji Międzynarodowej Polymeric Materials*. 24–26 września 2008; Halle/Saale, Germany, druck-zuck GmbH 2008, s. PI-57
38. Krzemińska S., Rzymiski W.M.: Barrier properties of hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber vulcanizates exposed to organic solvents. *Proceeding of 4th European Conference on Protective Clothing (ECPC) and NOKEBETEF 9. Performance and Protection*; 10–12 czerwca 2009; Papendal, The Netherlands. TNO 2009, s. 50
39. Krzemińska S., Rzymiski W.M.: Effect of layered silicate on barrier properties of cured butyl rubber. *J. Phys. Conference Series* 2009;146(012007):1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/146/1/012007



PUBLIKACJE
INSTYTUTU MEDYCYNY PRACY IM. PROF. J. NOFERA W ŁODZI

ZAGROŻENIA I SKUTKI ZDROWOTNE NARAŻENIA NA SZKODLIWE CZYNNIKI BIOLOGICZNE PRACOWNIKÓW ZAKŁADÓW GOSPODARKI ODPADAMI

pod redakcją *Ireny Szadkowskiej-Stańczyk*

ISBN 978-83-60818-08-4

Cena: 24,00 zł

Szacuje się, że narażenie na czynniki biologiczne występuje w co najmniej 148 specjalistycznych grupach zawodowych należących do 22 kategorii dużych gałęzi gospodarki. Do grup zawodowych o podwyższonym zagrożeniu tymi czynnikami należą także pracownicy zatrudnieni przy zagospodarowywaniu odpadów komunalnych.

W niniejszej monografii zespół autorów z Zakładu Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi przedstawił wyniki badań własnych tego środowiska zawodowego, a także badań przeprowadzonych w innych ośrodkach naukowych na świecie. Ilustrowana licznymi wskaźnikami ocena ilościowa i jakościowa narażenia na czynniki biologiczne występującego na różnych etapach przetwarzania odpadów została przedstawiona w kontekście technologii stosowanych w tym sektorze gospodarki, charakterystyki stanowisk pracy, występujących skutków zdrowotnych oraz obowiązujących działań prewencyjnych, usankcjonowanych odpowiednimi przepisami prawnymi.

Książka może pomóc pracodawcom i służbom zajmującym się ochroną zdrowia w prawidłowej i pełnej ocenie zagrożeń biologicznych występujących w zakładach gospodarki odpadami, dostarcza też wiedzy o potencjalnych skutkach zdrowotnych, a także umożliwia opracowywanie i uzupełnianie programów prewencyjnych adresowanych do omawianej grupy pracowników.

ZAMÓWIENIA

Zamówień można dokonywać w formie przedpłaty (zamówione pozycje wysyłamy po zaksięgowaniu przelewu) lub za zaliczeniem pocztowym (zamawiający płaci za książkę i przesyłkę przy odbiorze).

Oficyna Wydawnicza (księgarnia)

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera
ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź
tel./faks 42 631 47 19
e-mail: ow@imp.lodz.pl

Księgarnia internetowa

<http://www.imp.lodz.pl/ksiegarnia>

Konto nr 23 1240 3028 1111 0000 2822 2749, Bank Pekao SA, II O/Łódź
(W przelewie prosimy podać tytuł zamawianej pozycji i NIP).