

Sylwia ŁAGAN<sup>1</sup>, Magdalena MARKIEWICZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

<sup>2</sup>Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Biomedycznej CANCRICAT przy Zakładzie Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

## OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH RĘKAWICZEK DIAGNOSTYCZNYCH

**Streszczenie:** Celem pracy była ocena parametrów fizykochemicznych materiałów wykorzystywanych na ochronne rękawice diagnostyczne: lateksowe, nitylowe i winylowe. Przeprowadzono analizę wpływu procesu starzenia (w wodzie zimnej przez 24h i wrzącej przez 30 minut oraz w roztworze 0,9% NaCl, w 40°C i 60°C przez 7 dni) na zwilżalność i swobodną energię powierzchniową materiałów oraz na przebieg krzywej próby rozciągania i jakość powierzchni.

**Słowa kluczowe:** starzenie materiału, statyczna próba rozciągania, obserwacje mikroskopowe, SEP, model Owensa-Wendta

### 1. WSTĘP

Jedną z metod ochrony personelu medycznego przed zagrożeniami biologicznymi są rękawice, które ograniczają kontakt z krwią i płynami ustrojowymi, zmniejszają ryzyko krzyżowego zakażenia patogenami krwiopochodnymi, obniżają migrację bakterii i drobnoustrojów oraz redukują możliwość wystąpienia zranienia narzędziami chirurgicznymi. Jednocześnie rękawice powinny odznaczać się komfortem użytkowania, dopasowaniem do dłoni, możliwością wykonywania ruchów precyzyjnych oraz trwałością, także w niekorzystnych warunkach ich stosowania szczególnie w kontakcie z płynami ustrojowymi [9].

Diagnostyczne rękawice jedнокrotnego użytku mogą być wytwarzane z lateksu kauczuku naturalnego lub z materiałów syntetycznych, głównie z nitylu lub polichlorku winylu. Na jakość bariery ochronnej rękawic wpływa wiele czynników w tym, rodzaj materiału, jego właściwości hydrofobowe i wytrzymałościowe oraz warunki panujące podczas procesu wytwórczego. Ważne jest również przestrzeganie instrukcji dotyczącej zalecanego czasu stosowania, zasad przechowywania oraz systematyczna kontrola jakości wyrobu. W ten sposób ryzyko narażenia personelu medycznego na czynniki niepożądane zmniejsza się, zachowując tym samym pierwotne właściwości rękawic. Każda zmiana natury mechanicznej jak i fizykochemicznej (różnica koloru, struktury, twardości) jest wskazaniem do wymiany rękawic [4,5].

Celem pracy była ocena i porównanie parametrów fizykochemicznych materiałów wykorzystywanych do produkcji ochronnych rękawic diagnostycznych lateksowych, nitrylowych i winylowych. Przeprowadzone badania dotyczyły analizy wpływu procesu starzenia na zwilżalność powierzchni materiałów oraz na wybrane właściwości mechaniczne.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły niesterylne, bezpydrowe, ochronne rękawice diagnostyczne jednokrotnego użytku: (L) lateksowe (mediCARE latex PF, Zarys), (N) nitrylowe (Peha – soft nitrile fino, Hartmann) oraz (W) winylowe (Peha – soft vinyl PF, Hartmann) w rozmiarze M oraz uniwersalnym kształcie. Rękawice przechowywano zgodnie z zaleceniami producenta. Zakres pracy obejmował przeprowadzenie procesów starzenia, oznaczenie chłonności wody, obserwacje mikroskopowe, wyznaczenie kąta zwilżania, swobodnej energii powierzchniowej oraz wykonanie statycznej próby rozciągania dla próbek wzorcowych oraz poddanych starzeniu. Wszystkie próbki pobrane zostały z części grzbietowej rękawicy. W testach starzenia i zwilżania wykorzystano po 3 próbki o wymiarach  $50 \times 50 \pm 0,1$  mm, w teście rozciągania  $120 \times 15 \pm 0,1$  mm i grubości  $g$  wynikającej z grubości rękawic odpowiednio: (L)  $0,08 \pm 0,01$ , (N)  $0,06 \pm 0,01$ , (W)  $0,03 \pm 0,01$  mm.

### 2.1. Proces starzenia i oznaczanie chłonności wody

Do przeprowadzenia procesu starzenia wybrano cztery metody: starzenie w zimnej wodzie przez 24h w temperaturze pokojowej ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ), starzenie we wrzącej wodzie przez 30 minut, trwające 7 dni starzenie w soli fizjologicznej o stężeniu 0,9% odpowiednio w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  oraz  $60^\circ\text{C}$ . Badaniu poddano łącznie 36 próbek, dla każdej metody po 3 próbki danego materiału. Zgodnie z normą PN-EN ISO 62:2000 wykonano obliczenia chłonności wody, mierząc zmiany masy na wadze analitycznej firmy RADWAG z dokładnością do  $10^{-4}$  g.

### 2.2. Wyznaczanie kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej

Do oznaczenia kątów zwilżania oraz wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej na powierzchnię materiału za pomocą mikropipety Vitrum naniesiono 10 kropeł każdej cieczy pomiarowej o objętości 0,5  $\mu\text{l}$ . Następnie dokonywana była rejestracja zdjęć i pomiar otrzymanych kątów z wykorzystaniem oprogramowania SeeSystem 6.3. Do wyznaczenia SEP zastosowano model Owens'a-Wendt'a, który wymaga stosowania dwóch cieczy, jednej polarnej (woda destylowana, Poch S.A), drugiej dyspersyjnej (dijodometan, Merck sp.z o.o.).

### 2.3. Obserwacje mikroskopowe

W obserwacjach mikroskopowych wykorzystano mikroskop firmy Carl Zeiss Stereo Discovery.V8, wyposażony w kamerę AxioCam ERc5S oraz oprogramowanie AxioVision v.4.8.2. Badania zostały wykonane dla próbek wzorcowych materiałów oraz po każdym przeprowadzonym procesie starzenia przy zastosowaniu powiększenia 120x.

### 2.4. Statyczna próba rozciągania

Statyczna próba rozciągania (ISO 527) została przeprowadzona na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 4465 z głowicą pomiarową o zakresie 5 kN i oprogramowaniem TestWorks4. Zastosowano uchwyty zaciskowe. Prędkość rozciągania wynosiła 10 mm/min. Wymiary próbek  $15 \times 100 \pm 1$  mm. Rozciąganie przeprowadzano do

poziomu wydłużenia równego  $60 \pm 1$  mm. Wyznaczono wartości średnich sił występujących przy wydłużeniu próbki równym 20, 40 oraz 60 mm i odpowiadających im wartości średnich naprężeń.

### 3. WYNIKI

Wyniki wpływu procedur starzenia w wodzie na chłonność jak również starzenia w 0,9% roztworze NaCl w temperaturze 40 i 60°C na zmiany kątów zwilżania cieczami pomiarowymi i zmiany swobodnej energii powierzchniowej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości kąta zwilżania, SEP ( $\gamma_S$ ) i jej składowych (dyspersyjnej  $\gamma_S^d$ , polarnej  $\gamma_S^p$ ) oraz chłonności dla badanych materiałów

Material	Średni kąt zwilżania ( $\pm$ odch. standardowe) [°]		$\gamma_S$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_S^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_S^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	chłonność [%]
	woda	dijodometan				
<b>Przed starzeniem (próbka wzorcowa)</b>						
lateks	103,34 $\pm$ 4,27	71,17 $\pm$ 3,78	22,93	22,22	0,70	-
nitryl	94,83 $\pm$ 3,70	73,40 $\pm$ 4,53	23,79	20,99	2,80	-
winył	94,33 $\pm$ 2,78	36,76 $\pm$ 3,35	41,46	41,20	0,27	-
<b>Starzenie w zimnej wodzie (24 h)</b>						
lateks	94,29 $\pm$ 2,58	77,72 $\pm$ 2,97	22,25	18,68	3,57	0,05 $\pm$ 0,05
nitryl	93,61 $\pm$ 4,36	63,17 $\pm$ 2,54	28,70	26,75	1,94	15,87 $\pm$ 1,93
winył	104,89 $\pm$ 5,44	40,80 $\pm$ 3,04	39,30	39,21	0,09	0,19 $\pm$ 0,03
<b>Starzenie w soli fizjologicznej w 40 [°C] (7 dni)</b>						
lateks	95,29 $\pm$ 4,72	59,08 $\pm$ 2,48	30,31	29,10	1,21	-
nitryl	70,23 $\pm$ 5,14	52,76 $\pm$ 4,39	42,22	32,72	9,50	-
winył	72,38 $\pm$ 5,70	45,77 $\pm$ 1,48	43,80	36,60	7,21	-
<b>Starzenie w soli fizjologicznej w 60 [°C] (7 dni)</b>						
lateks	87,23 $\pm$ 3,01	57,11 $\pm$ 2,29	33,29	30,24	3,06	-
nitryl	54,56 $\pm$ 5,25	46,84 $\pm$ 2,82	53,06	36,02	17,05	-
winył	80,34 $\pm$ 1,26	40,90 $\pm$ 4,21	42,62	39,16	3,46	-
<b>Starzenie we wrzącej wodzie (30 minut)</b>						
lateks	72,23 $\pm$ 4,28	61,64 $\pm$ 4,32	37,97	27,63	10,34	0,79 $\pm$ 0,06
nitryl	82,01 $\pm$ 4,83	48,38 $\pm$ 3,34	38,89	35,17	3,72	35,02 $\pm$ 2,37
winył	77,23 $\pm$ 3,42	33,19 $\pm$ 5,39	46,63	42,85	3,78	1,89 $\pm$ 0,10

Zauważono wyraźną tendencję uzyskiwania wyższych wartości chłonności we wrzącej wodzie. Średnia chłonność dla lateksu w wodzie zimnej wyniosła  $0,05 \pm 0,05\%$ , natomiast w wodzie wrzącej osiągnęła wartość ponad 17 razy większą. Dla nitrylu, odpowiednio została osiągnięta chłonność równa  $15,87 \pm 1,93\%$  i uległa ona zwiększeniu ponad 2 razy. Przyspieszone oznaczenie chłonności dla winylu skutkowało uzyskaniem ponad 10-cio krotnie

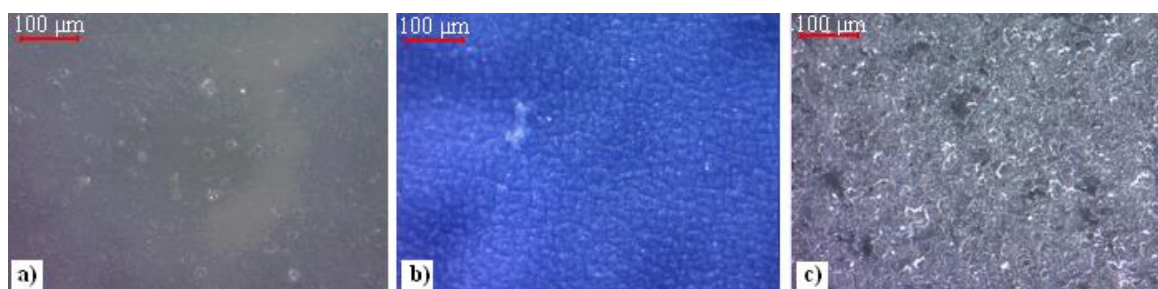
większą wartością, równą  $1,89 \pm 0,10\%$ . Wyniki obserwacji mikroskopowych w postaci zdjęć powierzchni prezentują rys.1.– rys.5.



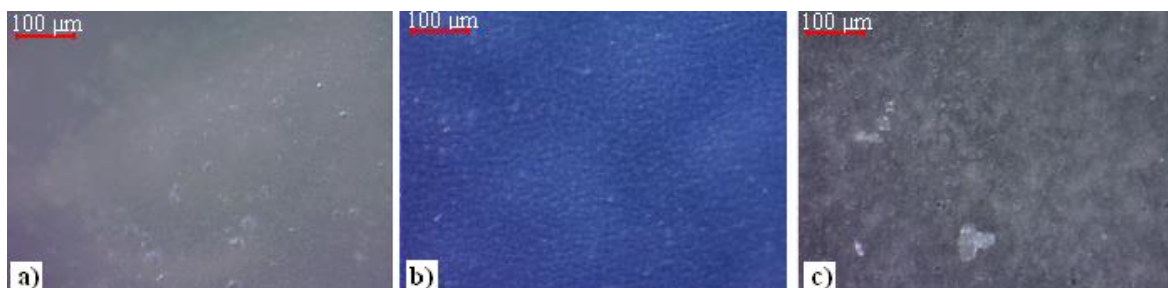
Rys. 1. Zdjęcia wzorcowych próbek: a) lateks, b) nitryl, c) winyl



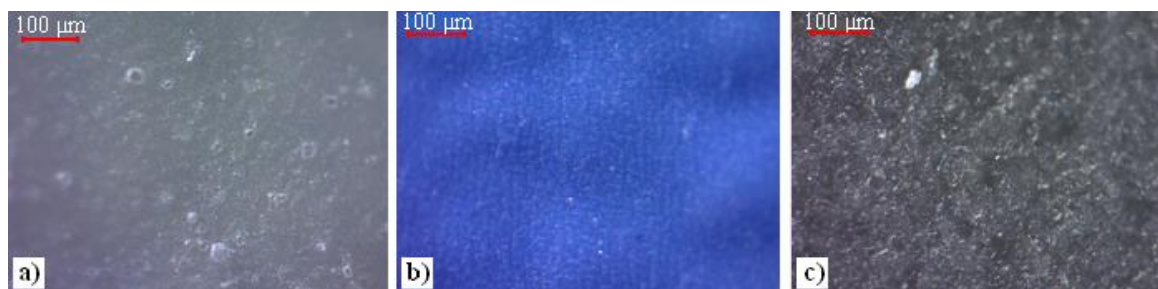
Rys. 2. Zdjęcia próbek po starzeniu w zimnej wodzie (24h): a) lateks, b) nitryl, c) winyl



Rys. 3. Zdjęcia po starzeniu w 40°C (0,9%NaCl, 7 dni): a) lateks, b) nitryl, c) winyl

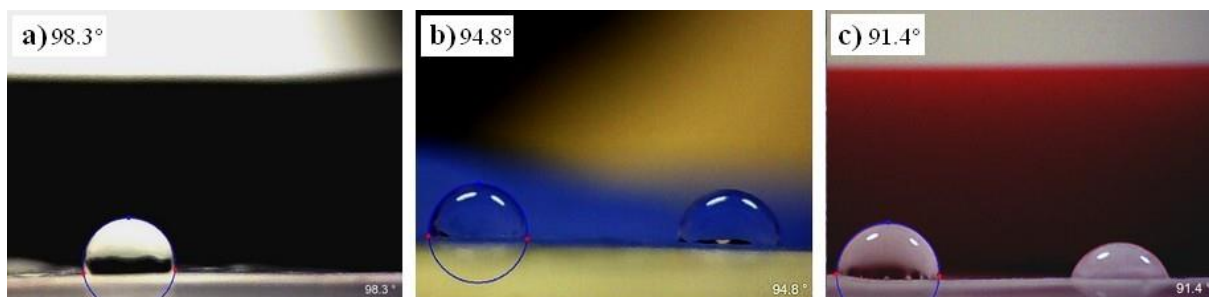


Rys. 4. Zdjęcia próbek po starzeniu w 60°C (0,9%NaCl, 7 dni): a) lateks, b) nitryl, c) winyl

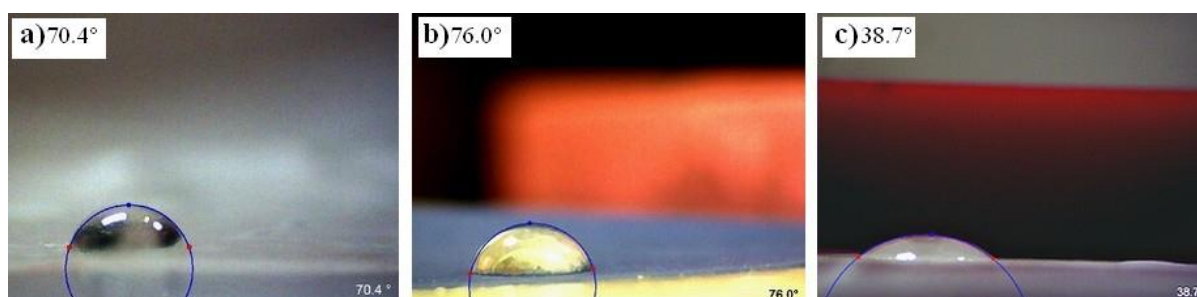


Rys. 5. Zdjęcia próbek po starzeniu we wrzącej wodzie (30 min): a) lateks, b) nitryl, c) winyl

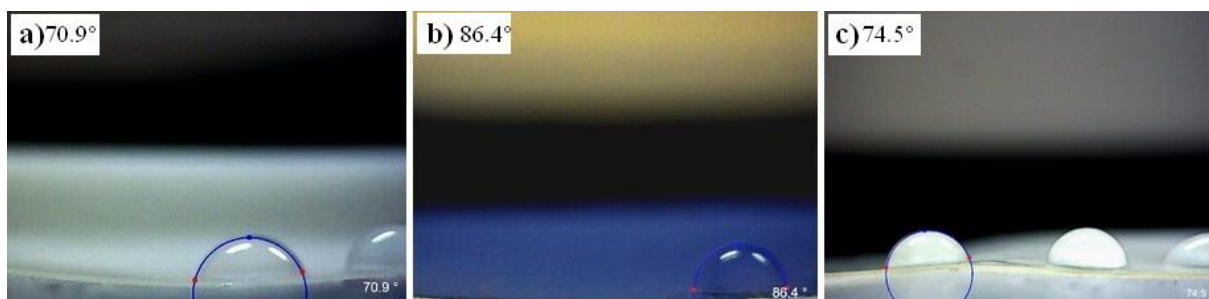
Obserwacje mikroskopowe pozwoliły uwidocznic zmiany wielkości porów (nitrylu i winylu), zmiany struktury materiałów oraz pojawienie się pęcherzyków powietrza. Pod wpływem zimnej wody zmiany zaszły w nieznacznym stopniu. W obrazie mikroskopowym winylu spodziewać się można było wtrąceń plastyfikatorów i napelniaczy stosowanych jako dodatki poprawiające jakość produktu. Zauważono w nim także obecność wgłębień. Nie przeprowadzono oceny ilościowej zmian (chropowatości powierzchni oraz wielkości porów), obserwacje miały charakter poglądowy.



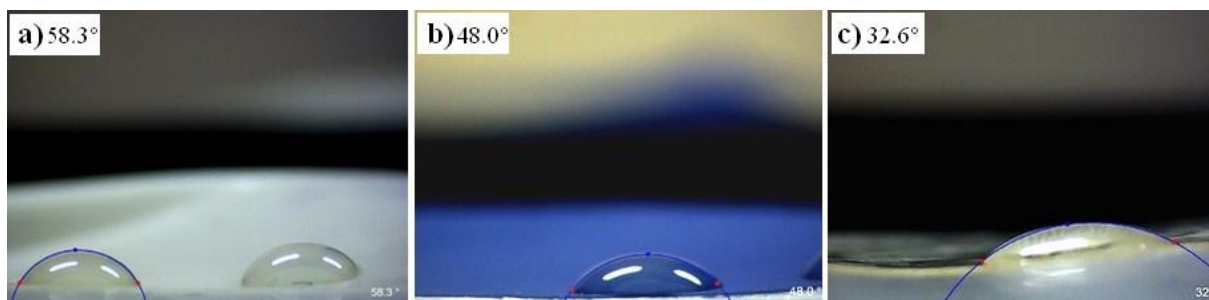
Rys. 6. Krople wody naniesione na wzorcowy materiał: a) lateks, b) nitryl, c) winyl



Rys. 7. Krople diiodometanu naniesione na wzorcowy materiał: a) lateks, b) nitryl, c) winyl



Rys. 8. Krople wody naniesione na materiał po przyspieszonym starzeniu we wrzącej wodzie:  
a) lateks, b) nitryl, c) winyl



Rys. 9. Krople diiodometanu naniesione na materiał po przyspieszonym starzeniu we wrzącej wodzie:  
a) lateks, b) nitryl, c) winyl



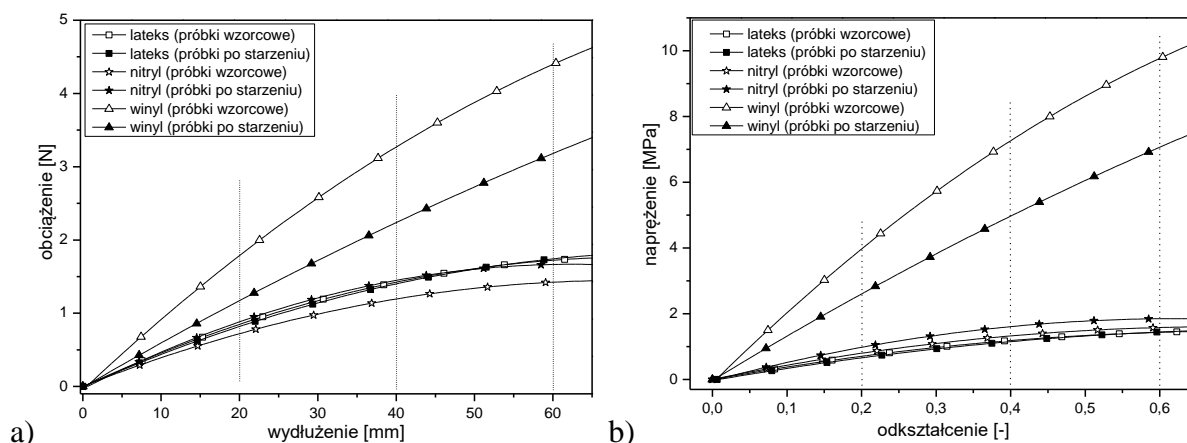
Analizując zmiany kątów zwilżania (rys.6.–9.) oraz swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych stwierdzono zmiany wartości kątów zwilżania wartości swobodnej energii powierzchniowej. Zmianom uległ również charakter powierzchni. Procentowe zestawienie zmian prezentuje tabela 2.

**Tabela 2. Zestawienie zmiany charakteru powierzchni badanych materiałów**

Materiał	Rodzaj przeprowadzonego procesu starzenia			
	zimna woda, (24h)	sól fizjologiczna, 40°C (7 dni)	sól fizjologiczna, 60°C (7 dni)	wrząca woda, (30 minut)
	Procentowa zmiana kąta zwilżania dla wody w odniesieniu do próbki wzorcowej [%]			
lateks	8,76 ↓ B	7,79 ↓ B	15,59 ↓ L	30,10 ↓ L
nitryl	1,29 ↓ B	25,94 ↓ L	42,47 ↓ L	13,52 ↓ L
winył	10,07 ↑ B	23,27 ↓ L	14,84 ↓ L	18,13 ↓ L

↓ – spadek wartości ↑ – wzrost wartości B – hydrofobowość L – hydrofilowość

Wyniki statycznej próby rozciągania ujawniły nieliniowy charakter wszystkich materiałów. Analizując zbiorcze zestawienie charakterystyk średnich krzywych rozciągania (rys. 10) zaobserwowano najwyższe wartości dla winylu (ok. 6–7 razy większe niż w pozostałych materiałach). Również wpływ procesu starzenia wykazał największe zmiany naprężeń dla materiału winylowego, natomiast dla lateksu oraz nitrylu miały one bardzo zbliżony charakter.



**Rys. 10. Krzywe statycznej próby rozciągania: a) obciążenie-wydłużenie, b) naprężenie – odkształcenie**

W celu szerszej analizy na podstawie wykresów wyznaczone zostały wartości naprężeń rozciągających odpowiadające odkształceniu względnemu równemu kolejno 20, 40 oraz 60% dla próbek przed i po starzeniu (tabela 3.). Przyspieszone starzenie próbek wywołało spadek wartości dla materiału lateksowego oraz winylowego. Natomiast analizując różnice procentowe między przedziałami 20–40% oraz 40–60% wyniosły one odpowiednio 9 i 8% dla winylu. W przypadku lateksu procentowe zmiany pomiędzy przedziałami oznaczono na poziomie odpowiednio 64 i 97%. Natomiast dla nitrylu pomimo zaobserwowania zjawiska wzmocnienia wartości przyrostów między zakresami, miały wartości od 25,32 do 17,09%, co dało wartości zmian procentowych rzędu 13 i 20%.

**Tabela 3. Porównanie charakterystyki naprężenia przed i po procesie przyspieszonego starzenia dla wybranych poziomów odkształcenia 20, 40 i 60%**

Odkształcenie względne $\varepsilon_x$ [%]	Zarejestrowane naprężenie $\sigma_x$ [MPa]		$\Delta\sigma_x$ [%]
	przed starzeniem	po starzeniu	
<b>lateks</b>			
20	0,71	0,66	7,04 ↓
40	1,18	1,15	2,54 ↓
60	1,46	1,45	0,07 ↓
<b>nitryl</b>			
20	0,79	0,99	25,32 ↑
40	1,32	1,61	21,97 ↑
60	1,58	1,85	17,09 ↑
<b>winył</b>			
20	4,03	2,65	34,24 ↓
40	7,26	4,99	31,27 ↓
60	9,98	7,07	29,16 ↓
↓ – spadek wartości ↑ – wzrost wartości			

#### 4. DYSKUSJA I WNIOSKI

Z punktu widzenia ochrony personelu medycznego przed zagrożeniami biologicznymi istotne jest, aby materiały, z których produkowane są rękawice zachowały charakter hydrofobowy. Powierzchnie hydrofilowe bardziej sprzyjają adhezji komórek. Dodatkowo, większość substancji chemicznych ulega rozcieńczeniu w kontakcie z wodą, a więc jeśli powierzchnia rękawicy jest hydrofobowa to kontakt z tą cieczą przyczynia się do przenoszenia przez nią związków chemicznych poza obszar rękawicy. W ten sposób obecność bakterii oraz zanieczyszczeń na rękawicy ulega zmniejszeniu [1]. Analizując dostępne źródła literaturowe można stwierdzić znaczne zainteresowanie oceną zwilżalności materiału rękawic diagnostycznych. W pracy [7] średnie wartości kątów zwilżania wynosiły kolejno: 114° dla gładkich rękawic lateksowych, o niskiej zawartości białek, 98° dla teksturowanych rękawic nitrylowych oraz 64° dla gładkich rękawic winylowych. Potwierdzono także hydrofobowość nitrylu, dla którego uzyskano kąt o wartości 97° [11] oraz lateksu, którego kąt zwilżania wody osiągnął wartość 100° oraz 92° po wykonaniu pomiaru 100 sekund później [10]. Proces starzenia przyczynia się do zmiany struktury chemicznej i właściwości hydrofobowych materiałów, a więc ryzyko przenoszenia bakterii i zanieczyszczeń z rękawic do środowiska zewnętrznego, w tym do pacjentów, zwiększa się. Hydrofilowość materiału sprzyja zbieraniu się na powierzchni rękawicy płynów oraz zanieczyszczeń, co może obniżyć zręczność ruchów wykonywanych podczas zabiegów chirurgicznych. Przyczynia się to do konieczności częstej wymiany rękawic, podczas której ryzyko zakażenia znacznie wzrasta [6, 11].

Statyczna próba rozciągania pozwala na identyfikację parametrów wytrzymałościowych badanych materiałów, a także na rejestrację ich zmian pod wpływem działania zróżnicowanych czynników [8]. W dostępnej literaturze naukowej istnieją badania, które nie dają ściśle jednakowych informacji na temat porównywanych właściwości rękawic. Można w niej znaleźć wyniki potwierdzające wykazane w niniejszej pracy różnice w przebiegu naprężeń rozciągających między lateksem i nitrylem. Próby rozciągania przeprowadzone do momentu zerwania próbek, ujawniają wartości ok. 600% odkształceń zrywających dla materiału nitrylowego, natomiast dla lateksu ok. 800 [%] [2]. W innych źródłach znajdują się informacje o obniżonej elastyczności rękawic nitrylowych w odniesieniu do tych, wykonanych z lateksu kauczuku naturalnego, przy czym podkreślona została w nich znacznie lepsza odporność na

przebicie rękawic syntetycznych. Potwierdzają one także wzrost sztywności rękawic na bazie nitrilu po procesie starzenia. Zadawalająca bariera ochronna rękawic lateksowych przypisana została ich wysokiej elastyczności [3].

Niniejsze badania mają charakter poglądowy. W celu weryfikacji jakości rękawiczek diagnostycznych należy rozszerzyć grupy materiałowe, liczebność serii, jak również przeprowadzić ilościową ocenę rozmiarów porów oraz pomiar chropowatości powierzchni.

## LITERATURA

- [1] Atthi N., Nimittraoolchai O., Jeamsaksiri W., Supothina S.: Chemical – resistant Protective and Self – cleaning Gloves. *Advanced Materials Research*, 2008, p. 55-57,
- [2] Dolez P., Vinches L., Perron G., Vu-Khanh T., Plamondon P., L'Espérance G., Wilkinson K., Cloutier Y., Dion C., Truchon G.: Development of a Method of Measuring Nanoparticle Penetration through Protective Glove Materials under Conditions Simulating Workplace Use. *Studies and Research Projects*, 2013, R-785.
- [3] Bardorf M.H., Jäger B., Boeckmans E., Kramer A., Assadian O.: Influence of material properties on gloves' bacterial barrier efficacy in the presence of microperforation, *American Journal of Infection Control*, vol. 44 (12), 2016, p. 1645-1649,
- [4] Hrynyk R., Stefko A.: Rękawice dla pracowników służb medycznych – medyczne czy ochronne? *Bezpieczeństwo pracy – nauka i praktyka*, vol. 5, 2013, p. 7-10.
- [5] Kerr L., Chaput M., Cash L., O'Malley L., Sarhrani E., Teixeira J., Boivin W., Mailhot S.: Assessment of the Durability of Medical Examination Gloves, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 1(9), 2014, p. 607-612.
- [6] Irzmańska E., Dyńska-Kukulska K., Jurczyk-Kowalska M.: Characteristics of microstructural phenomena occurring on the surface of protective gloves by the action of mechanical and chemical factors. *Polimery*, vol. 59(2), 2014, p. 136-146.
- [7] Moore G., Dunnill Ch., Wilson A.P.R.: The effect of glove material upon the transfer of methicillin – resistant *Staphylococcus aureus* to and from a gloved hand. *American Journal of Infection Control*, vol. 41(1), 2013, p. 19-23.
- [8] Przygoda K.: Rękawice medyczne – skuteczna bariera ochronna zespołu operacyjnego, *Mercator Medical Protecting*, 2015, <http://sterylizacja.org.pl/>, data dostępu 09.10.2017,
- [9] Szarpak Ł., Kurowski A.: Czy podwójne rękawiczki chronią przed kontaminacją podczas kaniulacji naczyń krwionośnych? Badanie prospektywne randomizowane. *Medycyna Pracy*, vol. 65(2), 2014, p. 271–278,
- [10] Trovatti E., Capote T., Scarel-Caminaga R., Carvalho A.J.F., Gandini A.: Development and characterization of natural rubber and bacterial cellulose-sponge composites. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*, vol. 4(07), 2015, p. 220-235,
- [11] Wang J., Zhang Y., Zhang X.: Reversible Superhydrophobic Coatings on Lifeless and Biotic Surfaces via Dry – Painting of Aerogel Microparticles. *Journal of Materials Chemistry A.*, vol. 4, 2016, p. 11408-11415.

## THE EVALUATION OF SELECTED PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF PROTECTIVE EXAMINATION GLOVES

**Abstract:** The aim of this work was an evaluation the physicochemical parameters of materials used for protective gloves diagnostic: latex, nitrile and vinyl. The influence of the aging process (in cold water for 24 hours, and boiling for 30 minutes and a solution of 0.9% NaCl, at 40°C and 60°C for 7 days), on the wettability and the surface free energy of gloves, also surface quality evaluation and the tensile test were done.