

Aktualny stan wiedzy o polimerach zdolnych do samonaprawy w aspekcie aplikacji do całogumowych rękawic ochronnych

Agnieszka Adamus-Włodarczyk^{1), *)}, Emilia Irzmańska¹⁾, Bogumił Brycki²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.7.3

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej materiałów polimerowych zdolnych do samonaprawy. Przedstawiono ogólną charakterystykę polimerowych materiałów samonaprawiających się, omówiono główne mechanizmy samonaprawy oraz możliwości zastosowania takich polimerów do wytwarzania całogumowych rękawic ochronnych.

Słowa kluczowe: polimery zdolne do samonaprawy, mikrokapsułkowanie, katalizator Grubbsa, sieci naczyniowe, rękawice ochronne.

Current knowledge about self-healing polymers in the aspect of application for full-rubber protective gloves

Abstract: In this paper, a review of the literature on polymeric materials with self-healing ability was conducted. General characteristics of self-healing polymers was presented and the main mechanisms of self-repair were analyzed. The possibility of using self-repairing polymers to manufacture full-rubber protective gloves was discussed.

Keywords: self-healing polymers, microencapsulation, Grubbs' catalyst, vascular networks, protective gloves.

Degradacja i uszkodzenia materiałów powszechnego użytku to naturalne konsekwencje ich zużycia. W wyniku prowadzonych badań projektowane są nowe materiały o zwiększonej odporności i wytrzymałości, jednak wszystkie, także te zmodyfikowane, w końcu ulegają uszkodzeniu. Na początku XXI w. opracowano nowatorskie materiały polimerowe o specjalistycznych właściwościach obejmujących także zdolność do samoczynnej naprawy. Samonaprawa prowadzi do regeneracji, czyli odzyskania przez materiał wyjściowych lub zbliżonych do wyjściowych właściwości. Zapoczątkowanie procesu jest inicjowane przez uszkodzenie materiału [1], niezależnie od tego, czy proces samonaprawy jest autonomiczny, czy zewnętrznie wspomagany.

W ciągu kilku ostatnich lat opracowano różne rodzaje materiałów wykazujących zdolność do autonomicznej lub nieautonomicznej samonaprawy, umożliwiającymi otrzymywanie bezpiecznych, o przedłużonej trwałości, odpor-

nych na uszkodzenia produktów i komponentów o potencjalnie szerokim zakresie zastosowań. Większość doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania mechanizmu samonaprawy obejmuje przemysł elektroniczny, medyczny, transportowy i powłok antykorozyjnych. Tworzywa polimerowe są podatne na czynniki: mechaniczne, chemiczne, termiczne i promieniowanie UV, a ich bezpośrednie oddziaływanie prowadzi do powstawania w strukturze materiałów mikrouszkodzeń, które najczęściej niewidoczne na początkowym etapie, są bardzo trudne do identyfikacji. Występowanie mikrouszkodzeń powoduje osłabienie materiału polimerowego, a w konsekwencji jego trwałe uszkodzenie. Skutki takich trwałych uszkodzeń często mają charakter dużych strat ekonomicznych, równie często przyczyniają się do wypadków, w tym także śmiertelnych. Dlatego też coraz więcej prowadzonych prac badawczych obejmuje projektowanie i wstępne opracowywanie materiałów zawierających w swojej strukturze układy zdolne do eliminowania powstających uszkodzeń (wg Science Direct: w 2015 r. 5189 artykułów, a w 2016 r. 8179 artykułów zawierających w tytule słowo *self-healing*, tj. materiały samonaprawiające). Obecnie koncepcja samonaprawy materiałów jest oparta na trzech systemach: mikrokapsułek, mikrokanalów i mechanizmów wewnętrznych.

Celem artykułu jest szczegółowa analiza literatury dotyczącej mechanizmów samonaprawy polimerów,

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

²⁾ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Mikrobiocydów, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: agada@ciop.lodz.pl

właściwości takich materiałów, jak również wad i zalet ich stosowania, w szczególności w aspekcie aplikacji do ochrony rąk w środowisku pracy.

PODZIAŁ POLIMERÓW ZDOLNYCH DO SAMONAPRAWY

Ze względu na chemię polimerów/kompozytów polimerowych samonaprawiających literatura dzieli je na autonomiczne i nieautonomiczne materiały zdolne do samonaprawy [2]. W ciągu ostatnich kilku lat opublikowano szereg artykułów poświęconych syntezie i właściwościom fizyko-chemicznym polimerów zdolnych do samonaprawy [3, 4], obszernie przeanalizowano również właściwości wykazujących taką zdolność kompozytów polimerowych [5]. Mechanizm samonaprawy z powodzeniem zastosowano też w materiałach nanostrukturalnych [6].

W autonomicznych materiałach samonaprawiających się mechanizm samonaprawy jest automatyczną odpowiedzią na uszkodzenia/pęknięcia w materiale. Nieautonomiczne materiały samonaprawiające się wymagają natomiast bodźca zewnętrznego. Williams i wspólnie przeanalizowali budowę chemiczną autonomicznych i nieautonomicznych materiałów samonaprawiających się [2] i na tej podstawie podzielili je na różne typy, zależnie od budowy chemicznej i zastosowania. Różnica w budowie chemicznej jest podstawowym czynnikiem wpływającym na mechanizm samonaprawy, samoistny lub zewnętrzny [2].

Materiały samonaprawiające się według mechanizmu zewnętrznego są zbudowane z matrycy i osadzonego w niej środka naprawczego oraz katalizatora [7, 8]. Substancje wspomagające samonaprawę mogą być umieszczone w mikrokapsułkach lub sieci mikrokanałów [9], zależnie od wielkości uszkodzenia, powtarzalności naprawy i możliwości odzyskania przez materiał właściwości pierwotnych. Proces samonaprawy jest inicjowany przez zewnętrzne/wewnętrzne uszkodzenie/pęknięcie sieci mikrokanałów lub mikrokapsułek [10].

Materiały samonaprawiające się na bazie mikrokapsułek ze środkiem naprawczym

Koncepcja ta opiera się na umieszczeniu w mikrokapsułkach monomeru oraz związku katalitycznego inicjującego w wypadku uszkodzenia reakcję polimeryzacji i powstawaniu polimeru uzupełniającego ubytek materiału. Naprawa powstałego uszkodzenia przebiega samoczynnie, bez konieczności dostarczania bodźców zewnętrznych. Wyzwalany w chwili uszkodzenia mechanizm samonaprawy obejmuje pęknięcie otoczki mikrokapsułki, uwolnienie, a następnie polimeryzację środka naprawczego w obszarze uszkodzenia. Samonaprawa jest możliwa tylko raz na danym obszarze materiału. Pierwszym umieszczonym w mikrokapsułce monomerem był dicyklopentadien (DCPD), natomiast substancją inicjującą

polimeryzację był bis(tricykloheksylofosfino)dichlorobuten benzylidenu, znany jako jeden z katalizatorów Grubbsa. Materiałem matrycy były różnego rodzaju żywice epoksydowe [11, 12].

Polimery zawierające sieć mikrokanałów

Problem wielokrotnego dostarczania monomeru do samonaprawczej polimeryzacji rozwiązano w wyniku zastąpienia rozproszonych w matrycy mikrokapsułek siecią mikrokanałów. Inspiracją w tworzeniu nowego materiału konstrukcyjnego była budowa i fizjologia ludzkiej skóry. Gdy uszkodzeniu ulega zewnętrzna warstwa skóry, odpowiedzialna za nieustające odbudowywanie naskórka, wówczas warstwa wewnętrzna, bogata w naczynia krwionośne, dostarcza do miejsca uszkodzenia składniki odżywcze wspomagające proces gojenia. Samonaprawiające się materiały na bazie mikrokanałów zawierają monomer w sieci kapilar lub pustych kanałów, które mogą być połączone jednowymiarowo (1D), dwuwymiarowo (2D) lub trójwymiarowo (3D). Po uszkodzeniu naczyni i pierwszym wykorzystaniu monomeru jego zasoby w sieci mogą być uzupełniane z zewnętrznego źródła lub z nieuszkodzonego kanału. Operacja taka pozwala na wielokrotny przebieg procesów miejscowej samonaprawy. Pierwszy polimer samonaprawiający się z siecią mikrokanałów opracował zespół naukowców z University of Illinois w Urbana Champaign w USA [13, 14].

Obecnie trwają prace nad polimerami bez dodatków substancji naprawczych. W wypadku tej generacji polimerów samonaprawa przebiega z wykorzystaniem wiązań chemicznych. Ważną rolę odgrywają tu mobilność łańcucha makrocząsteczki, polimeryzacja odwracalna, topienie termoplastycznych faz, wiązania wodorowe lub oddziaływania jonowe. Taki mechanizm samonaprawy jest inicjowany bodźcem zewnętrznym. Odwracalność tych reakcji umożliwia wielokrotny proces samonaprawy.

W 2017 r. na konferencji American Chemical Society przedstawiono elastyczny samonaprawiający się polimer przewodzący prąd. Wang i wspólnie [15] opracowali przezroczysty, o dużej elastyczności, rozciągający się 50-krotnie materiał, otrzymany z soli i polarnego rozciągliwego polimeru [kopolimer poli(fluorku winylidenu) i poli(heksafluoropropylenu)], połączonych oddziaływaniami jonowo-dipolowymi między polarnymi grupami polimeru i soli.

POLIMERY SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ NA BAZIE MIKROKAPSUŁEK

W opracowaniu takich systemów ważne jest określenie metody połączenia monomeru z katalizatorem. W tym wypadku skuteczność samonaprawy zależy od doboru właściwego monomeru (lub układu monomerów) charakteryzującego się dużą stabilnością struktury oraz małą reaktywnością względem otoczenia (materiału mi-

kroksułek), ale dużą łatwością odbudowywania uszkodzeń. Ważny jest także wybór rodzaju mikroksułek niepowodującej niekorzystnych zmian właściwości materiału polimerowego. Przykładem takiego samonaprawiającego się materiału jest układ dicyklopentadien (DCPD) – katalizator Grubbsa pierwszej generacji opisany przez White'a i współpr. [9]. Mechanizm samonaprawy wykorzystuje metatetyczną polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROMP) DCPD w obecności katalizatora Grubbsa. W literaturze można znaleźć liczne doniesienia na temat autonomicznej samonaprawy żywic mocznikowo-formaldehydowych zawierających ksułek z DCPD oraz katalizator Grubbsa. Układ DCPD – katalizator Grubbsa wprowadzono także do matrycy epoksydowej w masie [11, 12], kompozytów epoksydowych wzmocnionych włóknami osnowy [16, 17], żywicy epoksydowej i estru winylowego [18], termoplastyczno-elastomerycznych kopolimerów blokowych [19]. W celu zwiększenia efektywności samonaprawy zastosowano także inne katalizatory [20, 21] oraz monomery dienowe [22].

Kamphaus i współpr. [23] użyli heksachlorku wolframu (WCl_6) oraz innego katalizatora ROMP w celu polepszenia stabilności termicznej samonaprawiającej się żywicy epoksydowej. Rule i współpr. [24] ksulkowali w sferach woskowych katalizator Grubbsa, w wyniku krzepnięcia stopionej dyspersji, w celu zachowania jego aktywności. Stwierdzili, że największą reaktywność wykazuje norbornen etylenowy (ENB), następnie izomery dicyklopentadienu endo-DCPD i exo-DCPD, a także że katalizatory Grubbsa drugiej generacji są stabilniejsze w wyższej temperaturze, ale mają tendencję do zbyt szybkiego inicjowania reakcji, co może prowadzić do wstępnej polimeryzacji w innym miejscu niż nastąpiło uszkodzenie materiału. Dodatkowo autorzy zaobserwowali, że cząsteczki katalizatora wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów. W celu uzyskania odpowiedniej dyspersji w osnowie polimeru zaproponowali oni powlekanie cząsteczek katalizatora woskiem lub parafiną. Stwierdzono, że jest to najlepsze z dotychczas badanych rozwiązań.

W wypadku, gdy proces naprawczy przebiega według mechanizmu wieloskładnikowego, ksulkowane są zarówno środek naprawczy, jak i katalizator, przy czym typów różnych ksulek może być tyle, ile potrzeba do aktywacji reaktywnych składników układu samonaprawiającego. Keller i współpr. [25] opisali proces samonaprawy osnowy elastomerowej zawierającej dwa rodzaje ksulek. Ksułki każdego rodzaju były wypełnione jedną częścią dwuskładnikowego związku Sylgard® 180 (polidimetylosiloksanu, PDMS). Mechanizm samonaprawy opierał się na katalizowanej platyną reakcji hydrosililacji żywicy PDMS zakończonej grupami winylowymi [26]. Beiermann [27] prowadził badania nad wprowadzeniem wielokomponentowej żywicy PDMS do potencjalnie samonaprawiającego się laminowanego kompozytu w wyniku zdyspergowania w warstwie matrycy PDMS ksulkowanego dilaurynianu di-*n*-butylocyny jako katalizatora (DBTL) i ksulkowanej żywicy PDMS.

Yuan [28] opracował system złożony z ksulek epoksydu i merkaptanu w matrycach epoksydowych. Xiao i współpr. [29] opisali proces samonaprawy zgodny z mechanizmem kationowej polimeryzacji łańcuchowej przebiegający w matrycy epoksydowej z udziałem ksulek zawierających trifluorek dioctanu boru $[(CH_3)_2O \cdot BF_3]$. Kolejny mechanizm samonaprawy z wykorzystaniem mikroksulek na bazie siloksanów jako czynnika wypełniającego opierał się na reakcji polikondensacji siloksanów w obecności cyny lub platyny jako katalizatora. Cho i współpr. [30] jako czynniki reaktywne zastosowali dwa związki chemiczne – polidimetylosiloksan (HOPDMS) oraz polidietoksysiloksan (PDES) – zamknięte w żywicy epoksywinyloestrowej w postaci kropeł oddzielonych fazowo. Mikroksuła poliuretanowa zawierała natomiast katalizator DBTL. Uszkodzenie osnowy inicjowało reakcję cieczy między sobą i proces polimeryzacji, w wyniku którego następowała samonaprawa.

Podstawową wadą opisanego projektu był brak kompatybilności czynników reaktywnych z typowymi matrycami epoksydowymi bez udziału silanów, pełniących funkcję promotorów adhezji i zapewniających odpowiednią wydajność procesu samonaprawiania. Z doniesień literaturowych wynika, że ponad 90 % efektywność mechanizmu samonaprawiania wykazują układy zawierające DCPD, siloksan, żywice epoksydowe, żywice epoksydowe utwardzane aminami, tiolami, bezwodnikami kwasów lub też układy bazujące na azydko-alkinach [31].

Stosowanie monomeru biorącego udział w samonaprawie w postaci mikroksulek jest obarczone kilkoma wadami. Pierwszą z nich jest ograniczenie wynikające z poprawnego przebiegu samonaprawy jedynie w niepełnionej żywicy. Dodatek napełniaczy w znacznym stopniu utrudniał proces samonaprawy. Kolejnym problemem jest jednorazowość procesu samonaprawy. Każda z mikroksulek uwalnia swoją zawartość jednorazowo, co uniemożliwia samonaprawę kolejnego uszkodzenia materiału w tym samym miejscu.

POLIMERY SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ NA BAZIE KANAŁÓW

Materiał samonaprawiający się na bazie kanałów w zewnętrznej warstwie zawiera rozproszony katalizator, natomiast w warstwie wewnętrznej – rozległą sieć mikrokanalów rozmieszczonych przestrzennie, pionowo i poziomo. Wewnątrz kanalików znajduje się monomer w postaci cieczy o bardzo małej lepkości.

Mikrokanalami pionowymi monomer jest transportowany w kierunku powstałego uszkodzenia (najczęściej na powierzchni), natomiast mikrokanalami poziomymi jest uzupełniany jego brak. Uszkodzenie materiału, na przykład pęknięcie powierzchni, powoduje także przerwanie sieci mikrokanalów. Wypływający z uszkodzonych mikrokanalów monomer, w obecności katalizatora polimeryzuje ok. 10 h – po upływie tego czasu pęknięcie jest zlikwidowane [32, 33]. Dzięki bardzo małej lepko-

ści monomer swobodnie przepływa przez mikrokanaly, wykorzystując efekt kapilarny, nie ma więc konieczności stosowania dodatkowych bodźców wymuszających płynięcie, na przykład podwyższonego ciśnienia [34].

Z doniesień literaturowych wynika, że struktury sieciowe wykorzystywane do samonaprawy otrzymuje się dwiema metodami. W pierwszej z nich stosuje się puste włókna szklane (HGF, 60 mm), napełnione odpowiednim środkiem naprawczym. HGF można łatwo wytworzyć za pomocą istniejących technik, są kompatybilne z wieloma standardowymi osnowami polimerowymi, obojętne wobec wielu powszechnych środków samooczyszczających, takich jak dwuskładnikowe systemy żywic epoksydowych i cyjanoakrylany. Ponadto, ze względu na podobne wymiary i kształt włókna te mogą być zintegrowane z warstwami szkła i włókna węglowego do zastosowań w kompozytach. Sieci samonaprowadzające wykonane z tych włókien mają wiele zalet praktycznych, ich użycie jest jednak ograniczone do połączeń 1D.

W wypadku układów sieciowych dodatkowe połączenia zwiększają niezawodność w blokowaniu kanałów i dostęp do środka naprawczego. Liczne połączenia między kanałami umożliwiają łatwiejsze uzupełnianie braku materiału w miejscu naprawy. Technika stosowana najczęściej do wytwarzania sieci kanałów o strukturze 2D i 3D polega na bezpośrednim druku struktury sieciowej (rusztowania) za pomocą materiału polimerowego, który następnie jest infiltrowany nieutwardzonym polimerycznym prekursorem. Po zestaleniu rusztowanie jest usuwane, a w matrycy polimeru pozostaje osadzona sieć pustych kanałów. Ta technika zapewnia możliwość kontroli kształtu i połączeń kanałów sieci, ale ogranicza wybór rodzaju matrycy. W wypadku materiałów z siecią kanałów środki naprawcze wprowadza się do gotowego rusztowania. O wyborze zastosowanych środków naprawczych decyduje więc zwilżalność powierzchni, reaktywność chemiczna i lepkość. Duża lepkość i niekorzystne właściwości powierzchniowe uniemożliwiają skuteczne napełnienie sieci, podczas gdy brak zgodności chemicznej stwarza ryzyko niestabilności systemu. Właściwości te wpływają również na projektowanie rusztowania, zwłaszcza średnicy kanałów, ponieważ od lepkości i zwilżalności zależy szybkość uwalniania i transportu środka naprawczego. Właściwości mechaniczne materiału matrycy z osadzonym rusztowaniem zależą od sztywności ścian sieci, oddziaływań chemicznych między matrycą a kanałami sieci, objętościowego udziału sieci oraz liczby i równomierności rozkładu kanałów [32]. Mechanizmy wyzwiania środka naprawczego są kontrolowane, a sposób jego działania jest podobny do opisanego w odniesieniu do systemów z udziałem kapsulek. Ważna jest w tym wypadku możliwość wielokrotnego samonaprawiania.

WEWNĘTRZNE MECHANIZMY SAMONAPRAWY

Mechanizmy wewnętrznej samonaprawy wykorzystują odwracalne reakcje termiczne, wiązania wodoro-

we, sprzężanie jonometryczne, zdyspergowaną topliwą fazę termoplastyczną lub dyfuzję cząsteczkową. W takich systemach do samonaprawy wystarczy z reguły materiał matrycy, a proces dostarczania środków naprawczych nie jest potrzebny, co rozwiązuje wiele problemów związanych z kompatybilnością i działaniem środka naprawczego. Polimery samonaprawiające, wykorzystujące mechanizmy wewnętrzne, muszą także wykazywać pożądane właściwości mechaniczne, chemiczne i optyczne, w zależności od planowanego zastosowania.

Polimery samonaprawiające się w wyniku reakcji odwracalnych

Materiały zdolne do samonaprawy za pomocą reakcji odwracalnych zawierają składniki, które, po dostarczeniu energii, można odwracalnie przekształcić z monomeru w usieciowany polimer. Uszkodzony materiał poddaje się działaniu ciepła lub intensywnego naświetlania, co powoduje zwiększenie mobilności łańcuchów polimeru w rejonie uszkodzenia, reformację wiązania i następnie wymianę polimeru. Najczęściej mechanizm takiej samonaprawy opiera się na reakcjach Dielsa-Aldera (DA) i retro-Dielsa-Aldera (rDA). Chen i współpr. [35] badali zgodny z przebiegiem reakcji DA termicznie aktywowany mechanizm samonaprawy zsyntetyzowanych polimerów maleinianu furanu.

Termoplastyczne polimery samonaprawiające

W polimerach termoutwardzalnych efekt samonaprawy można uzyskać w wyniku dodania stopionego materiału termoplastycznego, który rozprasza się na płaszczynie pęknięcia, a po jego wypełnieniu mechanicznie sprzęga z otaczającym materiałem matrycy.

Jonometryczne materiały samonaprawiające

Kopolimery jonometryczne to klasa materiałów z segmentami jonowymi, tworząca w sposób odwracalny klastry (działające na zasadzie odwracalnego sieciowania). Powstawanie klastrów może być inicjowane przez zewnętrzne bodźce, takie jak temperatura lub promieniowanie ultrafioletowe (UV). Dzięki odwracalności reakcji możliwe są liczne lokalne procesy samonaprawy. Kalista i współpr. [36] potwierdzili zdolność do samonaprawy kopolimerów poli(etyleno-*co*-metakrylowych) (EMAA) z segmentami jonowymi.

Supramolekularne materiały samonaprawiające

Proces samonaprawy elastomerowych polimerów supramolekularnych opiera się na powstawaniu funkcyjnych grup końcowych i/lub grup bocznych w wyniku tworzenia wielokrotnych, odwracalnych wiązań wodorowych. Cordier i współpr. [37] opisali proces samonaprawy gumowanego materiału, a Montarnal i współpr.

[38] opracowali uproszczoną syntezę cząsteczek prekursorów takiego systemu. Regeneracja wiązań wodorowych następowała w wyniku zbliżenia się uszkodzonych fragmentów polimeru.

Samonaprawa w wyniku dyfuzji molekularnej

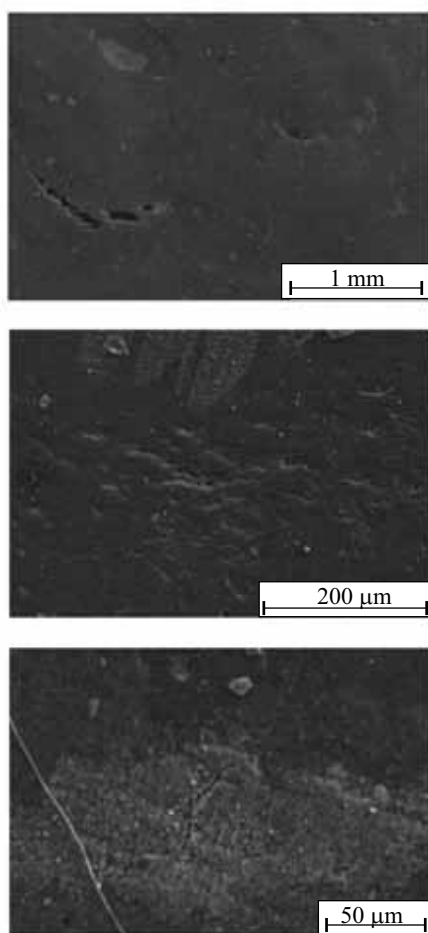
Alternatywnym mechanizmem samonaprawy jest dyfuzja molekularna. O'Connor [39] i McGarel [40] zbadali mechanizmy samonaprawy uszkodzeń w kopolimerach blokowych styren-izopren-styren i w stopionym polistyrenie. Przebieg procesu zależał od czasu i temperatury, następował w wyniku zamknięcia wolnych przestrzeni, oddziaływań powierzchniowych i splątania wiązań cząsteczkowych na granicy uszkodzonych powierzchni polimerów.

ZASTOSOWANIE POLIMERÓW SAMONAPRAWIAJĄCYCH SIĘ W ŚRODKACH OCHRONY RĄK

W literaturze z ostatnich lat brakuje doniesień na temat projektowania barierowych materiałów ochronnych

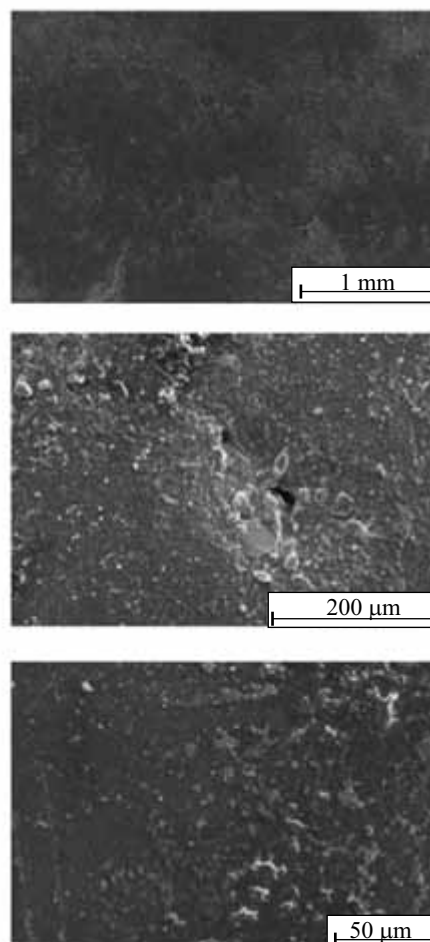
zdolnych do samonaprawy, które potencjalnie mogłyby być stosowane do rękawic ochronnych. Obecnie funkcjonalność tych wyrobów rozwija się w kierunku kształtowania ich właściwości ochronnych, z wykorzystaniem innowacyjnych materiałów i technologii oraz zdolności do sygnalizowania bezpiecznego czasu stosowania i postępującej degradacji.

W rzeczywistych warunkach użytkowania rękawic ochronnych mogą występować dodatkowe czynniki obniżające poziom ochrony, związane ze specyfiką stanowiska pracy, temperaturą i wilgotnością wewnątrz rękawicy, obciążeniami mechanicznymi (np. wielokrotnym zginaniem i ścieraniem rękawicy), wielokrotnym i zróżnicowanym kontaktem z substancjami o różnym stężeniu (pot ludzki, niebezpieczne i szkodliwe substancje chemiczne itp.). Nieliczne publikacje dotyczą badań prowadzonych na końcowym etapie użytkowania rękawic ochronnych, poddanych jednoczesnemu oddziaływaniu kilku czynników [41–43]. Irzmańska i współpr. [44] opracowali metodę oceny czasu zużycia rękawic ochronnych, uwzględniającą symulowane warunki ich użytkowania. W artykule przedstawiono wyniki badań



Rys. 1. Morfologia powierzchni rękawic z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego poddanych symulowanym warunkom użytkowania

Fig. 1. Surface morphology of butadiene-acrylonitrile gloves subjected to simulated use conditions



Rys. 2. Morfologia powierzchni rękawic z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego poddanych rzeczywistym warunkom użytkowania

Fig. 2. Surface morphology of butadiene-acrylonitrile gloves subjected to real use conditions

T a b e l a 1. Zalety i wady materiałów zdolnych do samonaprawy

T a b l e 1. Advantages and disadvantages of self-healing materials

Zalety	<ul style="list-style-type: none"> – Możliwość szybkiej naprawy mikrouszkodzeń i mikropęknięć. – W wypadku mechanizmu opartego na mikrokanalach i systemie wewnętrznym możliwość wielokrotnego procesu regeneracji w tym samym miejscu, zmniejszenie liczby zużywanych rękawic. – Wydłużenie czasu przydatności do użycia rękawic ochronnych. – Zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania rękawic ochronnych.
Wady	<ul style="list-style-type: none"> – Kosztowny i skomplikowany proces wytwarzania materiału samonaprawiającego. – Określony czas i warunki (podwyższona temperatura) konieczne do przebiegu procesu samonaprawy. – W wypadku mechanizmu opartego na mikrokapsułkach jednokrotność procesu samonaprawy. – Pogorszenie właściwości mechanicznych materiału w regenerowanych miejscach. – Ograniczenie zastosowania materiałów samonaprawiających się do żywic, materiałów sztywnych o małej elastyczności.

materiałów rękawic ochronnych poddanych złożonym oddziaływaniom: obciążeniom mechanicznym (rozciąganie, zginanie i ścieranie), chemicznym (olej mineralny) i mikroklimatycznym zachodzącym w przestrzeni między ręką użytkownika a materiałem rękawicy. Rękawice testowane zarówno w symulowanych, jak i rzeczywistych warunkach użytkowania wykazały mniejszą odporność na przecięcie i ścieranie, wytrzymałość na zerwanie oraz barierowość w odniesieniu do olejów mineralnych niż rękawice nowe. Irzmańska i współpr. [45] techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oceniali mikrostrukturę powierzchni zużytych rękawic ochronnych. Szczegółowo scharakteryzowali mikrouszkodzenia powierzchniowe powstałe w wyniku oddziaływań zewnętrznych, potencjalnie wpływające na szybsze pogorszenie właściwości ochronnych badanych materiałów, niemożliwe do wizualnej identyfikacji.

Stwierdzono, że zarówno oddziaływanie mechaniczne, jak i chemiczne pogarszają w czasie właściwości ochronne badanych rękawic. W wypadku oddziaływań mechanicznych na powierzchni były widoczne uszkodzenia wynikające z naprężeń, w wypadku oddziaływania potu następowała degradacja chemiczna powierzchni rękawic. Rysunki 1 i 2 przedstawiają przykładowe zdjęcia SEM morfologii powierzchni rękawic ochronnych poddanych działaniu rzeczywistych i symulowanych warunków pracy. W obu wypadkach zaobserwowano znaczną degradację powierzchni materiału, brak elementów sferycznych struktury świadczące o intensywnym zużyciu wierzchniej warstwy gumy rękawic. Zaobserwowano też liczne uszkodzenia mechaniczne, powodujące usunięcie warstwy elastomeru i odsłonięcie aglomeratu napełniacza. Powstałe uszkodzenia powierzchni gumy (pęknięcia, rozwarstwienie, puste przestrzenie) są przyczyną pogorszenia właściwości barierowych i przyspieszonego przenikania substancji chemicznych występujących w środowisku pracy do skóry rąk.

Zastosowanie materiałów samonaprawiających się w środkach ochrony rąk powinno być jednak poprzedzone analizą ich wad i zalet (tabela 1).

Przykładem materiału o właściwościach samonaprawczych o możliwym zastosowaniu do produkcji np. odzieży ochronnej jest opracowana przez Xue i współpr. [46] superhydrofobowa tkanina na bazie poli(tereftala-

nu etylenu) (PET). W celu nadania jej właściwości samonaprawczych w procesie *dip-coatingu* pokryto ją mieszaniną polidimetylosiloksanu (PDMS) z oktadecyloaminą (ODA). Tak modyfikowana tkanina PET wykazywała właściwości superhydrofobowe (kąąt zwilżania powyżej 160°), znaczną odporność na przetarcie, odporność na działanie środowiska o zróżnicowanym pH (1–14), zachowywała też swoje właściwości fizykomechaniczne po ok. 120 cyklach prania. Zdolność do samonaprawy obejmowała w tym wypadku wielokrotny powrót w temperaturze pokojowej bądź podwyższonej do pierwotnych superhydrofobowych właściwości. Innym przykładem materiałów samonaprawiających się, użytych w konstrukcjach wyrobów przeznaczonych do ochrony pracowników, może być tkanina poliestrowa modyfikowana zolem, w którego skład wchodzi nanocząstki krzemionki oraz perfluoroalkilosiloksany, wykazująca zdolność do samonaprawy uszkodzeń powstałych na skutek działania substancji chemicznych i odtworzenia pierwotnego poziomu oleo- lub hydrofobowości [47]. Kolejnymi przykładami są tkaniny powlekanie mieszaniną fluoroalkilosilanów i heksafluoropropylenu [48], czy poliakrylanu, mikrosfer kwasu metakrylano-akrylowego i sadzy [49].

Zainteresowanie wzbudza również zastosowanie polimerowych powłok zawierających mikrokapsułki wypełnione żywicą epoksydową oraz aminami do wytwarzania tkanin samonaprawiających się, przeznaczonych do produkcji odzieży chroniącej przed szkodliwym działaniem czynników chemicznych i biologicznych. Prace tego typu prowadzono m.in. w ramach projektu pt. "Self-Healing Shape Memory Polymer Coatings for Chemical/Biological Protective Clothing" [50].

Materiały polimerowe na bazie kauczuku są przykładem wykorzystania polimerów zdolnych do samonaprawy m.in. w produkcji rękawic ochronnych. Otrzymany materiał wykazuje dużą elastyczność (możliwość odwracalnej zmiany kształtu pod wpływem sił zewnętrznych), a mechanizm samonaprawy powstałych uszkodzeń, np. wskutek rozdarcia lub przetarcia, obejmuje wytworzenie nowych wiązań wodorowych między cząsteczkami kauczuku. Proces samonaprawy takiego polimeru zachodzi w temperaturze pokojowej, może być powtarzany wielokrotnie i nie wpływa na elastyczność materiału.

PODSUMOWANIE

Materiały samonaprawiające się (*self-healing*) stanowią szeroką grupę produktów, różniących się zarówno strukturą chemiczną i mechanizmem samonaprawy, jak i fizykochemicznymi właściwościami. Materiały tego typu można zastosować w środkach ochrony rąk do poprawy bezpieczeństwa w warunkach pracy.

LITERATURA

- [1] Frei R., McWilliam R., Derrick B. i in.: *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2013**, 69, 1033.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-013-5070-2>
- [2] Williams K.A., Dreyer D.R., Bielawski C.W.: *Materials Research Society Bulletin* **2008**, 33, 759.
<http://dx.doi.org/10.1557/mrs2008.162>
- [3] Skorb E.V., Andreeva D.V.: *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 4834.
<http://dx.doi.org/10.1039/C3PY00088E>
- [4] Wei Z., Yang J.H., Zhou J. i in.: *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 8114.
<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00219A>
- [5] Yuan Y.C., Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q.: *Express Polymer Letters* **2008**, 2, 238.
<http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.29>
- [6] Kötteritzsch J., Schubert U.S., Hager M.D.: *Nanotechnology Reviews* **2013**, 2, 699.
<http://dx.doi.org/10.1515/ntrev-2013-0016>
- [7] Keller M.W., White S.R., Sottos N.R.: *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 2399.
<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200700086>
- [8] Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q.: *Polymer* **2008**, 49, 2531.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.044>
- [9] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H. i in.: *Nature* **2001**, 409, 794.
<http://dx.doi.org/10.1038/35057232>
- [10] Hansen C.J., Wu W., Toohey K.S. i in.: *Advanced Materials* **2009**, 21, 4143.
<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200900588>
- [11] Brown E.N., White S.R., Sottos N.R.: *Journal of Materials Science* **2004**, 39, 1703.
<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000016173.73733.dc>
- [12] Rule J.D., Sottos N.R., White S.R.: *Polymer* **2007**, 48, 3520.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.008>
- [13] Blaiszik B.J., Sottos N.R., White S.R.: *Composite Science and Technology* **2008**, 68, 978.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.021>
- [14] Toohey K.S., Sottos N.R., White S.R.: *Experimental Mechanics* **2009**, 49, 707.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11340-008-9176-7>
- [15] Liu X., Sheng X., Lee J.K., Kessler M.R.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, 294, 389.
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.200900015>
- [16] Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R.: *Composites A* **2003**, 34, 743.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00138-6)
- [17] Patel A.J., Sottos N.R., Wetzel E.D., White S.R.: *Composites A* **2010**, 41, 360.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.11.002>
- [18] Wilson G.O., Moore J.S., White S.R. i in.: *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 44.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200700419>
- [19] Chipara M.D., Chipara M., Shansky E., Zaleski J.M.: *Polymers for Advanced Technologies* **2009**, 20, 427.
<https://doi.org/10.1002/pat.1296>
- [20] Wilson G.O., Porter K.A., Weissman H. i in.: *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, 351, 1817.
<https://doi.org/10.1002/adsc.200900134>
- [21] Wilson G.O., Caruso M.M., Reimer N.T. i in.: *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 3288.
<https://doi.org/10.1021/cm702933h>
- [22] Liu X., Lee J.K., Yoon S.H., Kessler M.R.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 1266.
<https://doi.org/10.1002/app.23245>
- [23] Kamphaus J.M., Rule J.D., Moore J.S. i in.: *Journal of The Royal Society Interface* **2008**, 5, 95.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2007.1071>
- [24] Rule J.D., Brown E.N., Sottos N.R. i in.: *Advanced Materials* **2005**, 17, 205.
<https://doi.org/10.1002/adma.200400607>
- [25] Keller M.W., White S.R., Sottos N.R.: *Polymer* **2008**, 49, 3136.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.041>
- [26] Cho S.H., White S.R., Braun P.V.: *Advanced Materials* **2009**, 21, 645.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802008>
- [27] Beiermann B.A., Keller M.W., Sottos N.R.: *Smart Materials and Structures* **2009**, 18, 085001.
<http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/18/8/085001>
- [28] Yuan Y.: *Acta Polymerica Sinica* **2008**, 008, 472.
<https://doi.org/10.3724/SP.J.1105.2008.00472>
- [29] Xiao D.S., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q.: *Polymer* **2009**, 50, 560.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.022>
- [30] Cho S.H., Andersson H.M., White S.R. i in.: *Advanced Materials* **2006**, 18, 997.
<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501814>
- [31] Toohey K.S., Hansen C.J., Lewis J.A. i in.: *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 1399.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200801824>
- [32] Hansen C.J., Wu W., Toohey K.S. i in.: *Advanced Materials* **2009**, 21, 4143.
<https://doi.org/10.1002/adma.200900588>
- [33] Aragón A.M., Wayer J.K., Geubelle P.H. i in.: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **2008**, 197, 4399.
<https://doi.org/10.1016/j.cma.2008.05.025>
- [34] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A. i in.: *Nature Materials* **2007**, 6, 581.
<https://doi.org/10.1038/nmat1934>

- [35] Chen X.X., Dam M.A., Ono K. i in.: *Science* **2002**, 295, 1698.
<https://doi.org/10.1126/science.1065879>
- [36] Kalista S.J., Ward T.C., Oyetunji Z.: *Mechanics of Advanced Materials and Structures* **2007**, 14, 391.
<https://doi.org/10.1080/15376490701298819>
- [37] Cordier P., Tournilhac F., Soulie-Ziakovic C., Leiber L.: *Nature* **2008**, 451, 977.
<https://doi.org/10.1038/nature06669>
- [38] Montarnal D., Tournilhac F., Hidalgo M. i in.: *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 7966.
<https://doi.org/10.1021/ja903080c>
- [39] O'Connor K.M., Wool R.P.: *Journal of Applied Physics* **1980**, 51, 5075.
<https://doi.org/10.1063/1.327423>
- [40] McGarel O.J., Wool R.P.: *Journal of Polymer Science B* **1987**, 25, 2541.
<https://doi.org/10.1002/polb.1987.090251209>
- [41] Park J., Zhang G.Z., Zellers E.T.: *American Industrial Hygiene Association Journal* **2000**, 61, 192.
<http://dx.doi.org/10.1080/15298660008984528>
- [42] Vahdat N., Taylor H., Alsayegh A.: *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 44, 1233.
<https://doi.org/10.1002/app.1992.070440713>
- [43] Ellingsen F., Dugstad D.: "Permeation of binary mixtures through neoprene", First Scandinavian Symposium on Protective Clothing (NOKOBETEF I) Lyngby/Copenhagen 1984.
- [44] Irzmańska E., Stefko A., Dyńska-Kukulska K.: *Archives of Environmental & Occupational Health* **2015**, 70, 81.
<https://doi.org/10.1080/19338244.2013.787963>
- [45] Irzmańska E., Dyńska-Kukulska K., Jurczyk-Kowalska M.: *Polimery* **2014**, 59, 136.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.136>
- [46] Xue C.H., Bai X., Jia S.T.: *Scientific Reports* **2016**, 6, 27 262.
<https://doi.org/10.1038/srep27262>
- [47] Zhou H., Wang H., Niu H. i in.: *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 1664.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201202030>
- [48] Zhou H., Wang H., Niu H. i in.: *Advanced Materials Interfaces* **2015**, 2, 1 400 559.
<https://doi.org/10.1002/admi.201400559>
- [49] Zeng Q., Ding C., Li Q. i in.: *RSC Advances* **2017**, 7, 8443.
<https://doi.org/10.1039/C6RA26526J>
- [50] <https://www.sbir.gov/node/385736>

Otrzymano 3 X 2017 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

Ameen Hadi Mohammed, Mansor B. Ahmad, Nor Azowa Ibrahim, Norhazlin Zainuddin – Synteza i właściwości żelu N-winylopirolidon/metakrylan 3-(trimetoksylilo)propylu z różną zawartością czynnika sieciującego (*j. ang.*)

A. Pobudkowska, K. Nosol, P. Gierycz, U. Domańska – Formułacja nanocząstek polilaktyd/poli(kwas mlekowy-co-glikolowy) z nimesulidem oraz ocena kinetyki ich uwalniania (*j. ang.*)

M. Kwiatkowska, I. Kowalczyk, A. Szymczyk, K. Gorący – Wpływ procesu wygrzewania na strukturę krystaliczną i właściwości mechaniczne furano-estrowych kopolimerów multiblokowych z udziałem monomerów pochodzenia roślinnego (*j. ang.*)

P. Rytlewski, M. Stepczyńska, K. Moraczewski, R. Malinowski, B. Jagodziński, M. Żenkiewicz – Właściwości mechaniczne i biodegradowalność kompozytu polilaktydu z polikaprolaktonem wzmocnionego włóknami llnianymi (*j. ang.*)

J. Ryszkowska, M. Auguścik, M. Leszczyńska, K. Mizera, Ł. Wierzbicki, T. Szymczak, P. Lasota, K. Lipert, M. Półka – Poliuretanowe struktury kompozytowe z tkaninami 3D

I. Kuszelnicka, A. Rudawska, D. Ginter-Kramarczyk, M. Michałkiewicz, S. Zajchowski, J. Tomaszewska – Wpływ zwilżalności powierzchni kompozytów polimerowo-drzewnych na tworzenie biofilmu w procesach oczyszczania ścieków

R. Szczesiak, M. Kowalik, M. Cader, P. Pyrzanowski – Parametryczny model numeryczny do predykcji właściwości mechanicznych struktur wytwarzanych w technologii FDM z materiałów polimerowych

K. Pepliński – Wpływ technologii otrzymywania gniazd w formach wtryskowych na efektywność przetwarzania tworzyw