

Paulina Teper

*Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach
Katedra Inżynierii Środowiska i Higieny Pracy
ul. Bankowa 8, 40-007 Katowice*

Iwona Stachurek

*Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach
Katedra Zarządzania Bezpieczeństwem Pracy
ul. Bankowa 8, 40-007 Katowice*

Gabriela Górka¹

*Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach
ul. Bankowa 8, 40-007 Katowice*

DOI: 10.32039/WSZOP/1895-3794-2018-13

Bezpieczeństwo pracy podczas prowadzenia procesów kontrolowanej polimeryzacji z przeniesieniem atomu na przykładzie otrzymywania poli (metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu)

Safety during operation of atom transfer radical polymerization on example of receiving poly (2-dimethylaminoethyl methacrylate)

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę i ocenę zagrożeń podczas prowadzenia syntezy poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (metoda ATRP). Proces polimeryzacji realizowany był na stanowisku zlokalizowanym w laboratorium chemicznym przystosowanym do prowadzenia tego typu prac.

Obecnie obserwuje się wzrost zainteresowania wykorzystaniem poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) z uwagi na jego właściwości fizyko-chemiczne, a w szczególności na „czułość” jaką związek ten wykazuje pod wpływem zmiany temperatury i odczynu pH. Po podwyższeniu temperatury obserwuje się zmianę właściwości polimeru, takich jak np. rozpuszczalność w wodzie, a właściwość ta z powodzeniem może być wykorzystywana w przemyśle farmaceutycznym, medycznym, np. jako nośnik leków czy też, jako czynnik antybakteryjny. W artykule opisano proces ATRP, jako metodę otrzymywania polimeru DMAEMA z wykorzystaniem najczęściej używanych odczynników chemicznych. Jak pokazują dane literaturowe metoda ta jest coraz częściej stosowana i opisywana w publikacjach do otrzymywania polimerów z grup metakrylanów, ponieważ zsyntezowany w ten sposób produkt posiada pożąda-

¹ Absolwentka studiów inżynierskich w Wyższej Szkole Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach na kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji, specjalność bezpieczeństwo i higiena pracy.

ny ciężar cząsteczkowy, a także wymaganą strukturę. Najczęściej tą metodą otrzymuje się polimery liniowe, blokowe, gwieździste, a także związki polimerowe o budowie tzw. szczotki.

Ocena ryzyka na stanowisku pracy laboranta przeprowadzona została metodą JSA, która zaliczana jest do grupy metod indukcyjnych, matrycowych. W ocenie ryzyka uwzględniono tylko zagrożenia jakie mogą wystąpić podczas prowadzenia polimeryzacji metodą ATRP. Na podstawie wyników przedstawiono działania profilaktyczne, mające na celu zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie zagrożeń, w tym dobór środków ochrony indywidualnej.

Słowa kluczowe: *analiza bezpieczeństwa pracy JSA, kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP), poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA)*

Abstract

The article presents the analysis and assessment of hazards during the synthesis of poly (2-dimethylaminoethyl) methacrylate (PDMAEMA) by atom transfer radical polymerization method (ATRP method). The polymerization process was performed at a station located in a chemical laboratory adapted to carry out this type of work.

Currently, an increase in the interest in using of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) is observed due to its physical and chemical properties, in particular, the “sensitivity” that this compound shows under the influence of temperature and pH change. After the temperature increase, a change in the properties of the polymer is observed, such as eg water solubility, and this property can be successfully used in the pharmaceutical and medical industries, e.g. as a drug carrier or as an antibacterial agent. The article describes the ATRP process as a method of obtaining PDMAEMA polymer using the most frequently used chemical reagents. As the literature data show, this method is increasingly used and described in publications for the preparation of polymers from methacrylate groups because the product synthesized in this way has the desired molecular weight as well as the required structure. Generally, this method produces linear, block and star polymers, as well as polymeric compounds with the construction of so-called brush. The risk assessment at the laboratory workstation was carried out using the JSA method, which belongs to the group of inductive, matrix methods. The risk assessment takes into account only threats that may occur during ATRP polymerization. On the basis of the results, preventive actions have been presented to reduce or completely eliminate hazards, including the selection of personal protective equipment.

Keywords: *Job Safety Analysis (JSA), atom transfer radical polymerization (ATRP), poli(2-dimethylaminoethyl) methacrylate (PDMAEMA)*

1. Wprowadzenie

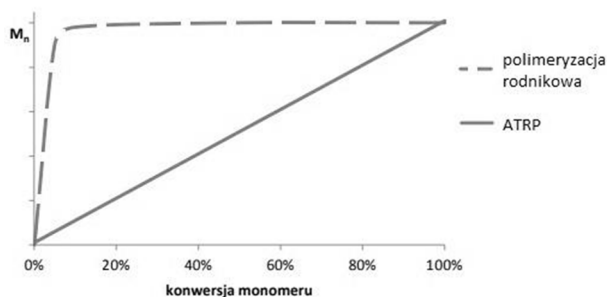
Poli(metakrylan 2-dimetyloaminoetylu) (PDMAEMA) jest polimerem należącym do grupy polikationów, związków, które mogą wykazywać zmiany właściwości fizycznych lub chemicznych pod wpływem zmian środowiska, takich jak temperatura lub pH. Z tego względu związek ten cieszy się dużym zainteresowaniem wśród naukowców i jest badany pod kątem wykorzystania w przemyśle biologicznym, medycynie lub jako środek antybakteryjny [1].

Jak pokazują badania polimer metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu (DMAEMA) może być z powodzeniem syntezowany metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), metoda została szerzej omówiona w kolejnych rozdziałach publikacji. Obecnie w dalszym ciągu trwają prace nad syntezą tego polimeru, dlatego jego otrzymywanie przeprowadza się głównie w laboratoriach naukowo – badawczych [2].

Ważnym zagadnieniem jest zachowanie bezpieczeństwa i higieny podczas pracy w laboratorium chemicznym. Również aspekt ten jest ważny podczas prowadzenia procesów syntezy, takich jak proces polimeryzacji. Z tego powodu osoba zatrudniona na takim stanowisku powinna zapoznać się z oceną ryzyka zawodowego wykonaną dla tego typu stanowiska pracy oraz z wszystkimi zagrożeniami i profilaktyką. Poniższa publikacja przedstawia ocenę ryzyka zawodowego podczas prowadzenie procesu ATRP na przykładzie otrzymywania polimeru DMAEMA. Badania przedstawione w publikacji dotyczą głównie prac prowadzonych w laboratorium naukowo-badawczym.

2. Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu

Jedną z najbardziej powszechnych metod otrzymywania polimerów jest polimeryzacja rodnikowa. Proces prowadzi się na monomerach, które posiadają w swojej budowie wiązania wielokrotne. Zaliczamy do nich takie związki jak np. styren i jego pochodne, etylen, butadien i jego pochodne, akrylonitryl, octan winylu, chlorek winylu oraz inne fluorowane lub chlorowane etyleny, akryloamid, kwasy i estry akrylowe oraz metakrylowe. Centra aktywne w tego typu polimeryzacji stanowią rodniki, drobiny o bardzo dużej reaktywności, zawierające w swojej budowie niesparowane elektrony. W procesie polimeryzacji rodnikowej wyróżnia się następujące etapy: powstawania rodników, inicjacji – proces addycji inicjatora rodnikowego do cząsteczki monomeru, propagacji – przyłączanie rosnącego makrorodnika do cząsteczek monomeru, przeniesienia łańcucha – reakcja rodnika z monomerem, rozpuszczalnikiem lub własnym łańcuchem, terminacji – zakończenie łańcucha [3-5]. Z uwagi na szybkość, około 1 sekundy, zachodzących procesów inicjacji i propagacji, polimeryzację nie można prowadzić kontrolując końcowy ciężar makrocząsteczki. Otrzymany produkt posiada z reguły duży stopień dyspersyjności. Jednym ze sposobów przeprowadzenia polimeryzacji w sposób kontrolowany jest zastosowanie metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP – atom transfer radical polymerization). Proces ten, w porównaniu do klasycznej polimeryzacji rodnikowej, przebiega z odwracalnym etapem generowania rodników przy użyciu odpowiedniego katalizatora, a pomiędzy kolejnymi etapami propagacji następują przerwy, podczas których centrum polimeryzacji staje się nieaktywne. Polimeryzacja ATRP pozwala otrzymać produkt stanowiący makrocząsteczkę o małym stopniu dyspersyjności. Na rysunku 1 porównano zależność średniego ciężaru cząsteczkowego powstającego polimeru do konwersji monomeru dla obu procesów polimeryzacji, tradycyjnej rodnikowej i z przeniesieniem atomu.



Rys. 1. Zależność średniego ciężaru polimeru w funkcji konwersji monomeru

Fig. 1. Dependence of the average weight of polymer in the monomer conversion function

Źródło: opracowanie własne.

Source: own research.

Ważnym elementem układu reakcyjnego kontrolowanej polimeryzacji radicalowej jest katalizator. W zależności od stopnia utlenienia pełni on funkcję aktywatora lub dezaktywatora centrów polimeryzacji. Podczas wyboru metalu, który będzie stanowił układ katalityczny procesu ATRP, bierze się pod uwagę jego powinowactwo do atomów halogenowca, które powinno być duże oraz to czy może on przyjmować dwa różne stopnie utlenienia. Najczęściej stosowanymi metalami jest miedź, molibden, chrom, ruten, żelazo, rod, nikiel i pallad [6-9].

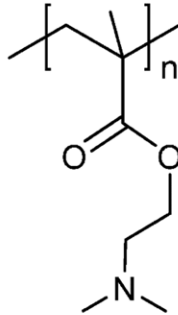
3. Proces polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu (DMAEMA)

Proces polimeryzacji DMAEMA, stosując metodę kontrolowanej reakcji radicalowej z przeniesieniem atomu, przeprowadza się z użyciem odpowiedniego układu katalitycznego, który stanowi związek wybranego metalu z halogenkiem. Najczęściej stosowane są związki miedzi na I i II stopniu utlenienia z jodem lub bromem (np. CuBr , CuBr_2), natomiast ligand stanowi makrocząsteczka składająca się z grup aminowych, np. 1,1,4,7,10,10-heksametylotrietylenotetraamina (HMTETA). Często stosowanym inicjatorem jest 2-bromopropionitryl. Rozpuszczalnikami reakcji muszą być związki organiczne, w których rozpuszczalne będą składniki mieszaniny reakcyjnej, przykładem takiego rozpuszczalnika jest 1,2-dichlorobenzen.

Polimeryzacja prowadzona jest w reaktorze w środowisku argonu, pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze 40 lub 50°C w zależności od pożądanego produktu końcowego [10, 11].

Metakrylan 2-dimetyloaminoetylu jest związkiem bezbarwnym, o specyficznym zapachu zepsutych jaj, o pH 8. Jego temperatura topnienia wynosi 50°C, temperatura wrzenia 182-192°C, natomiast temperatura zapłonu to 65°C. Ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne PDMAEMA znajduje

szerokie zastosowanie w medycynie i farmacji [12]. Budowę polimeru przedstawiono na rysunku 2 [13].



Rys.2. Schematbudowy PDMAEMA.
Fig. 2. PDMAEMA scheme of construction.

Źródło [Source]: Overton P., Danilontseva E., Karjalainen E., Karesoja M., Annenkov V., H. Tenbu, Aseyev V.: *Water-Dispersible Silica-Polyelectrolyte Nanocomposites Prepared via Acid-Triggered Polycondensation of Silicic Acid and Directed by Polycations*, *Polymers for Aqueous Media* 2016, special issue.

4. Charakterystyka metody JSA

Metoda JSA (Job Safty Analysis), czyli metoda analizy bezpieczeństwa pracy, to matrycowa metoda indukcyjna, która umożliwia jakościowe oszacowanie ryzyka zawodowego [14]. Ryzyko w tej metodzie jest funkcją konsekwencji zdarzenia oraz prawdopodobieństwa wystąpienia tego zdarzenia. W analizie szacuje się ryzyko związane z zagrożeniami, zdarzeniami niebezpiecznymi oraz sytuacjami niebezpiecznymi, które występują lub mogą wystąpić na stanowisku pracy. Dodatkowo zakłada ona możliwość powstania wypadku oraz skutki, jakie może on ze sobą nieść, w tym możliwą utratę zdrowia. Szacowanie ryzyka wykonuje się również powtórnie z uwzględnieniem zaproponowanych, w odniesieniu do możliwych do wystąpienia zagrożeń, środków ochronnych. W metodzie JSA uwzględnia się trzy parametry ryzyka [15]:

- możliwość uniknięcia bądź ograniczenia szkody,
- częstotliwości występowania zagrożeń,
- prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzenia.

Etapy oceny ryzyka w metodzie JSA to:

- określenie granic obiektu, wobec którego wykonywana jest ocena ryzyka,
- utworzenie listy zidentyfikowanych zagrożeń,
- oszacowanie ryzyka, tzn. określenie możliwych strat przez ustalenie klasy skutków C i prawdopodobieństwa skutków P,
- wartościowanie ryzyka.

Parametr C szacowany jest w 4 klasach (tabela 1).

Tabela 1. Szacowanie wartości parametru C w metodzie JSA
 Table 1. Estimating the value of the parameter C in the JSA method

Klasa	Opis	Charakterystyka
C1	nieznaczące	niepowodujące niezdolności do pracy
C2	marginalne	krótka niezdolność do pracy
C3	poważne	dłuższa niezdolność do pracy
C4	bardzo poważne	śmierć

Źródło: Chrószczy B., Hansel J.: *Analiza i ocena ryzyka zawodowego*.
 Wydawnictwa AGH, Kraków 2011

Source: Chrószczy B., Hansel J.: *Analysis and assessment of occupational risk*. Publishing Office of AGH, Kraków 2011.

W celu określenia skutku P należy zastosować zależność:

$$P = F + O + A$$

gdzie:

F – częstotliwość wystąpienia zagrożeń,

O – prawdopodobieństwo zdarzenia,

A – możliwe uniknięcie bądź ograniczenie szkody.

W tabelach 2-4 przedstawiono szacowanie wartości poszczególnych parametrów.

Tabela 2. Szacowanie wartości parametru F w metodzie JSA
 Table 2. Estimating the value of the F parameter in the JSA method

Wartość	Charakterystyka
1	<1 raz w roku
2	1 raz w roku
3	1 raz w miesiącu
4	1 raz w tygodniu
5	codziennie

Źródło: Chrószczy B., Hansel J.: *Analiza i ocena ryzyka zawodowego*.
 Wydawnictwa AGH, Kraków 2011

Source: Chrószczy B., Hansel J.: *Analysis and assessment of occupational risk*. Publishing Office of AGH, Kraków 2011.

Tabela 3. Szacowanie wartości parametru O w metodzie JSA
Table3. Estimating the value of the O parameter in the JSA method

Wartość	Charakterystyka
1	nieistotne
2	mało prawdopodobne
3	wyobrażalne
4	prawdopodobne
5	zwykle

Źródło: Chrószczy B., Hansel J.: *Analiza i ocena ryzyka zawodowego*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2011

Source: Chrószczy B., Hansel J.: *Analysis and assessment of occupational risk*. Publishing Office of AGH, Kraków 2011

Tabela 4. Szacowanie wartości parametru A w metodzie JSA
Table4. Estimating the value of the A parameter in the JSA method

Wartość	Charakterystyka
1	oczywiste
2	prawdopodobne
3	możliwe
4	niezbyt możliwe
5	niemożliwe

Źródło: Chrószczy B., Hansel J.: *Analiza i ocena ryzyka zawodowego*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2011.

Source: Chrószczy B., Hansel J.: *Analysis and assessment of occupational risk*. Publishing Office of AGH, Kraków 2011.

Po oszacowaniu parametrów ryzyka wartościowanie jest na podstawie macicy (tabela 5).

Tabela 5. Matryca JSA – wartościowanie ryzyka

Table 5. JSA – risk evaluation matrix

C - klasa konsekwencji	P - prawdopodobieństwo konsekwencji zdarzenia				
	P = 3 - 4	P = 5 - 7	P = 8 - 10	P = 11 - 13	P = 14 - 15
C 1	1	2	3	4	5
C 2	2	3	4	5	6
C 3	3	4	5	6	7
C 4	4	5	6	7	8

Źródło: Chrószczy B., Hansel J.: *Analiza i ocena ryzyka zawodowego*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2011.

Source: Chrószczy B., Hansel J.: *Analysis and assessment of occupational risk*. Publishing Office of AGH, Kraków 2011.

Identyfikacja zagrożeń oraz wykonanie oceny ryzyka na stanowisku pracy jest obowiązkiem prawnym każdego pracodawcy. W przypadku laboratoriów

chemicznych, gdzie pracownicy mają kontakt z substancjami chemicznymi należy również sporządzić wykaz używanych i występujących odczynników chemicznych oraz zapewnić dostęp do ich kart charakterystyk. Należy podkreślić, że ocena ryzyka zawodowego pozwala na zminimalizowanie, a nawet całkowite wyeliminowanie zagrożeń poprzez zastosowanie właściwych środków ochrony indywidualnej [16, 17].

5. Analiza i ocena zagrożeń podczas prowadzenia procesu otrzymywania PDMAEMA metodą ATRP

Ocenę ryzyka zawodowego metodą JSA na stanowisku pracy laboranta w laboratorium chemicznym przeprowadzono w odniesieniu do zidentyfikowanych zagrożeń jakie mogą wystąpić tylko podczas prowadzenia polimeryzacji metodą ATRP i nie obejmuje ona wszystkich zagrożeń jakie mogą wystąpić na analizowanym stanowisku pracy. Wyniki oceny bez profilaktyki oraz bez środków ochrony indywidualnej przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Ocena ryzyka zawodowego bez profilaktyki przeprowadzona metodą JSA
Table 6. Risk assessment without prevention conducted by the JSA method

Czynniki fizyczne		Metoda JSA bez profilaktyki		
Zagrożenie	Źródło zagrożenia	Prawdopodobieństwo	Konsekwencje	Ryzyko
upadek na tym samym poziomie	śliskie, mokre powierzchnie	$P=5+4+4=13$	C3 - poważne	nieakceptowalne
uderzenie o nieruchome przedmioty	złe rozmieszczenie urządzeń, zatarasowane przejścia	$P=5+5+5=15$	C2 - marginalne	nieakceptowalne
uderzenie przez spadające przedmioty	wyposażenie laboratorium	$P=5+5+5=15$	C2 - marginalne	nieakceptowalne
odmrożenia	zimne powierzchnie lub ciecze, np. skroplone gazy (azot)	$P=4+5+5=14$	C3 - poważne	nieakceptowalne
przecięcia, przekłucia skóry	ostre krawędzie, stłuczone szkło, igły	$P=5+5+5=15$	C2 - marginalne	nieakceptowalne
porażenie prądem elektrycznym	wadliwe urządzenia elektryczne, zły stan przewodów elektrycznych	$P=5+4+5=14$	C4 - bardzo poważne	nieakceptowalne
urazy, skaleczenia	rozerwanie urządzeń pracujących pod ciśnieniem	$P=5+5+4=14$	C3 - poważne	nieakceptowalne
pogorszenie wzroku	złe rozmieszczenie oświetlenia w laboratorium	$P=5+4+4=13$	C1 - nieznaczne	akceptowalne

poparzenia chemiczne	niekontrolowane reakcje chemiczne, łatwopalne gazy, ciecze	$P=5+5+4=14$	C3 - poważne	nieakceptowalne
uczulenia, problemy skórne	praca wrękawicach lateksowych	$P=5+4+4=13$	C2 - marginalne	akceptowalne
podrażnienia błon śluzowych	ostre, nieprzyjemne zapachy substancji chemicznych	$P=5+4+4=13$	C3 - poważne	nieakceptowalne
zatrucia	używanie szkodliwych substancji, wdychanie par i gazów	$P=5+5+5=15$	C4 - bardzo poważne	nieakceptowalne
Czynniki psychofizyczne		Metoda JSA bez profilaktyki		
Zagrożenie	Źródło zagrożenia	Prawdopodobieństwo	Konsekwencje	Ryzyko
przeciążenia układu mięśniowo-szkieletowego	wymuszona pozycja ciała przy analizach chemicznych	$P=5+5+4=13$	C3 - poważne	nieakceptowalne
przeciążenie narządu wzroku	praca przy urządzeniach, komputerze	$P=5+4+3=12$	C2 - marginalne	akceptowalne
stres	konflikty między personelem, świadomość odpowiedzialności za wykonywaną pracę	$P=5+5+4=14$	C3 - poważne	nieakceptowalne

Źródło: Górka G.: *Praca inżynierska pt.: Analiza i ocena zagrożeń podczas procesu polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu. Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Wydział Nauk Technicznych, Katowice 2017*

Source: Górka G.: *Engineering diploma work: Analiza i ocena zagrożeń podczas procesu polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu. Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Wydział Nauk Technicznych, Katowice 2017*

Na podstawie przeprowadzonej oceny można stwierdzić, że ryzyko zawodowe pracownika laboratorium jest bardzo duże, co wynika ze stwierdzonych zagrożeń występujących w miejscu pracy. W celu zmniejszenia bądź wyeliminowania zagrożeń wymagane jest więc zastosowanie profilaktyki ochronnej. Pracownik podejmując pracę na podanym stanowisku musi być odpowiednio przeszkolony oraz zaznajomiony z występującymi zagrożeniami, określonymi w powyższej analizie. Ponadto pracownik ma obowiązek stosować środki ochrony indywidualnej.

Jak wynika z przeprowadzonej analizy laborant, który w swojej pracy zajmuje się przeprowadzaniem procesu polimeryzacji metodą ATRP, narażony jest na czynniki fizyczne, chemiczne i psychofizyczne. Wśród największych zagrożeń ze strony czynników fizycznych wymienić należy: porażenie prądem

elektrycznym, wynikające z wadliwego działania urządzenia elektrycznego lub złego stanu przewodów elektrycznych. Prawdopodobieństwo wystąpienia tego zagrożenia określono jako bardzo duże, konsekwencje mogą być bardzo poważne, a ryzyko jest nieakceptowalne. Inne zidentyfikowane zagrożenia ze strony tych czynników to: odmrożenia, upadki i urazy, skaleczenia oraz poparzenia, a źródłem tych zagrożeń mogą być zimne powierzchnie lub ciecze, skroplone gazy, śliskie, mokre powierzchnie, urządzenia pracujące pod ciśnieniem, a także gorące roztwory. Zagrożenia te mogą wystąpić z dużym prawdopodobieństwem, a konsekwencje jakie za sobą niosą są poważne. Ryzyko na tym poziomie określono jako nieakceptowalne. Najmniejsze zagrożenia fizyczne stanowią uderzenia o nieruchome przedmioty, uderzenia przez spadające przedmioty, uszkodzenie skóry, których źródłem mogą być źle rozmieszczone urządzenia, wyposażenia laboratorium, ostre, nierówne krawędzie, a konsekwencje można określić jako marginalne przy nieakceptowalnym ryzyku. Na poziomie akceptowalnym oceniono ryzyko dla zagrożenia jakim jest możliwość pogorszenia wzroku wywołane złym rozmieszczeniem oświetlenia w laboratorium. Pomimo dużego prawdopodobieństwa jego wystąpienia konsekwencje są nieznaczne.

Ze strony czynników chemicznych największe zagrożenie stanowią zatrucia, którego źródłem jest stosowanie podczas prac szkodliwych substancji, w tym wdychanie par i gazów. Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia oceniane jest na bardzo duże, a jego konsekwencje bardzo poważne, co daje ryzyko na poziomie nieakceptowalnym. Pozostałe zagrożenia ze strony czynników chemicznych to poparzenia chemiczne, a także podrażnienia błon śluzowych, których źródłem może być niewłaściwe używanie substancji chemicznych. Prawdopodobieństwo wystąpienia tych zagrożeń jest duże, konsekwencje natomiast poważne, a ryzyko nieakceptowalne. Najmniejszym zagrożeniem są możliwe do wystąpienia uczulenia oraz problemy skórne, dla których prawdopodobieństwo wystąpienia oceniono jako duże, ale konsekwencje nie są poważne, zatem ryzyko można określić jako akceptowalne.

Spośród zagrożeń psychofizycznych najczęściej występującymi jest przeciążenie układu mięśniowo-szkieletowego i stres. Źródłem tych zagrożeń mogą być konflikty między personelem, świadomość odpowiedzialności za pracę oraz wymuszona pozycja ciała podczas prowadzenia syntez. Prawdopodobieństwo tych zdarzeń jest bardzo wysokie, konsekwencje poważne, a ryzyko nieakceptowalne. Najmniejsze zagrożenia psychofizyczne to przeciążenie narządu wzroku, a źródłem zagrożenia jest praca przy urządzeniach lub komputerze.

W tabeli 7 przedstawiono ocenę ryzyka zawodowego przeprowadzoną metodą JSA z profilaktyką.

Tabela 7. Ocena ryzyka zawodowego z zastosowaniem profilaktyki przeprowadzona metodą JSA

Table 7. Risk assessment with prevention conducted by the JSA method

Czynniki fizyczne		Metoda JSA z profilaktyką		
Zagrożenie	Profilaktyka	Prawdopodobieństwo	Konsekwencje	Ryzyko
upadek na tym samym poziomie	oznaczenie mokrych powierzchni, taśmy informujące o zmianie poziomu	$P=5+3+2=10$	C2 - marginalne	akceptowalne
uderzenie o nieruchome przedmioty	poprawa rozmieszczenia urządzeń w miejscu pracy	$P=5+2+1=8$	C1 - nieznaczne	akceptowalne
uderzenie przez spadające przedmioty	maty antypoślizgowe, wyższe krawędzie szafek	$P=5+3+3=11$	C1 - nieznaczne	akceptowalne
odmrożenia	diuar, zabezpieczenia przed zimnymi powierzchniami	$P=4+2+3=9$	C2 - marginalne	akceptowalne
przecięcia, przekucia skóry	segregacja odpadów niebezpiecznych, zabezpieczenie ostrych krawędzi	$P=5+4+4=13$	C1 - nieznaczne	akceptowalne
porażenie prądem elektrycznym	wymiana uszkodzonych przewodów	$P=5+2+3=10$	C3 - poważne	akceptowalne
urazy, skaleczenia	okulary ochronne, fartuch, rękawice	$P=5+3+3=11$	C2 - marginalne	akceptowalne
pogorszenie wzroku	poprawa oświetlenia miejsca pracy	$P=5+2+3=10$	C1 - nieznaczne	akceptowalne
poparzenia	okulary ochronne, fartuch, rękawice	$P=5+2+4=11$	C2 - marginalne	akceptowalne
Czynniki chemiczne		Metoda JSA z profilaktyką		
Zagrożenie	Profilaktyka	Prawdopodobieństwo	Konsekwencje	Ryzyko
poparzenia chemiczne	okulary ochronne, fartuch, rękawice	$P=5+3+2=10$	C3 - poważne	akceptowalne
uczulenia, problemy skórne	wymiana rękawiczek ochronnych na inne	$P=1+2+5=8$	C1 - nieznaczne	akceptowalne
podrażnienia błon śluzowych	wentylacja laboratorium, dygestoria	$P=1+2+2=5$	C1 - nieznaczne	pomijalne

zatrucia	wentylacja laboratorium, dygestoria	$P=1+4+5=10$	C3 - poważne	akceptowalne
Czynniki psychofizyczne		Metoda JSA z profilaktyką		
Zagrożenie	Profilaktyka	Prawdopodobieństwo	Konsekwencje	Ryzyko
przeciążenie układu mięśniowo-szkieletowego	poprawa ergonomiczna stanowiska pracy	$P=5+4+4=13$	C2 - marginalne	akceptowalne
przeciążenie układu mięśniowo-szkieletowego	poprawa ergonomiczna stanowiska pracy	$P=5+4+4=13$	C2 - marginalne	akceptowalne
przeciążenie narządu wzroku	okulary ochronne, filtry na monitorach	$P=5+3+2=10$	C1 - nieznaczne	akceptowalne
stres	poprawa komfortu pracy w zespole	$P=5+5+4=14$	C2 - marginalne	akceptowalne

Źródło: Górka G.: *Praca inżynierska pt: Analiza i ocena zagrożeń podczas procesu polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu*, Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Wydział Nauk Technicznych, Katowice 2017.

Source: Górka G.: *Engineering diploma work: Analiza i ocena zagrożeń podczas procesu polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu*, Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Wydział Nauk Technicznych, Katowice 2017.

Wyniki oceny ryzyka dla analizowanych zagrożeń, które przedstawiono w tabeli 7, wykazały, że po zastosowaniu odpowiednich środków ochrony indywidualnej poziom ryzyka uległ dla większości zagrożeń zmniejszeniu. Zaproponowana profilaktyka dla zagrożeń fizycznych była następująca: w celu uniknięcia upadku na tym samym poziomie należy oznaczyć mokre powierzchnie, a także zastosować taśmy informujące o zmianie poziomu. Z kolei przemysłane rozmieszczenie urządzeń w miejscu pracy może przyczynić się do tego, że uderzenia o nieruchome przedmioty będą występowały rzadziej z ewentualnymi nieznacznymi konsekwencjami. Kolejno wyeliminowanie możliwości uderzenia przez spadające przedmioty może być zrealizowane poprzez wprowadzenie wyższych krawędzi szafek w wyposażeniu pomieszczeń laboratoryjnych. Konsekwencje tego zdarzenia powinny być wówczas nieznaczne, a prawdopodobieństwo wystąpienia takiego zdarzenia z zastosowaniem profilaktyki, określono na poziomie średnim. W celu uniknięcia odmrożenia pracownicy laboratorium powinni używać odpowiednich środków ochrony indywidualnej np. specjalnych rękawic i narzędzi do przenoszenia zmrożonych substancji, a zimne powierzchnie powinny być dodatkowo odpowiednio zabezpieczone. Natomiast w przypadku prawdopodobnych do wystąpienia uszkodzeń skóry spowodowanych ostrymi przedmiotami, należy wprowadzić zabezpieczenia wszystkich ostrych krawędzi oraz odpowiednią segregację odpadów niebezpiecznych. Działania takie powinny spowodować, że przy dużym prawdopodobieństwie wystąpienia

zdarzeń ich konsekwencje powinny być nieznaczne. Ryzyko porażenia prądem elektrycznym, którego konsekwencje są poważne, można zmniejszyć dbając o okresową wymianę uszkodzonych przewodów oraz stale kontrolowanie prawidłowego działania urządzeń elektrycznych. Bardzo ważnym elementem jest częściowe lub całkowite ograniczenie możliwości uniknięcia zatrucia oraz poparzenia związkami chemicznymi. Osiągnąć to można stosując odpowiednie środki ochrony indywidualnej, do których zalicza się odzież ochronną, okulary i rękawice ochronne. Istotna jest także prawidłowo działająca wentylacja i wykonywanie wszystkich niebezpiecznych procesów z jej użyciem [18-20].

6. Środki ochrony indywidualnej stosowane podczas prowadzenia procesu polimeryzacji ATRP DMAEMA

Otrzymywanie poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) wymaga użycia niebezpiecznych rozpuszczalników i innych substancji, które niosą ze sobą duże zagrożenie dla laboranta. Należy podkreślić, że zastosowanie odpowiednich środków ochrony indywidualnej ma na celu zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie tych zagrożeń. Dlatego przeprowadzono analizę kart charakterystyk substancyjnajczęściej biorących udział w procesie polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu, również pod kątem doboru odpowiednich środków ochrony indywidualnej. Poniżej przedstawiono wnioski z przeprowadzonej analizy [21-26]:

- podczas prowadzenia procesu polimeryzacji poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu) metodą ATRP najczęściej stosowane są takie substancje chemiczne jak: metakrylan 2-dimetyloaminoetylu, 1,1,4,10,10-heksametylotrietylenotetraaminom (HMTETA), 2-bromopropionitrylem, CuBr, CuBr₂;
- proces kontrolowanej polimeryzacji z przeniesieniem atomu należy prowadzić pod dygestorium;
- podczas pracy należy stosować następujące środki ochrony indywidualnej: odzież ochronną, do ochrony oczu gogle z osłonami bocznymi, a podczas pracy z 2-bromopropionitrylem przyłbice, do ochrony rąk rękawice ochronne;
- wszystkie stosowane środki ochrony indywidualnej powinny posiadać atest i powinny być używane zgodnie z przeznaczeniem;
- należy stosować właściwą technikę usuwania rękawic (bez dotykania zewnętrznej powierzchni zanieczyszczonych rękawic rękawicy) tak, aby uniknąć kontaktu skóry z tym produktem. Usuwanie po użyciu powinno być zgodne z odpowiednimi przepisami i dobrą praktyką laboratoryjną;
- laboratorium powinno posiadać odpowiednią, sprawną wentylację oraz być wyposażone w oczomyjki i prysznic bezpieczeństwa.

7. Podsumowanie

Dokonując analizy zagrożeń fizycznych, chemicznych i psychofizycznych pracownika laboratorium chemicznego wykazano, że podczas prowadzenia procesu polimeryzacji DMAEMA laborant narażony jest przede wszystkim na

zagrożenia ze strony takich czynników chemicznych i fizycznych jak zatrucia i poparzenia, porażenie prądem elektrycznym, urazy i poważne skaleczenia ciała. Zagrożenia te mogą prowadzić do poważnego uszczerbku ciała i zdrowia pracownika, a nawet spowodować śmierć. Dlatego, aby wyeliminować lub ograniczyć możliwość wystąpienia tych zagrożeń należy stosować właściwie dobrane środki ochrony indywidualnej, w tym odzież ochronną, rękawice i gogle. Ich użycie, co zostało również potwierdzone wynikami oceny ryzyka metodą JSA z profilaktyką, przyczyni się do zmniejszenia poziomu ryzyka.

Należy pamiętać, że każdy z pracowników prowadzący wymieniony proces powinien być odpowiednio przeszkolony i zaznajomiony z ryzykiem zawodowym oraz bezwzględnie powinien stosować się do zaleceń stosowania profilaktyki. Takie działania powinny zapewnić mu bezpieczną pracę podczas prowadzenia kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu.

LITERATURA

- [1] Mendrek B.: *Zachowanie gwieżdźdźistych kopolimerów metakrylanów w roztworach*. Polimery 2016, 6(61), s. 413-420.
- [2] Zhang X., Xia J., Matyjaszewski K.: *Controlled/“Living” Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate*, *Macromolecules* 1998; 31, s. 5167-5169.
- [3] Rabek J.F.: *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [4] Przygocki W., Włochowicz A.: *Fizyka polimerów Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [5] Pielichowski J., Puszyński A.: *Chemia polimerów*, Wydawnictwo Oświatowe FO-SZE, Rzeszów 2012.
- [6] Kamińska-Bach G.: *Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) jako nowatorska metoda polimeryzacji żyjącej*, *Farby i lakiery* 2012, 1, s. 7-12.
- [7] Olędzka E., Sobczak M., Kołodziejcki W.L.: *Polimery w medycynie - przegląd dotychczasowych osiągnięć*, *Polimery* 2007, 11-12.
- [8] Matyjaszewski K., Xia J.: *Atom transfer Radical Polymerization*, *Chemical Review* 2001, 101, s. 2921-2990.
- [9] Matyjaszewski K., Wang J.S.: *Controlled/“Living” Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, s. 5614-5615.
- [10] Gao H., Ohno S., Matyjaszewski K.: *Low Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP*, *J. AM. CHEM. SOC.* 2006, 128, s. 15111-15113.
- [11] Stachurek I., Binkiewicz P., Górka G.: *Otrzymywanie i zastosowanie poli(metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu)*, Materiały konferencji „40 studencka konferencja naukowa innowacje w inżynierii produkcji, technologii materiałów i bezpieczeństwie”, Częstochowa 2016.

- [12] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=234907&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2F> [dostęp 04.11.2016]
- [13] Overton P., Danilovtseva E., Karjalainen E., Karesoja M., Annenkov V., H.Tenhu, Aseyev V.: *Water-Dispersible Silica-Polyelectrolyte Nanocomposites Prepared via Acid-Triggered Polycondensation of Silicic Acid and Directed by Polycations*, Polymers for Aqueous Media 2016, special issue.
- [14] Borek-Wojciechowska R., Kurek W.: *Ocena Ryzyka Zawodowego asystem zarządzania BHP*, Politechnika Radomska, Radom 2005.
- [15] Chrószcz B., Hansel J.: *Analiza i ocena ryzyka zawodowego*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2011.
- [16] Koradecka D.: *Bezpieczeństwo i Higiena Pracy*, CIOP, Warszawa 2008
- [17] Grausz T.W.: *Zagrożenia czynnikami chemicznymi w miejscu pracy*, Państwowa Inspekcja Pracy, Warszawa 2013.
- [18] Górka G.: *Praca inżynierska pt: Analiza i ocena zagrożeń podczas procesu polimeryzacji metakrylanu 2-dimetyloaminoetylu*, Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Wydział Nauk Technicznych, Katowice 2017.
- [19] Eilks I., Gonzales C., Gorczyca P., i inni: *Bezpieczeństwo w laboratorium chemicznym Praktyczny poradnik dla nauczyciela*, [Internet] <http://www.zdch.uj.edu.pl/documents/87419401/94643856/poradnik.pdf> [dostęp 10.10.2016].
- [20] Majchrzycka K., Pościk A.: *Dobór środków ochrony indywidualnej*. CIOP, Warszawa 2007.
- [21] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=234907&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2F> [dostęp 04.11.2016].
- [22] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/366404?lang=pl®ion=PL> [dostęp 04.11.2016].
- [23] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/254185?lang=pl®ion=PL> [dostęp 05.11.2016].
- [24] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/437867?lang=pl®ion=PL> [dostęp 05.11.2016].
- [25] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/308609?lang=pl®ion=PL> [dostęp 05.11.2016].
- [26] [Internet]<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/240664?lang=pl®ion=PL> [dostęp 05.11.2016].