

# Wytyczne dotyczące bezpiecznej produkcji nanokompozytów polimerowych

(materiały informacyjne do udostępnienia w Internecie)

autorzy: Piotr Sobiech (pisob@ciop.pl)

Kamila Sałasińska (kasal@ciop.pl)

CIOP-PIB

## 1. Nanokompozyt polimerowe – definicja i właściwości

Podstawowymi składnikami materiału nanokompozytowego jest osnowa stanowiąca fazę ciągłą oraz nanonapełniacz, nazywany inaczej fazą rozproszoną lub zbrojeniem. Osnowa spaja cząstki napełniacza i odpowiada za większość właściwości fizyko-chemicznych kompozytu, a materiał, którego fazę ciągłą stanowi polimer nazywany jest kompozytem polimerowym [1]. Jako osnowy kompozytów polimerowych mogą być stosowane zarówno tworzywa termoplastyczne (polietylen, polipropylen, poli(chlorek winylu), poliamid, itp.), jak i usieciowane (żywice epoksydowe, poliuretany, nienasycone żywice poliestrowe itp.).



Rys. 1. Wygląd próbki nanokompozytu polimerowego osnowę, którego stanowi polimer termoplastyczny, zaś napełniaczem są nanorurki węglowe (fot. własne)

Na właściwości kompozytów istotny wpływ wywiera wielkość powierzchni styku fazy ciągłej i napełniacza. Zmiana rozmiaru ze skali mikro do nano powoduje wzrost powierzchni właściwej wprowadzonego napełniacza i pozwala na użycie mniejszych ilości nanomodifikatora w celu uzyskania pożądanych właściwości. Nanokompozyty polimerowe (rys. 1) wykazują lepsze właściwości mechaniczne i barierowe, wyższą stabilność termiczną i ognioodporność, a niekiedy także niższą emisję dymów w porównaniu do tworzyw niepoddanych modyfikacji [2-4]. Użycie nanonapełniaczy może również zwiększać przewodnictwo elektryczne lub cieplne, a także poprawiać właściwości biostatyczne i biobójcze [5]. Poprawa właściwości kompozytów widoczna jest już przy niewielkim dodatku nanomateriału, a udział nanonapełniacza wynosi do 10 % mas., zazwyczaj poniżej 5 % mas. [6]. Poszukiwane właściwości nanokompozytów polimerowych są powodem ich rosnącego

wykorzystania jako materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Zgodnie z prognozami rozwoju rynku produkcja nanokompozytów w Europie w roku 2016 będzie ponad 5 krotnie większa niż dekadę wcześniej [6, 7].

## 2. Nanomateriały stosowane w nanokompozytach polimerowych

Zgodnie z Zaleceniem Komisji UE z dnia 18 października 2011 r. za nanomateriał uznaje się materiał naturalny, powstały przypadkowo, bądź wytworzony, zawierający cząstki w stanie swobodnym, lub w formie agregatu, czy aglomeratu, w którym co najmniej 50 % cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie od 1 nm do 100 nm. W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50 % można przyjąć wartość z zakresu 1 – 50 %. Za nanomateriał może być uznany również materiał, którego powierzchnia właściwa przypadająca na objętość jest większa niż  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  [8].

Spośród nanomateriałów stosowanych jako napełniacze kompozytów polimerowych wymienić należy nanoobiekty:

- włókniste o jednym wymiarze w skali nano (nanorurki węglowe, haloizyt, rys. 2);
- warstwowe o dwóch lub trzech wymiarach w skali nano (glinokrzemiany warstwowe);
- proszkowe o trzech wymiarach w skali nano (bezpostaciowa krzemionka, sadza techniczna, metale, tlenki metali, fulereny, talk) [9].



Rys. 2. Przykładowe nanonapełniacze stosowane do modyfikacji kompozytów polimerowych w postaci a) poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu, b) ditlenku tytanu, c) glinokrzemianu warstwowego, d) wielościennych nanorurek węglowych (fot. własne)

## 3. Metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych

Cechy nanokompozytu zależą od wielu czynników, w tym: polimerowej osnowy (termoplasty, duroplasty), rodzaju i postaci oraz udziału nanododatków, a także zastosowanej techniki ich otrzymywania. Spośród stosowanych metod wytwarzania nanokompozytów polimerowych do najpopularniejszych należą techniki opierające się na odparowaniu

rozpuszczalnika z roztworu polimerowego, polimeryzacja in situ oraz mieszanie komponentów w stanie uplastycznionym [5]. Pierwsza z wymienionych technik polega na dyspergowaniu nanododatku w rozpuszczalniku lub roztworze polimeru z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, magnetycznego i/lub dezintegratora ultradźwiękowego (rys. 3), wymieszaniu powstałej kompozycji z polimerem (lub jego roztworem) i odparowaniu substancji przy zachowaniu właściwych parametrów procesu (temperatura, ciśnienie). Polimeryzacja in situ opiera się na dodaniu dyspergowaniu nanonapełniacza w ciekłym monomerze lub rozpuszczalniku stanowiącym środowisko w trakcie polimeryzacji. Natomiast ostatnia polega na mieszaniu nanonapełniacza i uplastycznionej polimerowej osnowy w urządzeniu przetwórczym pod wpływem sił ścinających (wytłaczanie, wtryskiwanie, walcowanie). Mieszanie komponentów w stanie uplastycznionym nie wymaga stosowania dodatkowych substancji, a także, podobnie jak polimeryzacja in situ, jest stosowane w skali technicznej, jednakże nie pozwala na tak efektywne zdyspergowanie nanocząstek w polimerowej osnowie jak ma to miejsce w przypadku metody opartej na odparowaniu rozpuszczalnika. Warto zaznaczyć, iż w praktyce możliwe jest również stosowanie handlowych koncentratów o większej zawartości nanocząstek (np. produkty firmy Nanocyl i Arkema), które przetwarzają się w stanie uplastycznionym z właściwą osnową, co ogranicza emisję nanododatków w środowisku pracy [5].



Rys. 3. Dezintegrator ultradźwiękowy Q 700 firmy Qsonica stanowiący wyposażenie Pracowni Bezpieczeństwa Chemicznego CIOP-PIB (fot. własna)

#### **4. Ocena ryzyka zawodowego podczas produkcji nanokompozytów polimerowych**

Mając na uwadze różnorodność tworzyw sztucznych, nanododatków i stosowanych metod przetwórczych liczba czynników, które mogą wywołać zagrożenie dla osób

zatrudnionych przy produkcji nanokompozytów polimerowych jest bardzo duża i trudna do jednoznacznego określenia. Podczas produkcji nanokompozytów polimerowych, w zależności od wytwarzanego produktu i obszaru jego zastosowania, wykorzystywane są różne substancje chemiczne, a także szereg rozpuszczalników stosowanych w trakcie procesu do czyszczenia i konserwacji urządzeń, które mogą wywoływać zagrożenie dla zdrowia narażonych na nie pracowników. Przykładowo w trakcie wytłaczania wyrobów z czystego polistyrenu, w wyniku poddawania go działaniu podwyższonej temperatury, może dochodzić do emisji szkodliwych substancji chemicznych np. benzenu, styrenu, czy benzoaldehydu [10], natomiast podczas produkcji wyrobów z laminatów poliestrowo-szklanych metodą formowania ręcznego uwalniane są duże ilości styrenu i acetonu [11]. Z tego powodu niezwykle istotne jest prowadzenie odpowiedniego nadzoru nad bezpieczeństwem i higieną pracy, a każdorazowa identyfikacja potencjalnych zagrożeń pozwala podjąć właściwe środki profilaktyczne w celu poprawy warunków pracy.

Zgodnie z prawem pracodawca zobowiązany jest do przeprowadzania oceny ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy [12]. Procedura oceny ryzyka powinna zawierać identyfikację zagrożeń w miejscu pracy, ocenę jakościową lub ilościową tych zagrożeń (ryzyko duże, średnie, małe) oraz określenie działań prewencyjnych. W przypadku produkcji nanokompozytów polimerowych do głównych potencjalnych zagrożeń zaliczyć należy narażenie na nanoobiekty uwalniane w postaci pyłu oraz niebezpieczne substancje i preparaty (m.in. pary rozpuszczalników, toksyczne opary) uwalniane w trakcie przetwórstwa. Identyfikacja zagrożeń opiera się przede wszystkim na analizie procesu technologicznego pod kątem ilości i składu chemicznego stosowanych substancji. Ponadto należy udokumentować informacje dotyczące m.in. ich niebezpiecznych właściwości, potencjalnych efektów szkodliwych dla zdrowia człowieka (i środowiska), dróg przedostawania się substancji do organizmu w warunkach narażenia zawodowego, wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń oraz ewentualnie ilości i częstotliwości z jaką stosowana jest substancja, czasu narażenia pracownika, a także zalecanych środków ochrony zbiorowej i indywidualnej. Źródłem informacji są przede wszystkim karty charakterystyk stosowanych substancji, ale mogą to być również dane literaturowe. Analizie podlegają również czynności, podczas których może nastąpić zwiększone narażenie pracowników, tj. napełnianie zbiorników, czyszczenie maszyn itp. Należy mieć również na uwadze, iż podczas oceny ryzyka zawodowego powinno się rozważyć inne zagrożenia takie jak hałas i drgania mechaniczne, czynniki mechaniczne, a nawet pożar, czy wybuch [12, 13]. Kolejnym krokiem jest określenie poziomu ryzyka. Dla substancji, które mogą znajdować się w środowisku pracy i posiadają określone wartości

najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) należy dokonać porównania wyników pomiarów danej substancji z wartością NDS. W przypadku braku wartości normatywnych dokonywana jest jakościowa ocena ryzyka w oparciu o dane zamieszone w karcie charakterystyki (klasyfikacja substancji), ilości używanej substancji oraz jej zdolności do przedostawania się do środowiska (lotność) [12,14].



Rys. 4. Baza danych CHEMPYL (www.ciop.pl/chempyl)

Opis jakościowej oraz ilościowej metody oceny ryzyka inhalacyjnego (również dermalnego) można znaleźć na stronie internetowej CIOP-PIB w bazie danych CHEMPYL (rys. 4). W zakładce „Bezpośrednie metody oceny narażenia i ryzyka zawodowego” (zakładka „Ocena ryzyka”) znajduje się program umożliwiający jakościową ocenę ryzyka zawodowego metodą uproszczoną. Na stronach bazy znajduje się również odnośnik do programu Stoffenmanager, który pozwala na przeprowadzenie oceny narażenia na substancje chemiczne, a także ocenę ryzyka i kontrolę narażenia poprzez podejmowanie odpowiednich środków zarządzania ryzykiem. Dostęp do obydwu programów jest bezpłatny.

W przypadku nanokompozytów polimerowych istotną kwestię w ocenie ryzyka zawodowego stanowią zagadnienia dotyczące uwalnianych nanoobjektów. Pomimo licznych badań stan wiedzy na temat toksyczności nanomateriałów jest wciąż ograniczony, a dane na temat potencjalnych zagrożeń są niewystarczające [15, 16]. Stwierdzono, że nanomateriały mogą powodować niekorzystne skutki zdrowotne takie jak: stany zapalne dróg oddechowych, zwłóknienie tkanki mięszkowej płuc, zmiany w układzie sercowo-naczyniowym, zmiany neurologiczne, zmiany genotoksyczne i inne [17]. Nanomateriały mogą przedostawać się do organizmu ludzkiego przez układ oddechowy, pokarmowy i skórę. Dla większości zbadanych nanododatków nie wykryto ich obecności w skórze właściwej, istnieją jednak doniesienia literaturowe, że dla niektórych nanoobjektów (w zależności od ich kształtu i sposobu modyfikacji) istnieje możliwość przenikania do organizmu przez nieuszkodzoną skórę podczas 8-godzinnej ekspozycji [17]. Nieliczne dane literaturowe dotyczące narażenia drogą pokarmową wskazują, że do przenikania nanoobjektów dochodzi głównie w wyniku przypadkowego uwolnienia nanomateriału lub kontaktu z zanieczyszczonymi powierzchniami [12, 18]. Największe znaczenie dla narażenia na nanoobjekty ma droga inhalacyjna. Nanoobjekty wchłonięte przez układ oddechowy mogą kumulować się w poszczególnych jego odcinkach, lub przenikać przez błony komórkowe pęcherzyków płucnych i wraz z krwią być przenoszone bez ograniczeń po całym organizmie. Należy mieć na uwadze, iż negatywne skutki zdrowotne zależą od budowy chemicznej i właściwości fizycznych zdeponowanych cząstek. Cząstki zamknięte w osnowie będą stanowiły mniejsze ryzyko dla zdrowia niż te w stanie wolnym (np. w aerozolu), a toksyczność nierozpuszczalnych nanomateriałów o podobnej budowie wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do średnicy cząstki i proporcjonalnie do jej powierzchni [12]. Rozmiar nanoobjektów nie przesądza, że materiał będzie stanowił istotne zagrożenie dla zdrowia, jednakże należy rozważyć taką możliwość, zwłaszcza w przypadku braku dostatecznych danych toksykologicznych [16].

## **5. Pomiary emisji nanoobjektów**

Prace nad bezpieczeństwem stosowania nanomateriałów zaowocowały wytycznymi dotyczącymi ich dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy. Jedną z propozycji przedstawioną przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (ang. *Organization for Economic Cooperation and Development* – OECD) dotyczy wartości normatywnych wyrażanych jako stężenia masowe, gdzie wartość stężeń dla nanocząstek wytwarzanych celowo jest piętnastokrotnie mniejsza niż wartość danej substancji o większym wymiarze cząstek [9]. Należy jednak zaznaczyć, że brak jest aktualnie zharmonizowanych metod do określania stężeń

nanoobjektów (ich aglomeratów i agregatów) metodą grawimetryczną, co stwarza pewne trudności w ocenie [19]. Ze względu na fakt iż, działanie toksyczne nanomateriałów jest uzależnione od właściwości fizycznych (np. powierzchnia właściwa) w kolejnym z proponowanych rozwiązań wartości normatywne wyrażane są jako stężenia liczbowe cząstek. Przykładowo Europejska Agencja Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (ang. *European Agency for Safety and Health at Work* – EU-OSHA) dla cząstek ziarnistych trwałych w środowisku o rozmiarze w zakresie 1 – 100 nm i o gęstości  $< 6\ 000\ \text{kg/m}^3$  zaproponowała wartości referencyjne oparte o stężenia liczbowe wynoszące  $40\ 000\ \text{cząstek/cm}^3$  [9]. Należy jednak pamiętać, że na stanowisku pracy znajdują się zawsze cząstki tła, które pochodzą ze źródeł naturalnych i/lub przypadkowych, a stosowane przyrządy pomiarowe, mierzące w czasie rzeczywistym parametry nanoobjektów w powietrzu, uniemożliwiają rozróżnienie cząstek tła i cząstek pochodzących z procesu [20]. Przykładowe mierniki umożliwiające zliczanie nanocząstek przedstawiono na rysunkach 5 – 8.

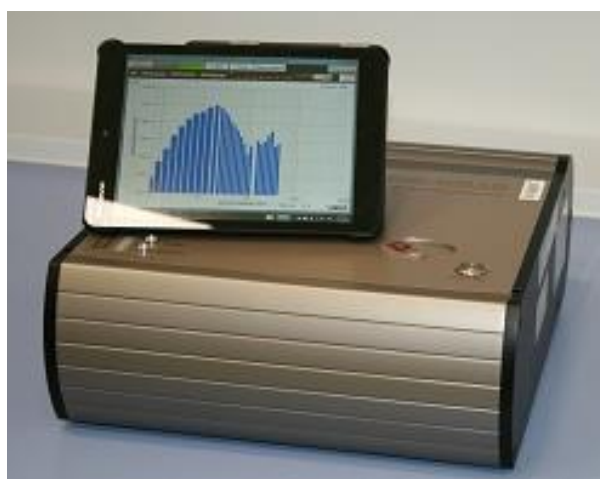


Rys. 5. System analizy wymiarowej cząstek SMPS (TSI Inc.) – dwa urządzenia od lewej (rozkład wymiarowy cząstek w zakresie 10 – 1000 nm) oraz miernika Nano SMPS (po prawej, rozkład wymiarowy cząstek w zakresie 10 – 420 nm) (fot. własna)



Rys. 6. Miernik optyczny OPS (TSI Inc., rozkład wymiarowy cząstek od 300nm – 10 $\mu$ m)  
(fot. własna)

Rozwój w dziedzinie elektroniki powoduje, że na rynku pojawiają się coraz mniejsze urządzenia, których największym atutem jest mobilność. Niestety miniaturyzacja przyczynia się dość często do obniżenia dokładności pomiarów. Przykładowo DiscMini, najmniejszy z liczników (rys. 8), charakteryzuje się dokładnością na poziomie 30 %, podczas gdy dokładność zliczania cząstek przez system SMPS wynosi 10 %. Należy również zwrócić uwagę na fakt, iż różne mierniki oparte są o różne zasady działania i mierzą różne rodzaje wielkości cząstek (średnica aerodynamiczna, średnica ruchliwości elektrycznej, czy średnica optyczna). Z tego powodu wyników (rozkładów wymiarowych cząstek) uzyskiwanych na podstawie badań wykonanych z wykorzystaniem różnych typów przyrządów nie można poddawać bezpośredniemu porównaniu.



Rys. 7. Miernik MiniWRAS (Grimm, rozkład wymiarowy cząstek od 10 nm – 35  $\mu$ m)  
(fot. własna)

Na stronach bazy CHEMPYŁ znajduje się opis metody oceny ryzyka zawodowego na nanomateriały, która opiera się o dane dotyczące właściwości fizykochemicznych



i toksycznych stosowanych nanomateriałów, substancji macierzystych/wyjściowych stosowanych do ich otrzymywania (PM), a także informacji o procesie/operacji. Metoda wykorzystuje wyznaczenie łącznego wskaźnika ciężkości następstw (określonego na podstawie 14 różnych wskaźników), jakie potencjalnie mogą wystąpić u pracowników oraz łącznego wskaźnika prawdopodobieństwa wystąpienia szkodliwych efektów w stanie zdrowia pracowników narażonych na nanocząstki.

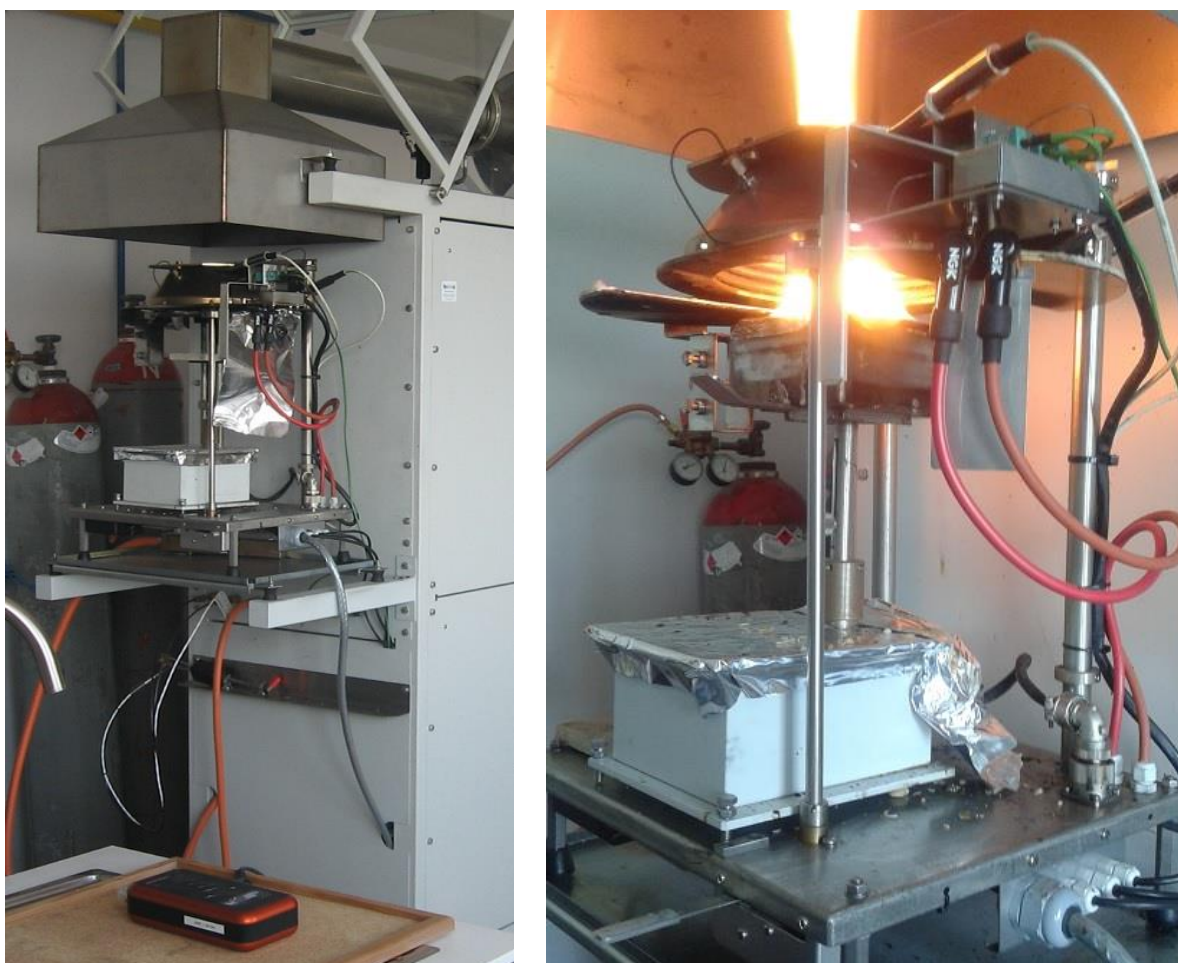
Niezwykle istotny jest również sposób zachowania się i rozprzestrzeniania zanieczyszczeń w powietrzu. W przypadku nanoobjektów o ruchu cząstek decyduje przede wszystkim zjawisko dyfuzji (a nie grawitacji), przez co mogą one utrzymywać się w powietrzu przez długi czas. Przykładowo cząstka o wielkości 10  $\mu\text{m}$  będzie opadać z wysokości 1m w powietrzu wolnym od ruchów około 5 minut, zaś cząstka poniżej 100 nm nawet około 2 tygodni [21].



Rys. 8. Miernik DiscMINi (fot. własna)

W ramach prowadzonych w Instytucie projektów wykonano obserwacje zanieczyszczenia powietrza na stanowisku pracy (przy działającej jedynie wentylacji ogólnej – bez wentylacji miejscowej i hermetyzacji procesów) wykonane w trakcie syntezy nanokompozytów na bazie żywicy epoksydowej, w których rolę nanowypełniacza pełniły cztery różne grupy nanomateriałów (nanorurki węglowe, glinokrzemiany warstwowe, poliedryczny oligomeryczny silseskwioksan i ditlenek tytanu przedstawione na rys. 2). Pomiary emisji i rozprzestrzeniania się nanoobjektów w pomieszczeniu prowadzono podczas odważania substratów, ich mieszania mechanicznego i homogenizacji za pomocą dezintegratora ultradźwiękowego, a także spalania płomieniowego utwardzonych próbek nanokompozytów w trakcie badań wykonywanych z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (rys. 9). Badania wykonano za pomocą miernika DiscMINi (zakres mierzony cząstek 10 – 700 nm) przedstawionego na rys. 8. Uzyskane wyniki wskazują, że ilość uwalnianych nanoobjektów

uzależniona jest w znacznym stopniu od rodzaju nanowypełniacza, a przy braku miejscowej wentylacji stężenia liczbowe nanoobjektów w pomieszczeniu mogą być nawet kilkadziesiąt razy większe niż stężenie cząstek (prawie 40-krotnie dla badanych kombinacji) [22].



Rys. 9. Badania emisji nanoobjektów podczas spalania próbek w trakcie badań wykonywanych z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (fot. własne)

Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym na nanoobjekty, ich aglomeraty i agregaty zaproponowane w specyfikacjach technicznych ISO/ TS 12901-01:2012 „Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 1. Zasady i metody” oraz w ISO/TS 12901-2:2014 „Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 2. Metoda control banding do kontroli ryzyka zawodowego” zostały szeroko opisane w publikacji [19]. Natomiast opis proponowanych metod pomiarowych zamieszczono w publikacji [20].

## 6. Wytyczne dotyczące bezpiecznej produkcji nanokompozytów polimerowych

W przypadku produkcji nanokompozytów polimerowych najbardziej istotnymi zagrożeniami będą uwalniane do powietrza nanomateriały, a także substancje chemiczne

przedostające się do powietrza (rozpuszczalniki, substancje wydzielane podczas ogrzewania polimerów, stosowane dodatki). Warunkiem bezwzględny jest organizacja pracy zgodnie z ogólnymi zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy oraz uwzględnienie tzw. dobrych praktyk produkcyjnych [9]. Zgodnie z zasadą STOP (*S-substitution*, *T- technical protection*, *O-organisation*, *P-personal precaution*) strategia wprowadzania środków zapobiegawczych powinna uwzględniać: zastąpienie polegające na użyciu mniej szkodliwych form fizycznych nanomateriału (emulsji, zawiesin, past itp.), stosowanie właściwych środków inżyniersko-technicznych (hermetyzacja i/lub automatyzacja procesu, stosowanie obudów, wysokowydajnej filtracji i wentylacji itp.), działania organizacyjno-administracyjne (szkolenia, ograniczenie liczby narażonych pracowników, wprowadzenie procedur bezpiecznej pracy, zapewnienie odzieży i urządzeń sanitarnych dla pracowników, właściwa gospodarka odpadami, magazynowanie i transport w zamkniętych opakowaniach itp.) oraz stosowanie ochron indywidualnych (maski i półmaski z filtrami odpowiedniej klasy, właściwa odzież ochronna, rękawice jednorazowe) [9].

Prace związane ze zwiększeniem bezpieczeństwa na stanowisku pracy powinny być podjęte już na etapie projektu budowlanego budynku, a zwłaszcza wentylacji, jak również podczas organizacji transportu i magazynowania, czy procesu produkcji. Najbardziej korzystnym rozwiązaniem jest pełna hermetyzacja procesów produkcyjnych, co związane jest zazwyczaj z obudowaniem całych maszyn, linii technologicznych, rejonów emisji, a następnie odsysaniem zanieczyszczonego powietrza z obudów. W tym przypadku istotne jest, aby projektując obudowy uwzględnić gęstość emitowanych zanieczyszczeń (czy są lżejsze od powietrza) oraz dobranie odpowiedniej prędkości odsysanego powietrza. Instalacja wentylacyjna powinna być automatycznie włączana wraz z rozpoczęciem operacji prowadzonych w obudowie. W przypadku, gdy nie jest możliwe zastosowanie obudów pełnych lub częściowych stosowane są np. ssawki (okapy i inne systemy wentylacji miejscowej). Należy mieć jednak na uwadze, iż są one mniej skutecznym rozwiązaniem zwłaszcza, gdy w pomieszczeniu są ruchy powietrza, które dodatkowo zakłócają ich pracę. Ssawki powinny być umieszczane w bezpośrednim sąsiedztwie obiektów emitujących zanieczyszczenia, ponieważ prędkość powietrza zasysającego zanieczyszczenia gwałtownie maleje wraz ze wzrostem odległości od urządzenia. Usuwane powietrze jest następnie oczyszczane na filtrze/sorbencie [12, 23]. Instalacje odciągów miejscowych powinny być wspomagane działaniem wentylacji ogólnej, a projektując wentylację ogólną należy dążyć do zmniejszenia turbulencji ruchu powietrza w pomieszczeniu, tak, aby nie zakłócać pracy wentylacji

miejscowej. Ponadto podczas doboru sposobu nawiewania powietrza należy uwzględnić rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń i obecność źródeł ciepła [23].

W sytuacji, gdy nie jest możliwe zastosowanie wentylacji miejscowej, a wentylacja ogólna nie pozwala na efektywną redukcję stężeń zanieczyszczeń w wymaganym zakresie, należy stosować ochrony indywidualne o podwyższonej skuteczności. Z uwagi na fakt, iż zagrożenia związane z uwalnianymi nanomateriałami są najmniej poznane, dobór odpowiednich ochron indywidualnych może stwarzać pewne problemy. Z badań prowadzonych zarówno w CIOP-PIB, jak i innych ośrodkach wynika, że do ochrony układu oddechowego przed nanocząstkami powinny być stosowane półmaski lub maski komplementowe z filtrami klasy P3. W pozostałych przypadkach oraz podczas krótkotrwałej ekspozycji dopuszczalne są maski i półmaski z filtrami klasy P2, czy FFP2 [9]. Dobór sprzętu ochrony układu oddechowego powinien uwzględniać indywidualne wymagania i cechy użytkowników związane m.in. z komfortem użytkowania. Ponadto niezwykle ważne jest zaznajomienie użytkowników ochron z funkcjonowaniem sprzętu, jego prawidłowym użytkowaniem, dopasowaniem i konserwacją.

Z uwagi na pracę z nanoobiettami i charakter procesu wymagane jest, aby pracownicy, oprócz ochrony dróg oddechowych, byli wyposażeni w środki ochrony indywidualnej tj.: okulary, rękawice i obuwie ochronne oraz ubranie robocze. Pracodawca prowadzący działalność związaną z wytwarzaniem wyrobów wykonanych z nanokompozytów polimerowych zobowiązany jest do ustalenia rodzaju środków ochrony indywidualnej oraz ubrania roboczego niezbędnych do stosowania na określonych stanowiskach pracy, w celu ograniczenia oddziaływania szkodliwych dla zdrowia czynników występujących w środowisku pracy [12]. W przypadku tego rodzaju produkcji jako środki ochrony układu oddechowego stosuje się sprzęt filtrujący przewidziany do ochrony przed nanoaerozolami tj.: półmaski filtrujące, część twarzowa z filtrem, czy sprzęt filtrujący z wspomaganym lub wymuszonym przepływem powietrza [24]. W sytuacji krótkotrwałego narażenia jako odzież ochronna stosowane mogą być fartuchy laboratoryjne (nie bawełniane), natomiast do prac długotrwałych lub przebiegających z dużym ryzykiem pylenia wskazane jest użycie kombinezonów z tworzyw o właściwościach barierowych. Ręce pracownika powinny być chronione za pomocą jednorazowych rękawic wykonanych z nitylu, lateksu, neoprenu lub winylu o możliwie niskiej przepuszczalności dla nanoobiettów oraz wysokiej odporności na działanie substancji chemicznych charakterystycznych dla danego procesu produkcyjnego [9].

## 7. Bibliografia

- [1] Barton J., Niemczyk A., Czaja K., Korach Ł., Sacher-Majewska B., Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, własności i kierunki zastosowań. , CHEMIK 2014, 4, 280–287.
- [2] Dasari A, Yu ZZ, Mai YW, Liu SL. Flame retardancy of highly filled polyamide6/clay nanocomposites. Nanotechnology 2007, 18, 445-602.
- [3] Dasari A, Yu ZZ, Mai YW, Cai GP, Song HH. Roles of graphite oxide, clay and POSS during the combustion of polyamide 6. Polymer 2009, 6, 1577-1587.
- [4] Barczewski M., Chmielewska D., Dobrzyńska-Mizera M., Dudziec B., Sterzyński T., Thermal Stability and Flammability of Polypropylene-Silsesquioxane Nanocomposites, International Journal of Polymer Analysis and Characterization 2014, 19, 500-509.
- [5] Skórczewska K., Wytwarzanie i właściwości nanokompozytów poli(chlorku winylu) z nanorurkami węglowymi (PVC/CNT), rozprawa doktorska, Bydgoszcz, 2015.
- [6] Królikowski W., Rosłaniec Z., Nanokompozyty polimerowe, Kompozyty(Composites), 2004, 4, 3-16.
- [7] Strategiczny program badań naukowych i prac rozwojowych „Nowoczesne technologie materiałowe” TECHMATSTRATEG; Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, 2015; [http://www.ncbir.pl/gfx/ncbir/userfiles/\\_public/programy\\_strategiczne/techmatstrateg/program\\_techmatstrateg.pdf](http://www.ncbir.pl/gfx/ncbir/userfiles/_public/programy_strategiczne/techmatstrateg/program_techmatstrateg.pdf), dostęp 02.11.2016.
- [8] Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 dotyczące definicji nanomateriału (2011/696/UE).
- [9] Zapór L., Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych. Zalecenia do oceny i ograniczenia ryzyka zawodowego. Warszawa, CIOP-PIB, 2013.
- [10] [http://seka.ciop.pl/pl/1437/przetworstwo\\_tworzyw\\_polistyrenowychyadda.icm.edu.pl/yaadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-AGH4-0002-0026](http://seka.ciop.pl/pl/1437/przetworstwo_tworzyw_polistyrenowychyadda.icm.edu.pl/yaadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-AGH4-0002-0026), dostęp 02.11.2016.
- [11] Grausz T., BHP przy produkcji laminatów, <https://www.pip.gov.pl/pl/f/v/19687/Laminaty.pdf>, dostęp 30.05.2016.
- [12] Benczek K., Zatorski W., Ocena zagrożeń substancjami chemicznymi w małych i średnich zakładach przetwórstwa tworzyw sztucznych oraz opracowanie zaleceń do oceny, CIOP-PIB, 2009
- [13] Markom A., Hjorth N., Bezpieczeństwo i higiena pracy w małych i średnich przedsiębiorstwach przemysłu chemicznego, produkcji wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych, Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości, Warszawa 2005.
- [14] Kowalska J., Ocena ryzyka chemicznego w małych przedsiębiorstwach poligraficznych, Warszawa CIOP-PIB, 2009.
- [15] Zatorski W.; Zapór L.; Jankowska E., Wybrane zagadnienia toksyczności nanocząstek wykorzystywanych w produkcji nanokompozytów polimerowych, Kompozyty 2010, 1, 3-10.

- [16] Working Safety with Nanomaterials in Research & Development, The UK Nanosafety Group, 2016.
- [17] Ryman-Rasmussen J.P., Riviere J.E., Monteiro-Riviere N.A.: Penetration of Intact Skin by Quantum Dots with Diverse Physicochemical Properties. *Toxicol. Sci.* 2006, 1, 159–165.
- [18] Świdwińska-Gajewska A.M., Nanocząstki (część 2) - Korzyści ryzyko dla zdrowia, *Medycyna Pracy* 2007, 58(3), 253--263.
- [19] Eckhoff R.K, Does the dust explosion risk increase when moving from  $\mu\text{m}$ -particle powders to powders of nm-particles? *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2012, 25, 448-459.
- [20] Jankowska E., Zasady zarządzania ryzykiem związanym z narażeniem na nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 2015, 2, 17-36.
- [21] Kurzydłowski K., (red) Lewandowska M.(red) *Nanomateriały Inżynierskie*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 2011.
- [22] Sałasińska K., Borucka M., Celiński M., Jankowska E., Maciejewski T., Sprawozdanie z etapu III projektu „Opracowanie metod otrzymywania ogniobezpiecznych nanokompozytów polimerowych z uwzględnieniem bezhalogenowych systemów związków zmniejszających palność tworzyw sztucznych”, CIOP-PIB, Warszawa, 2016.
- [23] Gliński M., *Optymalizacja parametrów powietrza w pomieszczeniach pracy. Miejskowa wentylacja wywiewna. Poradnik*. Medium Dom wydawniczy, 2007.
- [24] Brochocka A., *Zapobieganie skutkom narażenia na nanoobiekty, Sprzęt ochrony układu oddechowego (prezentacja)*, Warszawa, CIOP-PIB 2013.