

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442957 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442957**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.27 BUP 22/2024**

(51) MKP:

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY
PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT
BADAWCZY, Warszawa, PL
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
LARKIS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Dobczyce, PL**

(72) Twórca(-y):

**EMILIA IRZMAŃSKA, Łódź, PL
AGNIESZKA ADAMUS-WŁODARCZYK, Łódź, PL
NATALIA LITWICKA, Płock, PL
ALEKSANDRA SMEJDA-KRZEWICKA, Łódź, PL
WOJCIECH LASZCZAK, Dobczyce, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Ochronny materiał polimerowy o właściwościach adhezyjnych oraz oleo- i hydrofobowych

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest ochronny materiał polimerowy o właściwościach adhezyjnych oraz oleo- i hydrofobowych, stanowiący produkt wulkanizacji kauczuku silikonowego, nadtlenu dikumylu w ilości 0,75 - 1,25 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, wypełniacza w ilości 20 - 35 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz dodatku modyfikatora chemicznego w ilości 2 - 5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, charakteryzujący się tym, że modyfikatorem chemicznym jest trimetoksy(oktadecyl)silanu, wypełniaczem jest krzemionka pirogeniczna o powierzchni właściwej większej od 300 m²/g, a wytworzony w wyniku wulkanizacji film polimeru posiada zgeometryzowaną powierzchnię w postaci wypustek o średnicy 0,8 mm – 1,2 mm i wysokości 0,6 mm – 1,0 mm, z płaskim zakończeniem, a odległości pomiędzy wypustkami wynoszą 0,9 mm – 1,1 mm.

Ochronny materiał polimerowy o właściwościach adhezyjnych oraz oleo- i hydrofobowych

Przedmiotem wynalazku jest ochronny materiał polimerowy o właściwościach adhezyjnych oraz oleo- i hydrofobowych do potencjalnych zastosowań zawodowych i poza zawodowych w wilgotnym, zanieczyszczonym oraz mokrym środowisku pracy.

Materiał polimerowy przeznaczony do ochrony, szczególnie przed czynnikami chemicznymi, przy zachowaniu dużej swobody ruchów dla zastosowań użytkowych, powinien charakteryzować się odwracalną przyczepnością obiektów, zdolnością materiału do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni. U podstawy wymienionych mechanizmów leżą właściwości fizykochemiczne takie jak odwracalna adhezja, czy oleo- i hydrofobowość.

Rozwijająca się dziedzina nauki zwana bioniką, zapoczątkowana w latach 50 XX wieku przez D'Arcy Thompsona *On Growth and Form* (1917), stanowiła inspirację do kształtowania właściwości projektowanego materiału, z których najistotniejsze przywołano poniżej. Zgodnie z nomenklaturą naukową, powierzchnie o dużym powinowactwie do środowiska niewodnego (odporne na wilgoć), charakteryzują się kątem zwilżania cieczy, $90^\circ < \theta < 150^\circ$. Komercyjnie dostępne materiały polimerowe, które scharakteryzował Łagan i in. w czasopiśmie *Aktualne Problemy Biomechaniki* (2017), odznaczają się jedynie kątem 90 stopni zwilżania powierzchni elastomeru o właściwościach ochronnych. Z tego powodu, należy ciągle rozwijać i szeroko poszukiwać nowych rozwiązań, które poprawią właściwości hydrofobowe materiałów polimerowych, jak również rozszerzą spektrum zastosowań. Jednym z wielu zjawisk opierających się na niskiej zwilżalności powierzchni jest efekt kwiatu lotosu opatentowany przez botaników, W. Barthlotta i C. Neinhuisa w roku 1998, który zawdzięcza swoje właściwości fizykochemiczne, poprzez obecność hierarchicznie ułożonych trójwymiarowych mikrowypustek (20-25 μm) na powierzchni liści, których kanaliki (0,5-3 μm) wypełnione są organicznym woskiem, co wpływa tym samym na chropowatość powierzchni. W oparciu o teoretyczny model Wenzela, wzrost chropowatości materiału prowadzi do zwiększania kąta zwilżania powierzchniowego w przypadku materiałów o właściwościach hydrofobowych. Struktura, zapewnia „toczenie się” kropli wody po powierzchni, która dodatkowo może zbierać obecne na

niej zanieczyszczenia, czyniąc ją materiałem samoczyszczącym. Mechanizm umożliwiający ruch spływających kropli cieczy po powierzchni, leży u podstaw właściwości fizycznych, takich jak siła tarcia, którą można zredukować, poprzez aplikację materiałów o niskiej energii powierzchniowej ($<9,6 \text{ mJ}\cdot\text{m}^2$). Zdolność do usuwania zbędnych cząsteczek, np. kurzu z powierzchni materiału, zależy również od oddziaływań międzycząsteczkowych (siły Van der Waalsa), czy zjawisk fizycznych na granicy faz materiał – kurz (napięcie powierzchniowe). Manipulacja wyżej wskazanymi zjawiskami, czy interakcjami między cząsteczkami, możliwa jest na drodze modyfikacji chemicznej składu powierzchni, a także mikrogeometryzacji. Literatura naukowa wskazuje na mniejszy obszar kontaktu cieczy (duży kąt zwilżania) z geometryzowaną powierzchnią materiału o uporządkowanej strukturze w skali mikro w stosunku do obecności na powierzchni makro wypustek, bądź ich całkowitym braku. Różnica w kątach zwilżania nachylonej powierzchni geometryzowanej i gładkiej, będzie bezpośrednio przekładała się na właściwości samoczyszczące, z uwagi na fakt, że pełne krople będą „staczały się” po materiale, zbierając cząsteczki brudu, zaś krople o dużej powierzchni styku będą jedynie spływały po materiale pokrytym zanieczyszczeniami. Literatura donosi również, że zgeometryzowana powierzchnia m.in. wspomnianego liścia lotosu, ale również naskórka innych roślin, nie tylko jest zdolna do redukcji powierzchniowych zanieczyszczeń, ale również nadaje odporność na czynniki mechaniczne. Na przykładzie liścia kwiatu lotosu, inspiracje bioniką nie wyczerpują możliwości, a kolejnym sztandarowym i wartym uwagi przykładem są płatki róż. Ich struktura zapewnia niską zwilżalność całej powierzchni, przy zachowaniu punktowej adhezji za pośrednictwem gęstego upakowania wypustek teksturowanej powierzchni. W nomenklaturze naukowej, materiały na podobieństwo struktury płatków róż, noszą nazwę powierzchni superamfifobowych, których formuła zapewnia zapobieganie osadzaniu się wody, jak również olei mineralnych.

Jopp i in. (*Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size*, 2004) opracowali modelową strukturę biomimetyczną wykonaną z polimeru PMDS o właściwościach hydrofobowych z mikro-teksturowaną i modyfikowaną chemicznie powierzchnią. Wytworzone matryce były badane w kierunku właściwości hydrofobowych, których kąt zwilżania (kropla wody) dla geometryzowanych i modyfikowanych chemicznie materiałów maksymalnie osiągał 120° , natomiast nie poddawany żadnej obróbce, polimer PDMS charakteryzował się kątem zwilżania 100° . Zastosowane rozwiązania wpłynęły na poprawę właściwości

hydrofobowych, niemniej jednak, obecnie należy dążyć do konstruowania materiałów, które będą wykazywać większe spektrum zastosowań m.in. połączenie właściwości hydrofobowych i oleofobowych, które umożliwią implementację biomimetycznych materiałów zarówno w środowisku mokrym, jak również zanieczyszczonym.

Aplikacja wyżej wskazanej geometryzacji powierzchni nie tylko umożliwia lepszy drenaż substancji poza obszar materiału, ale jednocześnie zapewnia dobrą przyczepność obiektów do zwilżonych powierzchni, tym samym chroniąc przed wyslizgiwaniem się przedmiotów, dzięki wykorzystywaniu zjawiska odwracalnej i kontrolowanej adhezji, czyli przylegania do siebie dwóch różnych faz. W nawiązaniu do dziedziny jaką jest bionika, zdolność przyczepiania się organizmów żywych do obiektów ożywionych i nieożywionych upatruje się podczas wykonywania podstawowych funkcji życiowych zwierząt m.in. chwytanie żywności, utrzymywanie się na podłożu, czy przemieszczanie. Staje się to możliwe dzięki wykorzystaniu siły kontaktu powierzchnia – ciało zwierzęcia, za które odpowiada adhezja, czy siła tarcia. Najlepszym przykładem omawianego zjawiska inspirowanego przyrodą jest łapa gekona o zdolności klejenia się około 20 N, która ma wyspecjalizowaną powierzchnię maksymalizującą siłę kontaktu z powierzchnią styku. Łapa gekona odznacza się strukturą zawierającą liczne hierarchiczne rozgałęzienia szczeciny o płaskim wykończeniu (długość 100 μm i średnia 5 μm), szacując, że każda podjednostka zbudowana z setki wypustek może oddziaływać na 1 cm^2 powierzchni z siłą bliską 10 N. Szczególnie, w przypadku tej grupy zwierząt istotna jest obecność zjawiska adhezji, która umożliwia im wspinanie się i pozostawanie w pozycjach pionowych na wysokości. Zjawisko adhezji upatruje się nie tylko w kształcie i wielkości wypustek, ale również w sprężystości włókna oraz kształcie zakończenia wypustki. Stąd zastosowanie geometryzowanych struktur w skali mikro nie tylko poprawia właściwości hydrofobowe, ale również decyduje o przyczepności materiału do powierzchni. Omawiany mechanizm ma także przełożenie na czynności wykonywane w sytuacjach codziennych, zarówno zawodowych jak i poza zawodowych, przykładowo, utrzymując obiekty w pozycji pionowej.

W oparciu o przedstawione fakty naukowe, należy poszukiwać materiałów charakteryzujących się niską energią powierzchniową przy zachowaniu hierarchicznej struktury powierzchni wykazującej chropowatość oraz geometrię powierzchni. Powszechnie stosowane materiały polimerowe dostępne na rynku polskim, do zastosowań zawodowych oraz poza zawodowych, charakteryzują się wartościami

energii powierzchniowej w zakresie 30-60 mJ·m². Jednym z rozwiązań otrzymywania materiałów wyróżniających się bardzo niskimi wartościami swobodnej energii powierzchniowej (SFE) mogą być modyfikacje chemiczne związkami fluorowymi m.in. fluoro-funkcyjne związki krzemu, które wykazują wysokie kąty zwilżania polarnymi cieczami.

Bionika cieszy się od dawna coraz większym zainteresowaniem, niemniej jednak przetransponowanie inspiracji naturą na rozwiązania codziennego zastosowanie jest dużo trudniejsze. Mimo doniesień literaturowych na temat struktur, które charakteryzowałyby się dobrymi właściwościami oleo- i hydrofobowymi oraz adhezyjnymi, wciąż brakuje gotowych wyrobów o gęsto upakowanej, hierarchicznie geometryzowanej w skali mikro powierzchni.

Z uwagi na potrzeby rynku, opracowano biomimetyczny materiał polimerowy o geometryzowanej i modyfikowanej powierzchni na wzór wyżej opisywanych inspiracji.

Materiał polimerowy według wynalazku stanowiący produkt wulkanizacji kauczuku silikonowego, nadtlenku dikumylu w ilości 0,75-1,25 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, wypełniacza w ilości 20-30 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz dodatku modyfikatora chemicznego w ilości 2 - 5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, charakteryzuje się tym, że modyfikatorem chemicznym jest trimetoksy(oktadecyl)silanu, napełniaczem jest krzemionka pirogeniczna o powierzchni właściwej większej od 300 m²/g, a wytworzony w wyniku wulkanizacji film polimeru posiada zgeometryzowaną powierzchnię w postaci wypustek o średnicy 0,8 mm – 1,2 mm i wysokości 0,6 mm – 1,0 mm, z płaskim zakończeniem a odległość pomiędzy wypustkami wynosi 0,9 mm – 1,1 mm.

Badania porównawcze wykazały blisko 10% różnice w wartości kąta zwilżania pomiędzy polimerowym materiałem odniesienia niegeometryzowanym modyfikowanym, a polimerowym materiałem biomimetycznym dla cieczy polarnej. Zgodnie z doniesieniami naukowymi w obszarze bioniki, otrzymane kąty zwilżania badanych powierzchni potwierdzają słuszność procesów zachodzących w przyrodzie, a tym samym poświadczają o korelacji pomiędzy obecnością wypustek na powierzchni materiału, a silniejszymi właściwościami hydrofobowymi, czyli małą zwilżalnością materiału. Natomiast, różnica w wartości kąta zwilżania między materiałem bionicznym poddanym modyfikacji chemicznej in situ, a materiałem odniesienia geometryzowanym niemodyfikowanym osiąga około 20%. Zastosowanie geometryzacji powierzchniowej w skali mikro oraz modyfikacji chemicznej in situ

pozwała na uzyskanie kąta równego $142,1^\circ$, co przybliżyła polimerowy materiał ochronny do właściwości hydrofobowych. Natomiast, wartości kąta zwilżania każdej badanej powierzchni olejem mineralnym wynoszą blisko 92° , co wskazuje na właściwości oleofobowe skonstruowanych materiałów.

Przedmiot wynalazku został zilustrowany na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia zdjęcie mikroskopowe materiału polimerowego w widoku aksonometrycznym, Fig. 2 przedstawia zdjęcie mikroskopowe materiału polimerowego w widoku z góry, Fig. 3 przedstawia przedstawia materiał polimerowy w ujęciu schematycznym w widoku perspektywicznym, Fig. 4 przedstawia materiał polimerowy w ujęciu schematycznym w widoku z góry, Fig. 5 przedstawia wartości kąta zwilżania dla wytworzonych materiałów polimerowych; polimerowy materiał odniesienia niegeometryzowany niemodyfikowany – 1; polimerowy materiał odniesienia geometryzowany niemodyfikowany - 2; polimerowy materiał biomimetyczny geometryzowany modyfikowany – 3. Fig. 6 przedstawia wartość swobodnej energii powierzchniowej dla materiału polimerowego odniesienia oraz materiału polimerowego biomimetycznego; polimerowy materiał odniesienia niegeometryzowany niemodyfikowany – 1; polimerowy materiał odniesienia geometryzowany niemodyfikowany - 2; polimerowy materiał biomimetyczny geometryzowany modyfikowany – 3, Fig. 7 przedstawia wskaźnik niezwilżalności dla polimerowego materiału biomimetycznego oraz materiału odniesienia

W nawiązaniu do inspiracji bioniką, wytworzono biomimetyczne materiały polimerowe stanowiące materiał ochronny, do zastosowań zawodowych i poza zawodowych, o właściwościach oleo- i hydrofobowych oraz adhezyjnych.

Wytworzono kompozycję polimerową opierającą się na kauczuku silikonowym, której skład został zamieszczony w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład kompozycji modyfikowanego polimeru biomimetycznego

Lp.	Składnik	Części wagowe
1.	Kauczuk silikonowy	100
2.	Nadtlenek dikumylu	0,95
3.	Krzemionka Aerosil 380	30
4.	Trimetoksy(oktadecyl)silanu	2

Mieszanki kauczukowe sporządzone zostały za pomocą walcarki laboratoryjnej wyposażonej w walce o średnicy 200x450 mm. Temperatura walców wynosiła 40-

50°C, przy frykcji $f=1:1,25$. Procedura przygotowania kompozycji polimerowej opierała się na uplastycznieniu kauczuku (MVQ) w czasie 30 s, wprowadzeniu rozdrobnionego nadtlenu dikumylu w czasie 1,5 minut i krzemionki Aerosil o powierzchni właściwej 380 m²/g wraz z modyfikatorem chemicznym w czasie 10 minut zaaplikowanym do całej objętości mieszanki, a w ostatnim etapie zhomogenizowaniu układu w czasie 2 minut. Całkowity czas sporządzania mieszanki potrzebny do jednorodnego wymieszania wszystkich składników wynosił 15 min. Otrzymane mieszanki w postaci filmu o grubości ok. 1 cm, przechowywano w folii w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła.

Po przygotowaniu kompozycji polimerowych przeprowadzono w metalowych formach wulkanizację mieszanek kauczukowych, poprzez umieszczenie form pomiędzy półkami pras hydraulicznych ogrzewanych elektrycznie. W celu wyjęcia zgeometryzowanego wulkanizatu od formy, ogrzaną przekładkę spryskiwano środkiem antyadhezyjnym.

Matryca dociskowa do wytworzenia płaskich materiałów polimerowych miała wymiary 8 cm x 13 cm oraz jest zaokrąglona na końcach na około 1 cm, grubość formy wynosi 0,5-0,6 mm. Aby nadać geometryzację powierzchni, zaprojektowano wykonanie w formie otworów nieprzelotowych o średnicy 1 mm, z płaskim dnem i wysokością 0,8 mm. Matryca dociskowa o wyżej wymienionych parametrach została wykonana przy użyciu obrabiarki CNC.

Wulkanizację mieszanek kauczukowych zarówno próbek gładkich, jak i zgeometryzowanych przeprowadzono w temperaturze 160°C, pod ciśnieniem 150 bar i w czasie wyznaczonym na podstawie krzywych wulkametrycznych. Czas wulkanizacji wyniósł 10 minut zarówno próbek gładkich, jak i zgeometryzowanych.

Wytworzony w wyniku wulkanizacji film polimeru posiadał zgeometryzowaną powierzchnię w postaci wypustek o średnicy 1 mm i wysokości 0,8 mm, z płaskim zakończeniem a odległość pomiędzy wypustkami wynosiła 1 mm.

Analogicznie wytworzono próbki referencyjne, opisane poniżej.

Tabela 2. Oznaczenie wytworzonych materiałów polimerowych będących przedmiotem badań.

Opis obiektu badań	Oznaczenie obiektu badań
Kauczuk silikonowy o gładkiej powierzchni niemodyfikowany chemicznie (polimerowy materiał odniesienia niegeometryzowany, niemodyfikowany)	1
Kauczuk silikonowy o geometryzowanej powierzchni niemodyfikowany chemicznie (polimerowy materiał odniesienia geometryzowany, niemodyfikowany)	2
Kauczuk silikonowy o geometryzowanej powierzchni modyfikowany chemicznie in situ (polimerowy materiał biomimetyczny, geometryzowany, modyfikowany)	3

Na wytworzonych materiałach polimerowych, wykonano badanie pomiaru kąta zwilżania (Phoenix – Alpha firmt SEO, USA) metodą osadzonej kropli z wykorzystaniem dwóch cieczy: woda (polarnej) i olej mineralny (niepolarnej). Średnie wartości kąta zwilżania wodą oraz olejem mineralnym zamieszczono na Fig. 2, wraz z odchyleniem standardowym w postaci słupków błędów dla serii pomiarowej $n=10$, gdzie n - ilość powtórzeń.

Uzyskane wyniki wskazują na blisko 10% różnice w wartości kąta zwilżania pomiędzy polimerowym materiałem odniesienia niegeometryzowanym modyfikowanym, a polimerowym materiałem biomimetycznym dla cieczy polarnej. Zgodnie z doniesieniami naukowymi w obszarze bioniki, otrzymane kąty zwilżania badanych powierzchni potwierdzają słuszność procesów zachodzących w przyrodzie, a tym samym poświadczają o korelacji pomiędzy obecnością wypustek na powierzchni materiału, a silniejszymi właściwościami hydrofobowymi, czyli małą zwilżalnością materiału. Natomiast, różnica w wartości kąta zwilżania między materiałem bionicznym poddanym modyfikacji chemicznej in situ a materiałem odniesienia geometryzowanym niemodyfikowanym osiąga około 20%. Zastosowanie geometryzacji powierzchniowej w skali mikro oraz modyfikacji chemicznej in situ pozwala na uzyskanie kąta równego $142,1^\circ$, co przybliży polimerowy materiał ochronny do właściwości hydrofobowych.

Natomiast, wartości kąta zwilżania każdej badanej powierzchni olejem mineralnym wynoszą blisko 92° , co wskazuje na właściwości oleofobowe skonstruowanych materiałów.

Badania naukowe donoszą, iż mniejsza energia powierzchniowa charakteryzująca materiał umożliwia skuteczniejszy drenaż zanieczyszczeń poza obszar materiału polimerowego z uwagi na niższą siłę tarcia. Z tego tytułu wyznaczono wartości swobodnej energii powierzchniowej dla polimerowego materiału odniesienia niegeometryzowanego niemodyfikowanego i polimerowego materiału odniesienia geometryzowanego niemodyfikowanego oraz polimerowego materiału biomimetycznego.

Uzyskane wyniki wskazują na blisko 12% różnicę pomiędzy uzyskaną wartością swobodnej energii powierzchniowej dla polimerowego materiału biomimetycznego oraz polimerowego materiału odniesienia niegeometryzowanego modyfikowanego. Na podstawie otrzymanych wartości, stwierdza się wpływ geometryzowanej powierzchni kompozycji polimerowej na wartość energii powierzchniowej, która korzystanie maleje z zastosowaniem hierarchicznie ułożonych wypustek na powierzchni materiału, zmniejszając siłę tarcia, a w efekcie końcowym przyczyniając się do wzrostu właściwości adhezyjnych. Wartości swobodnej energii powierzchniowej wyznaczone dla polimerowego materiału odniesienia geometryzowanego niemodyfikowanego, polimerowe materiału biomimetycznego różnią się. Na tej podstawie stwierdza się, że zastosowana modyfikacja chemiczna in situ zmniejszyła SEP polimerowego materiału o geometryzowanej powierzchni.

Ostatnim z wyznaczonych parametrów, potwierdzających właściwości hydrofobowe wytworzonego materiału polimerowego według wynalazku jest parametr zwilżalności. Na wytworzonych materiałach polimerowych wykonano badanie zwilżania powierzchniowego wodą oraz olejem mineralnym, według metody własnej NORB-51, w ułożeniu próbki pod kątem 45° prostopadle do płaszczyzny Y, co również sugeruje ocenę materiału w kategorii parametrów ochronnych, uwzględniając mechanizm samooczyszczenia, do zastosowań zarówno zawodowych jak i poza zawodowych. Parametr poddany interpretacji stanowi stosunek masy badanej cieczy, na drodze samoistnej migracji z powierzchni, na którą została zaaplikowana w odniesieniu do całkowitej masy cieczy naniesionej na materiał. Parametr ten nosi miano wskaźnika niezwilżalności powierzchni materiału, wyrażony w procentach i jest porównywany między wyżej wskazanymi polimerowymi materiałami odniesienia i

biomimetycznym dla wody oraz oleju. Średnie wartości wskaźnika niezwilżalności wodą oraz olejem mineralnym wyznaczono wraz z odchyleniem standardowym w postaci słupków błędów dla serii pomiarowej $n=3$, gdzie n - ilość powtórzeń.

Otrzymane wartości wskaźnika niezwilżalności względem oleju mineralnego i wody dla wytworzonych biomimetycznych materiałów oceniono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 14325:2018. Wartości wskaźnika niezwilżalności dla polimerowego materiału biomimetycznego oraz materiałów odniesienia wykazuje około 90% drenaż zaaplikowanej polarnej oraz niepolarnej cieczy na materiał. W odniesieniu do wymagań normy dla odzieży chroniącej przed substancjami chemicznymi, wytworzone materiały zyskują 3, najwyższą klasę odporności na usuwanie cieczy z powierzchni materiału. Powierzchnie będące dobrym repelentem cieczy o przeciwstawnych właściwościach (polarna woda i niepolarny olej mineralny) zyskują miano powierzchni superamfifobowych z jednoczesnym wskazaniem na właściwości oleo- i hydrofobowe oraz adhezyjne, naśladując płatki róż o strukturze niepolarnej z punktową adhezją.

Na wytworzonych materiałach polimerowych, modyfikowanego chemicznie materiału silikonowego inspirowanego bioniką, wykonano badanie odporności na zrywanie wg normy EN 455-2:2015 Instron, USA, definiującej wymagania dla rękawic podwójnego zastosowania. Celem badania jest wyznaczenie siły potrzebnej do zrywania materiału.

Na podstawie otrzymanych wyników badań oraz wymagań normy EN 455-2:2015 dla rękawic do przeznaczenia ochronnego, czy nawet medycznego, otrzymana kompozycja odznacza się 3-krotnie wyższą siłą zrywania w porównaniu do wartości granicznej jaką muszą spełniać rękawice do zastosowań medycznych. Wyniki dowodzą, iż biomimetyczny materiał polimerowy charakteryzuje się wysoką odpornością na czynniki mechaniczne oraz spełnia wymagania normy.

Na otrzymanych materiałach biomimetycznych oraz odniesienia wykonano badanie sztywności zginania przy użyciu metody stałego kąta, według metodyki własnej. Badanie umożliwia pośrednio oszacowanie możliwości swobody ruchów, poprzez ocenę stopnia elastyczności materiału ochronnego pod kątem parametru sztywności zginania [$mN \cdot m$].

Otrzymane wartości parametru sztywności zginania wskazują, iż geometryzacja oraz modyfikacja chemiczna in situ powierzchni materiału polimerowego nie wpływa

na elastyczność materiału, a tym samym nie powoduje obniżenia swobody ruchu z nałożonym materiałem.

Parametry użytkowe zostały również wyznaczone na podstawie badań właściwości biomechanicznych z uwzględnieniem elektromiografii powierzchniowej (EMG) z wykorzystaniem dynamometrycznego testu chwytania i ciągnięcia cylindra (procedura ErgoGloves). Badanie wykonano zgodnie z wewnętrzną procedurą badawczą NORB-43 na grupie badawczej $n=6$, gdzie n - liczba uczestników. Celem badania było ciągnięcie cylindra z maksymalną siłą, jaka została osiągnięta w przeciągu 5 sekund z nałożonym na prawą kończynę górną, polimerowym materiałem biomimetycznym oraz odniesienia.

Uzyskane wartości siły szczytowej przez każdego użytkownika różnią się między sobą, co stanowi cechę indywidualną, niemniej jednak wartości średnie siły ciągnięcia cylindra z nałożonym polimerowym materiałem biomimetycznym są wyższe o ponad 60%, niż w przypadku materiału odniesienia. Lepsza przyczepność biomimetycznego materiału do obiektu wskazuje na poprawę właściwości adhezyjnych w stosunku do materiału referencyjnego.

Na wytworzonym materiale biomimetycznym wykonano badanie przenikania potencjalnie niebezpiecznej substancji chemicznej, rozpowszechnionej w wielu sektorach przemysłu, 40% wodnego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) zgodnie z normą wg PN-EN 16523-1+A1:2018-11. Badanie umożliwia oszacowanie bezpiecznego czasu użytkowania materiału będącego w bezpośrednim kontakcie z badaną substancją chemiczną. Celem badania jest wyznaczenie znormalizowanego czasu detekcji przebiccia (NBT) polimerowego materiału, który odpowiada szybkości przenikania wynoszącej $1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ w zamkniętym układzie pomiarowym, metodą konduktometryczną dla NaOH.

Tabela 3. Wyniki badań właściwości w zakresie wartości NBT, modyfikowanego chemicznie i geometryzowanego powierzchniowo, polimerowego materiału biomimetycznego – badanie odporności 40% wodnego roztworu wodorotlenku sodu.

Obiekt badań (symbolika)	Czas bezpośredniego kontaktu materiału z 40% wodnym roztworem wodorotlenku sodu [min]	Ocena pod kątem znormalizowanego czasu detekcji przebiccia (NBT) oraz poziomu skuteczności zgodnie z PN-EN 16523-1+A1:2018	Badana substancja chemiczna o potencjalnie niebezpiecznym wpływie
-----------------------------	---	--	---

Polimerowy materiał biomimetyczny geometryzowany modyfikowany (3)	480	Materiał odporny na przenikanie potencjalnie niebezpiecznej, ciekłej substancji chemicznej charakteryzujący się 6 poziomem skuteczności	40% wodny roztwór wodorotlenku sodu
---	-----	---	-------------------------------------

Wyniki przedstawione w Tabeli 3 wskazują na parametry ochronne materiału biomimetycznego przed potencjalnie niebezpiecznymi czynnikami chemicznymi, z którymi można pozostać w bezpośrednim kontakcie zarówno przy wykonywaniu czynności zawodowych jak i poza zawodowych minimalnie w przeciągu 8 godzin. Rozpatrując materiał biomimetyczny w kategorii środków ochrony indywidualnej, zgodnie z przeznaczeniem normy PN-EN 16523-1+A1:2018-11, na podstawie której oszacowano bezpieczny czas kontaktu materiału z substancją chemiczną, przypisano 6 poziom skuteczności, a tym samym maksymalnie zdefiniowaną odporność na działanie czynników chemicznych w odniesieniu do tego dokumentu.

Dla otrzymanych wulkanizatów biomimetycznego materiału polimerowego wyznaczono parametry wulkametryczne oraz parametry opisujące właściwości fizykochemiczne charakteryzujące otrzymany materiał na bazie kauczuku silikonowego i wyniki przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości wulkametryczne oraz fizykochemiczne modyfikowanego kauczuku silikonowego.

Parametr	Jednostka	Wielkość
Parametry wulkametryczne modyfikowanego kauczuku silikonowego		
M_{min}	dNm	2,87
M_{max}	dNm	10,85
ΔM_{max}	dNm	7,98
t_{02}	min	0,91
t_{90}	min	5,65
CRI	1/min	21
Parametry fizykochemiczne usieciowanego modyfikowanego kauczuku silikonowego		

S _{e100}	MPa	0,99±0,01
S _{e200}	MPa	1,23±0,02
S _{e300}	MPa	1,57±0,02
TS _b	MPa	4,64±0,05
E _b	%	>1000*
HA	°ShA	53,8±0,6

Objaśnienia symboli:

M_{min} – minimalny moment skrętny, M_{max} – maksymalny moment skrętny, ΔM_{max} – przyrost maksymalnego momentu skrętnego, t₀₂ – czas podwulkanizacji, t₉₀ – czas wulkanizacji,

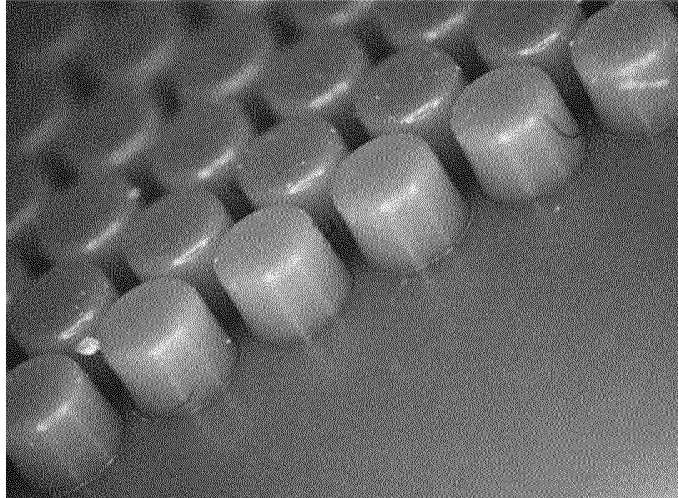
CRI – wskaźnik szybkości sieciowania, wyznaczany jako $CRI = 100/(t_{90} - t_{02})$, S_{e100} – naprężenie przy wydłużeniu 100%, S_{e200} – naprężenie przy wydłużeniu 200%, S_{e300} – naprężenie przy wydłużeniu 300%, TS_b – wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu, E_b – wydłużenie względne (wyznaczone w zakresie pomiarowym maszyny wytrzymałościowej), HA – twardość wg Shore'a, * - próbki nie zrywały się

Przeprowadzona modyfikacja miała na celu zmniejszenie energii powierzchniowej materiału, co bezpośrednio przekłada się na wzrost właściwości hydrofobowych powierzchni polimeru. Otrzymane wyniki potwierdzają potrzebę prowadzenia modyfikacji chemicznych, których wykorzystanie obniża wartość swobodnej energii powierzchniowej wpływając tym samym na poprawę właściwości hydrofobowych materiału oraz większą wartość kąta zwilżania.

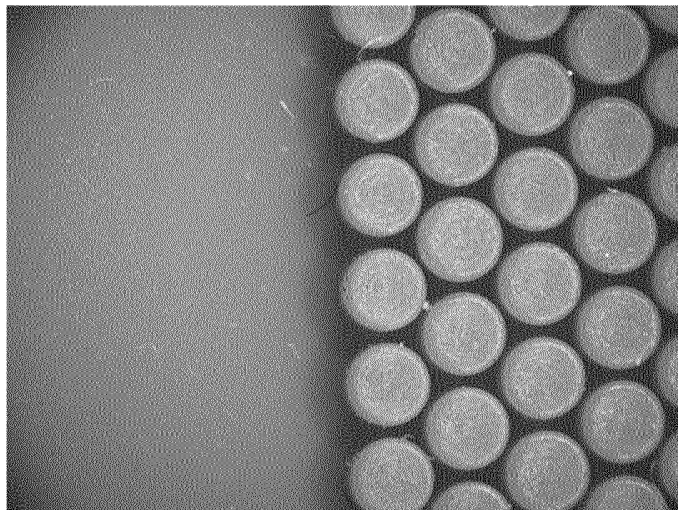
Zaprezentowane wyniki dowodzą, iż materiał polimerowy według wynalazku będący ochronnym, biomimetycznym, powierzchniowo geometryzowanym materiałem polimerowym charakteryzuje się powierzchnią superamfifobową, która jest doskonałym repelentem substancji zarówno hydrofobowych, takich jak olej mineralny jak i hydrofilowych takich jak woda. Przedstawiana kompozycja z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne zyskuje miano polimerowego materiału samoczyszczącego o właściwościach oleo- i hydrofobowych o odwracalnej przyczepności do podłoża (właściwości adhezyjne). Zaprezentowane wyniki badań potwierdzają przeznaczenie biomimetycznego materiału polimerowego do zadań ochronnych jak również przypisuje się im podwójne zastosowanie, gdyż spełniają wymagania rękawic medycznych, a przy tym charakteryzują się niską sztywnością zginania, co przekłada się na poprawę swobody wykonywanych czynności zawodowych, jak i poza zawodowych z nałożonym materiałem.

Zastrzeżenie patentowe

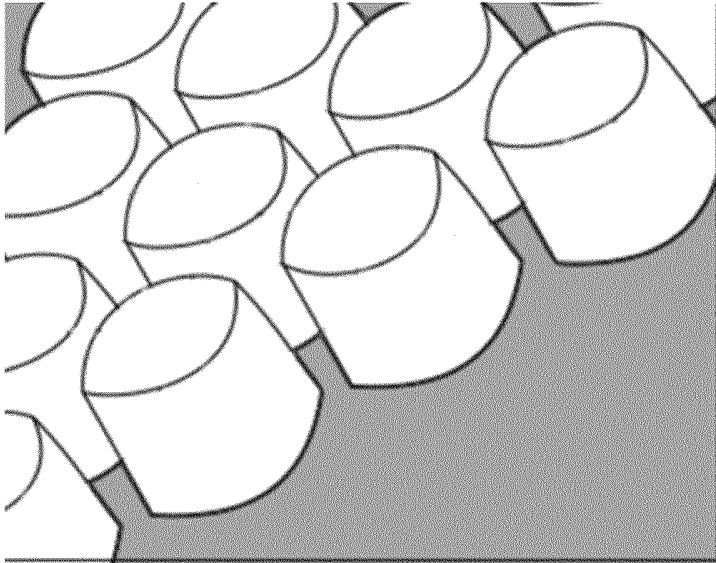
Ochronny materiał polimerowy o właściwościach adhezyjnych oraz oleo- i hydrofobowych stanowiący produkt wulkanizacji kauczuku silikonowego, nadtlenku dikumylu w ilości 0,75-1,25 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, wypełniacza w ilości 20-35 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz dodatku modyfikatora chemicznego w ilości 2 - 5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, znamienny tym, że modyfikatorem chemicznym jest trimetoksy(oktadecyl)silanu, wypełniaczem jest krzemionka pirogeniczna o powierzchni właściwej większej od 300 m²/g a wytworzony w wyniku wulkanizacji film polimeru posiada zgeometryzowaną powierzchnię w postaci wypustek o średnicy 0,8 mm – 1,2 mm i wysokości 0,6 mm – 1,0 mm, z płaskim zakończeniem a odległości pomiędzy wypustkami wynoszą 0,9 mm – 1,1 mm.



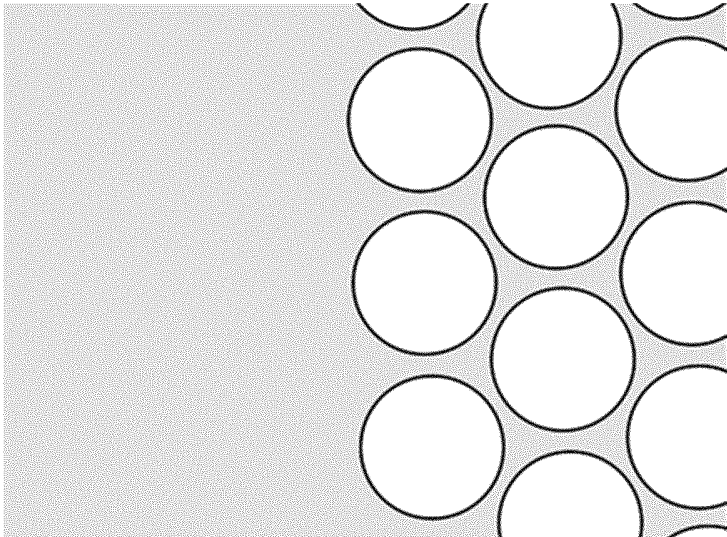
Rys. 1



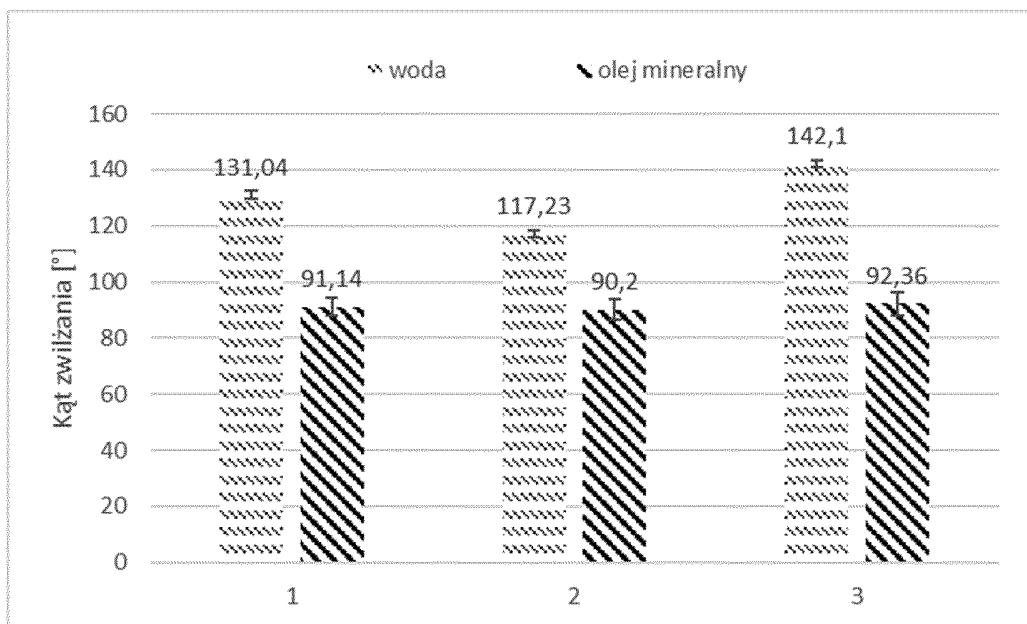
Rys. 2



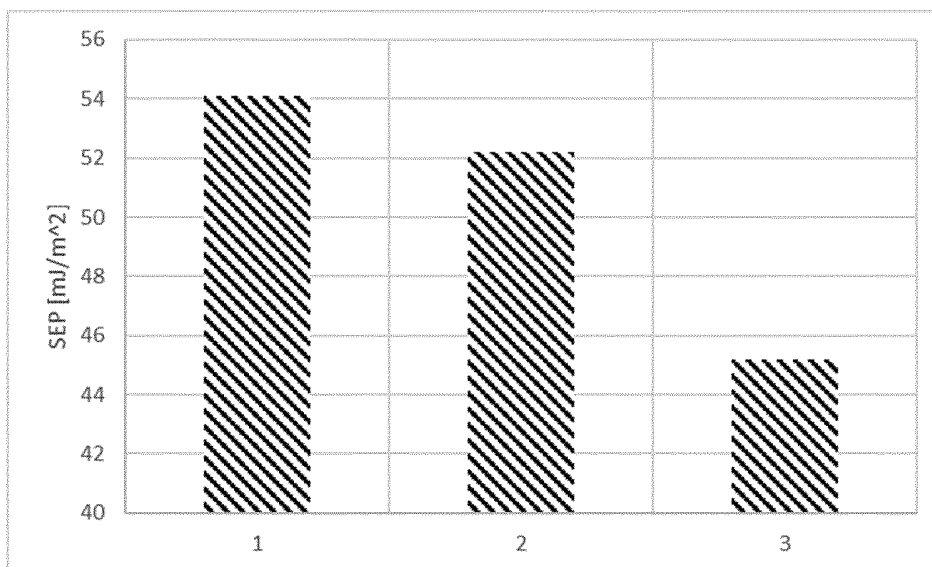
Rys. 3



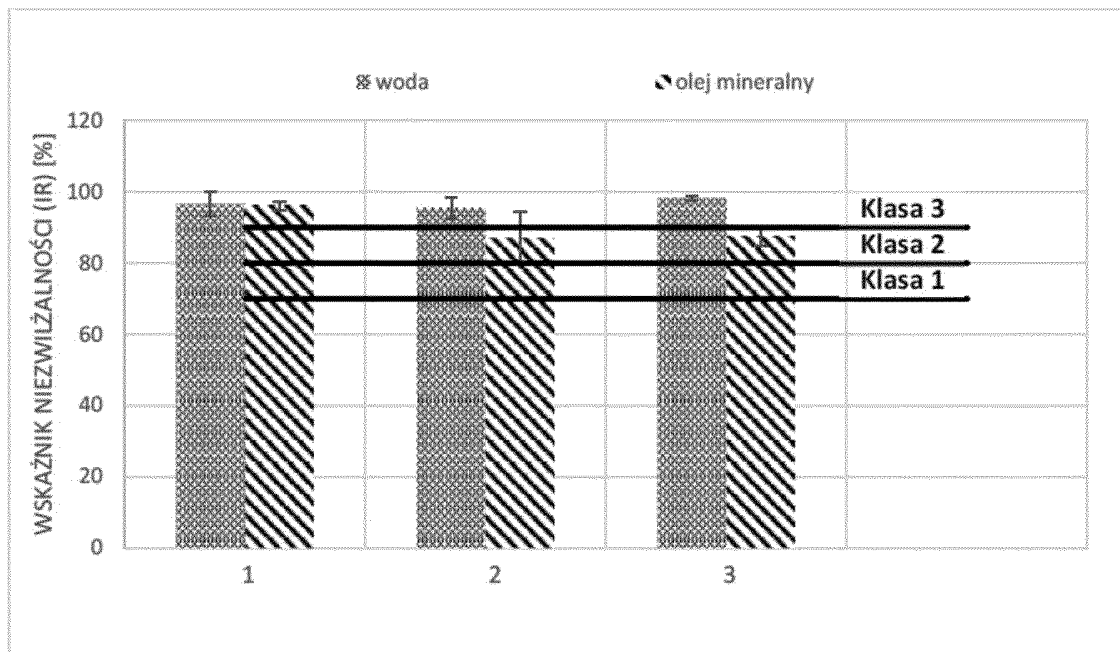
Rys. 4



Rys. 5



Rys. 6



Rys. 7



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.442957

Klasyfikacja zgłoszenia: C08L 83/04, C08K 3/36, C08K 5/5419, C08J 3/24, C08J 5/00		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C08L C08K C08J		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
Y	E. Irzmańska i inni, „Enhanced Hydrophobicity of Polymers for Protective Gloves Achieved by Geometric, Chemical and Plasma—Surface Modification”, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022 (kwiecień), 19, 5239, abstrakt, punkty: 2.1, 2.2, 2.3	1
Y	E. Irzmańska i inni, „Enhanced Hydrofobicity of Polymers for Personal Protective Equipment Achieved by Chemical and Physical Modification”, Materials 2022, 15, 106, doi.org/10.3390/ma15010106, 24.12.2021r., abstrakt, punkty: 2.1, 2.2, 2.3, tabela 4	1
A	PL218804 B1 (POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL) 30-01-2015	1
A	J. Jopp i inni, „Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size”, Langmuir 2004, 20, 10015-10019,	1
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał/-a:

 Marzena Ulanowska
 Ekspert

Data:

27.03.2023

Podpis:

 /podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 26.11.2022r.