

Krzysztof Łęzak\*

## Wpływ temperatury ujemnej na przenikanie substancji chemicznych przez błony elastomerowe

Przemysł chemiczny w Polsce generuje obecnie około 10 % wartości sprzedaży przemysłu ogółem. Zgodnie z danymi GUS w Polsce w ostatnich latach w warunkach zagrożenia substancjami chemicznymi pracowało około 0,55 % ogółu zatrudnionych. Wśród nich na kontakt ze szkodliwymi substancjami chemicznymi narażeni są przede wszystkim pracownicy przemysłu chemicznego – produkcji petrochemicznej, kwasu siarkowego, nawozów sztucznych, tworzyw i włókien sztucznych, farb i lakierów, wyrobów gumowych. Interakcja skóry z otaczającymi zanieczyszczeniami środowiskowymi zależna jest od wielu czynników. Aby wyeliminować ich wpływ na organizm człowieka stosowane są materiały złożone z błon polimerowych naniesionych na płaskie wyroby włókiennicze, tj. tkaniny, dzianiny, włókniny (nośniki). Barierowość takich układów materiałów determinowana jest przede wszystkim odpornością chemiczną stosowanych błon elastomerowych, która powinna być zachowana na „bezpiecznym” poziomie w różnych warunkach otoczenia. Ze względu na właściwości fizyczne i fizykochemiczne elastomerów transport substancji chemicznych przez błony elastomerowe zależne jest m.in. od temperatury otoczenia.

Parametrem charakteryzującym odporność materiałów powleczonych na działanie ciekłych i gazowych substancji chemicznych jest czas przebiccia materiału przez daną substancję, tj. czas, po którym szybkość przenikania osiąga wartość  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{min}$  (zgodnie z normą PN-EN ISO 6529:2005). Przenikanie to złożony proces przechodzenia substancji chemicznych przez materiały barierowe na poziomie molekularnym, którego motorem jest różnica stężeń substancji przed i za materiałem barierowym. Jest ono wypadkową właściwości elastomeru, substancji chemicznej i jej stężenia oraz temperatury.

Obecnie badania przenikania szkodliwych substancji chemicznych przez błony elastomerowe w większości przypadków prowadzone są w temperaturze normalnej, tj. ok.  $20^\circ\text{C}$  lub wyższej. Jednak w praktyce te same błony elastomerowe w kompozytach materiałowych ekspozowane są w trakcie użytkowania na działanie różnych temperatur wynikających z różnych warunków otoczenia (np. ekspozycja na działanie niskich temperatur w zimie itp.).

Niniejsza praca dotyczy przeprowadzenia badań przenikania rozpuszczalników organicznych przez próbki materiałów stosowanych na odzież ochronną w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  i  $-17^\circ\text{C}$ . Próbkę do badań pobrane były z czterech różnych handlowych partii materiałów powlekanych jedną lub wieloma warstwami elastomerów na postawie kauczuku butylowego i fluorowego oraz polietylenu. Wyniki badań wskazały różnice czasu przebiccia błon elastomerowych tego samego typu przez te same rozpuszczalniki we wskazanej temperaturze dodatniej i ujemnej.

We wszystkich przypadkach (dla wszystkich badanych materiałów i wszystkich stosowanych testowych cieczy organicznych) przenikanie cieczy testowych nastąpiło w temperaturze  $-17/-20^\circ\text{C}$ , a czas przebiccia nie przekroczył 480 min. Jednakże w części tych materiałów w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  nie stwierdzono przenikania po 480 min.

Zaobserwowano, że krzywe przenikania otrzymane w wyniku przeprowadzonych badań, charakteryzujące kinetykę tego procesu w zależności od temperatury, wzrastają łagodniej w przeciwieństwie do stromego przebiegu krzywych przenikania wyznaczonych w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ .

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że temperatura ma wpływ na proces przenikania i może skracać czas przebiccia wytypowanych organicznych cieczy testowych przez wszystkie cztery typy badanych materiałów. Jest ona czynnikiem powodującym zmianę klasyfikacji materiałów powleczonych błonami elastomerowymi. Ma to szczególne znaczenie praktyczne dla użytkowników wyrobów gotowych, których kluczową funkcją jest barierowość wobec substancji chemicznych.

**Słowa kluczowe:** błony elastomerowe, właściwości barierowe, przenikalność substancji chemicznych

## The effect of negative temperature on the permeation of chemicals through elastomeric membranes

Chemical industry in Poland actually generates about 10 % of the value of total industry sale. According to the Central Statistical Office data, in recent years about 0.55 % of all employees in Poland have

\* Centralny Instytut Ochrony Pracy – Zakład Ochron Osobistych NO, Łódź

worked in a risk of chemical substances. In this group, to the contact with hazardous chemical substances especially exposed are workers of chemical industry – petrochemical production, sulfuric acid, chemical fertilizers, man-made fibers and plastics, paints and enamels, rubber products. Interaction of the skin with the surrounded environmental contaminations depended on several factors. To eliminate their influence on the human organism, materials consisting of polymer membrane laminated on the textile materials such as woven fabrics, knitted fabrics and nonwovens (medium) are used.

Barrier properties of such materials' sets are determined mainly by the chemical resistance of the used elastomeric membranes, which should be kept on a 'safe' level in different ambient conditions. Because of the physical and physicochemical properties of elastomers, transport of the chemical substances through the elastomeric membranes depends on, inter alia, the ambient temperature.

Parameter that characterize resistance of the laminated materials to liquid and gas chemical substances is break trough time of the material by a certain substance – time, after which the permeation rate reaches value of  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{min}$  (according to EN ISO 6529:2005). Permeation is a complex process of a chemical substances penetration through the barrier materials on the molecular level, whose engine is a difference of substance's concentration ahead and behind of the barrier material. It is a resultant of the properties of the elastomer, chemical substance and its concentration and the temperature.

At present, tests of the hazardous chemical substances permeation through the elastomeric membranes are mainly conducted in conditions of the normal temperature i.e. about  $20^\circ\text{C}$  or higher. However, in practice, the same elastomeric membranes in material composites are exposed to various temperatures during their use that result from the various ambient conditions (for example exposure to low temperature in winter etc.).

This work concerns conducting the research of organic solvents permeation through the samples of materials intended for the protective clothing in the temperature of  $20^\circ\text{C}$  and  $-17^\circ\text{C}$ . Samples to the tests were taken from four different commercial batches of materials laminated with one or many elastomeric layers based on the butyl and fluorocarbon gum and the polyethylene. Test results showed the differences in the break trough time of elastomeric membranes of the same kind through the same solvents at the indicated positive and negative temperature.

In all cases (for all tested materials and all used organic liquids) permeation of the test liquids occurred at the temperature of  $17/-20^\circ\text{C}$  and the break trough time did not exceed 480 min. However, for some of those materials, permeation in the temperature of  $20^\circ\text{C}$  did not occur after 480 min.

It was observed that permeation curves obtained from the conducted tests that characterizes the kinetics of this process in dependence of the temperature, increase more gently in contrast to the rapid course of permeation curves determined in the temperature of  $20^\circ\text{C}$ .

On the basis of the obtained test results, it was stated that the temperature has an influence on the permeation process and can shorten the break trough time of the selected test organic liquids through all four types of tested materials. It is a factor that causes a change of the classification of the elastomeric membrane laminated materials. It has a particular practice meaning for the users of finished products that the key function is being a barrier for the chemical substances.

**Key words:** elastomeric membranes, barrier properties, chemical's permeability

## I. Wprowadzenie

Szacuje się, że obecnie w sferze współczesnych technologii funkcjonuje ok. 300 000 substancji i preparatów chemicznych. Ich „wszechobecność”, zróżnicowane właściwości i brak możliwości całkowitego wyizolowania stref oddziaływania powoduje konieczność stosowania specjalnych barier elastomerowych przed ich szkodliwym oddziaływaniem. Zastosowanie elastomerów obejmuje szereg dziedzin poczynając od produkcji opakowań, detali uszczelniających, powlekania materiałów włókienniczych, drewna metali itp. na dziedzinie wyrobów farmaceutycznych kończąc. Mają one zapewnić trwałą powłokę na powierzchniach materiałów, nośnikach elastycznych (np. tkaninach, dzianinach) lub stanowić samoistną powłokę ochronną (np. rękawice). W Europie i w Stanach Zjednoczonych w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych przeprowadzono wiele badań przenikania ciekłych sub-

stancji chemicznych przez różne powleczone materiały włókiennicze i laminaty, ale badania te prowadzone były głównie w warunkach standardowej temperatury stosowania, tj.  $20^\circ\text{C}$  [1-3]. Na ich podstawie sporządzono listy odporności materiałów powleczonych elastomerami na działanie kilkuset związków chemicznych w stanie gazowym i ciekłym.

Ważnym zastosowaniem elastomerów jest ich wykorzystanie do produkcji materiałów przeznaczonych do konstrukcji środków ochrony indywidualnej, w szczególności barierowej odzieży ochronnej i rękawic ochronnych. W zakresie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa ludzi zatrucia przez skórę (oddziaływanie dermalne) stanowią drugą, po zatruciach przez układ oddechowy, przyczynę szkodliwego oddziaływania chemikaliów na organizm człowieka [4-11].

Proces przenikania substancji chemicznych przez błony elastomerowe mający zapewnić odporność che-

miczną lub jego kontrolowany przebieg zależy od właściwości (chemicznych, fizycznych), które mogą ulegać zmianie pod wpływem temperatury zewnętrznej.

W niniejszy artykule opisano zagadnienie barierowości charakteryzowanej szybkością przenikania przez błony z elastomerów wobec działania rozpuszczalników organicznych w warunkach temperatury ujemnej.

Jest ona uwarunkowana przez kilka czynników, w tym również przez temperaturę otoczenia. Obecnie szybkość przenikania wyznaczana jest głównie przez producentów błon polimerowych i materiałów powlekanych przede wszystkim dla układów gaz – elastomer, a w dużo mniejszym zakresie dla układów ciekłe substancje chemiczne – elastomer. Badania te prowadzone są przede wszystkim w temperaturze (20–50)°C. Barierowość błon elastomerowych w każdej formie zastosowania jest najważniejszą cechą materiału, ponieważ ogranicza do minimum lub całkowicie uniemożliwia przenikanie niebezpiecznych substancji chemicznych.

Przenikanie to złożony proces przechodzenia substancji chemicznych przez materiały barierowe na poziomie molekularnym. Z tego względu jest ono „subtelna wypadkowa” właściwości elastomeru, substancji chemicznej i jej stężenia oraz temperatury. Motorem tego zjawiska jest różnica stężeń substancji przed i za materiałem barierowym. Proces ten można podzielić na następujące po sobie kolejne etapy. W modelu trzypopowym, przyjętym przez niektórych badaczy, zjawisko dyfuzji cząsteczek cieczy do polimeru inicjuje spęcznienie (rozluźnienie sieci makrocząsteczek polimeru), a potem następuje dalsze przemieszczanie się cząsteczek cieczy przez strukturę materiału barierowego w wyniku dyfuzji molekularnej i desorpcji z przeciwległej powierzchni [12,13].

Elastomery wykazują dużą zdolność do sorpcji substancji małowielkościowych. Dzięki temu z rozluźnionej rozpuszczalnikami struktury wypłukiwane są składniki polimeru, plastyfikatory i inne dodatki. Sorpcja cząsteczek substancji chemicznej na powierzchni elastomeru zależy głównie od stężenia substancji. W układzie wieloskładnikowym (ciecz-polimer) dyfuzja jest procesem kierowania się cząsteczek składników układu do miejsc o mniejszym stężeniu aż do stanu stężenia równowagowego. Na tym etapie, przy równoczesnym spęcznieniu, makrocząsteczki polimeru i cząsteczki cieczy wykonują przypadkowe ruchy, których wielkość i zasięg zależne są od temperatury. Umożliwia to przemieszczanie się cząsteczek w kierunku mniejszego stężenia.

W ostatnim etapie – desorpcji cząsteczek z przeciwnej strony materiału polimerowego – następuje odparowanie z powierzchni materiału cząstek cieczy, które przedyfundowały. W warunkach temperatury normalnej i wyższych dla łatwoparujących substancji chemicznych, jakimi są rozpuszczalniki organiczne, ten etap jest stosunkowo szybki i nie wpływa znacząco na pomiar czasu przebiecia.

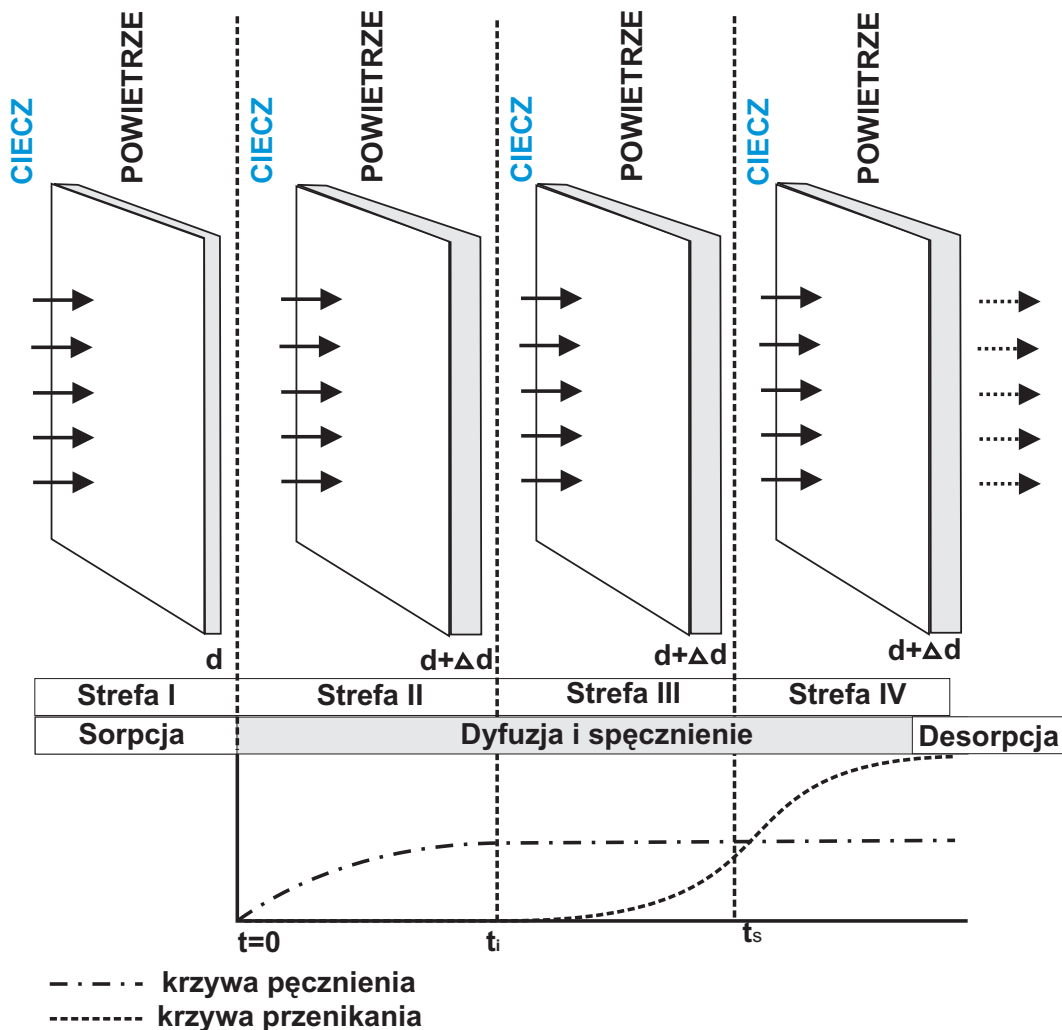
Forte i Leblanc wyróżnili 4 strefy przebiegu przenikania i założyli etapy: sorpcji, dyfuzji i spęcznienia oraz desorpcji (rys. 1) [14].

Analiza zjawiska przenikania na tym etapie pozwala stwierdzić, że ze zwiększeniem grubości błony wydłuża się czas przenikania, a wzrost temperatury (większe drgania cząsteczek) skraca ten proces. W literaturze przedmiotu jest wiele doniesień dotyczących wpływu temperatury na współczynniki dyfuzji, ale w większości dotyczą one tylko gazów i par.

W ten sposób dyfundują substancje organiczne o rozbudowanych cząsteczkach, które oddziałują z polimerem. W większości przypadków proces przenikania substancji przez elastomery charakteryzuje się zmiennym w czasie gradientem stężenia substancji dyfundującej wzdłuż jego przekroju. Zależność współczynnika dyfuzji od stężenia substancji w strukturze błony polimerowej bardzo utrudnia analizę procesu dyfuzji. W literaturze przyjmuje się współczynnik dyfuzji jako wartość stałą, liniową lub wykładniczą. Wartości współczynnika dyfuzji dla nieporowatych membran polimerowych zawierają się w granicach  $10^{-9}$  –  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. Można zatem stwierdzić, że jest to proces znacznie wolniejszy od sorpcji substancji przez polimer i desorpcji z jego strony przeciwnej. Etap dyfuzji jest głównym czynnikiem determinującym szybkość procesu przenikania substancji przez błony polimerowe i zależy w znacznej mierze od temperatury, w której zachodzi.

Perkins i You przeprowadzili badania przenikania jednego rozpuszczalnika przez pięć rodzajów elastomerów w temperaturach otoczenia 25, 37 i 50°C [6]. Wykorzystując równanie Arrheniusa wyznaczyli oni wartości przenikania dla tych układów w powyższych temperaturach i uzyskali pewną korelację między wynikami empirycznymi i teoretycznymi. Zellers opierając się na trójwymiarowym modelu Flory’ego wyznaczył parametry rozpuszczalności dla 40 rozpuszczalników i heksafluoropropylenu (HFP) (Vitonu). Dla 17 rozpuszczalników parametry rozpuszczalności wyznaczone empirycznie i obliczone zgodnie z modelem matematycznym były zgodne z dokładnością do 6% w przedziale 25–37°C [15].

Na podstawie dotychczas prowadzonych prac badawczych, dotyczących przenikania ciekłych substancji chemicznych przez cienkie powłoki elastomerowe charakteryzujące się dużą elastycznością, nie stwierdzono uniwersalnej zależności między temperaturą a szybkością przenikania dla dowolnych układów elastomer – rozpuszczalnik. Obecnie produkowane błony elastomerowe stanowią materiały samoistne lub tworzą kompozycje cienkościennych powleceń z różnego rodzaju nośnikami. Nośnik determinuje przede wszystkim właściwości mechaniczne, tj. wytrzymałość na rozciąganie w kierunku wzdłużnym i poprzecznym oraz elastyczność danego materiału. Funkcja barierowości nośnika jest najczęściej pomijalnie mała, choć może wpływać na czas przenikania ze względu na sorpcję rozpuszczalnika. Jednakże tworzywo, z którego warstwa nośna jest wykonana powinno charakteryzować się wysoką odpornością chemiczną i termiczną. Materiały najbardziej odporne na działanie czynników chemicznych (wykorzystywane np.



Rys. 1. Cztery strefy przenikania przez elastomery wg Fortego i Leblanka  
 Fig. 1. Four permeation zones through elastomers according to Forte and Leblanc

w konstrukcjach odzieży gazoszczelnej skompletowanej z odpowiednimi rękawicami) są powleczone dwustronnie, np. nośnik wykonany z tkaniny poliamidowej powleczony dwustronnie poli(chlorkiem winylu) (PVC), kauczukiem butylowym itd. Powleczenie dwustronne może być również kombinacją nośnika i dwóch różnych elastomerów np.: kauczuku chloroprenowego (CR) i kauczuku butylowego (IIR), tetrafluoroetylen (TFE) i chlorosulfonowanego polietylen (CSPE) itd. [16,17].

Jednym z parametrów charakteryzujących odporność materiałów powleczonych na działanie ciekłych i gazowych substancji chemicznych jest czas przebicia materiału przez daną substancję, tj. czas, po którym szybkość przenikania osiąga wartość  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{min}$  (zgodnie z normą PN-EN ISO 6529:2005) [18].

Przemiany, które zachodzą pod wpływem temperatury w tworzywach elastomerowych to przemiany fizyczne związane ze zmianami relaksacyjnymi tworzywa i przemiany chemiczne powodujące zmianę składu chemicznego. W takich warunkach zachodzą zjawiska relaksacyjne zależne m.in. od temperatury, właściwości polimeru, naprężeń mechanicznych itd. Są to polimery głównie

ze strukturą amorficzną (pozbawione obszarów o strukturze krystalicznej), o małym stopniu usieciowania (np. w stosunku do duroplastów), które przy małych naprężeniach wykazują duże odkształcenia.

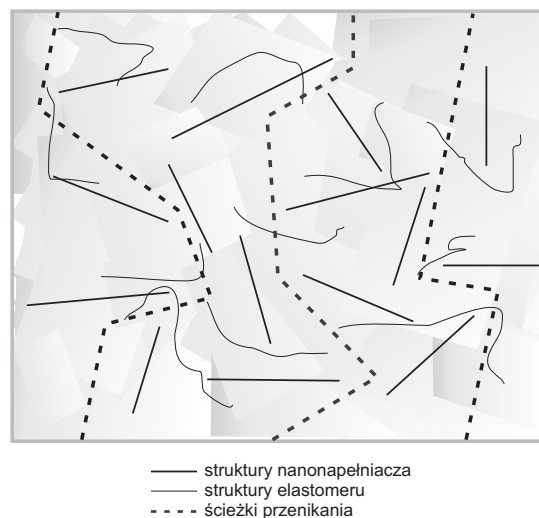
Graniczne temperatury, w których elastomery są najczęściej stosowane w postaci różnego rodzaju wyrobów gotowych w warunkach rzeczywistych tj.  $+20^\circ\text{C}$ ;  $-20^\circ\text{C}$ . Zmiany relaksacyjne mają wpływ na proces przenikania, tj. kinetykę sorpcji, dyfuzji i desorcpcji molekuł substancji przez materiały barierowe wobec działania rozpuszczalników organicznych. Należy w tym miejscu dodać, że prężność par rozpuszczalników w zakresie  $+20^\circ$ ;  $-20^\circ\text{C}$  obniża się, co również wpływa na szybkość procesu przenikania.

Kolejnym parametrem wpływającym na właściwości elastomerów jest stopień usieciowania. Im większy jest stopień usieciowania, tym spęcznienie polimeru pod wpływem substancji chemicznych jest mniejsze i odwrotnie. Naturalnie więc stopień usieciowania ma wpływ na szybkość przenikania. W literaturze przedmiotu niewiele jest jednak doniesień o bezpośrednim wpływie stopnia usieciowania na przenikanie. Można

tylko przypuszczać na podstawie ogólnych zależności, że wiązania sieciujące będą ulegały drganiom własnym pod wpływem temperatury w zależności od ich sztywności. Mniejsze drgania spowodowane niższą temperaturą będą ograniczać pęcznienie polimeru i potencjalnie spowalniać proces przenikania. Budowa i struktura sieci przestrzennej polimeru zależą od zastosowanej substancji sieciującej. Np. dzięki użyciu siarki (3%) w procesie wulkanizacji kauczuku naturalnego powstają poprzeczne wiązania siarczkowe mono-, di- i polisiarczkowe (wiązania miękkie). Powodem zmiany dyfuzji w tych przypadkach może być mniejsza ruchliwość makrocząsteczek polimeru. Innymi często stosowanymi środkami sieciującymi są nadtlarki organiczne. Ich dodatek powoduje powstawanie sztywnych wiązań węgiel-węgiel pomiędzy makrocząsteczkami polimeru. W wyniku zastosowania mieszanego zespołu substancji sieciujących np. siarka – nadtlenek dikumylu, powstają monosiarczkowe, disiarczkowe, polisiarczkowe wiązania poprzeczne, a także kowalencyjne wiązania węgiel-węgiel. Stopień usieciowania może mieć jeszcze większy wpływ na proces przenikania substancji, których cząsteczki są rozbudowane, o większych rozmiarach, np. cząsteczki rozpuszczalników organicznych oddziaływujące na kauczuk [19-21].

Napełniacze wprowadzane do elastomerów, zarówno nieorganiczne (talk, kreda, proszki metali, sadza, krzemionka), jak i organiczne (celuloza, mączka drzewna) poprawiają z kolei niektóre właściwości użytkowe. Mogą one zmieniać właściwości polimerów w zależności od m.in. wielkości ich cząstek, charakterystyki powierzchni, stopnia dyspersji, rodzaju napełniacza. Jedną ze zmian jest zmniejszanie spęcznienia polimeru pod wpływem działania substancji chemicznych, co prowadzi do wydłużenia drogi dyfuzji przez materiał i zmniejszenie jej szybkości [22]. Dane literaturowe wskazują również, że im większe są cząsteczki napełniaczy, tym proces ten nasila się. Stwierdzono, że polarność powierzchni napełniaczy ma wpływ na proces sorpcji rozpuszczalników. Może to powodować zróżnicowanie sił oddziaływania między cząsteczkami napełniacza(y) i makrocząsteczkami elastomerów w układach: napełniacz – polimer, napełniacz – napełniacz.

Rozwój technologii w dziedzinie nanomateriałów pozwolił na coraz częstsze próby stosowania ich jako napełniaczy w kompozytach elastomerowych. Ich rolą jest nie tylko rozcieńczenie mieszanki poprzez zwiększenie masy i gęstości, lecz również nadanie mieszankom elastomerowym odpowiednich właściwości fizycznych, a także przerobowych. Najprostszy model procesu przenikania substancji chemicznych przez kompozyty elastomerowe z nanonapełniaczami, tzw. model krętej ścieżki zaproponował Nielsen [23]. Założył on, że cząsteczki napełniacza są nieprzenikalne dla penetranta, są jednolicie i całkowicie rozproszone w ośrodku elastomerowym a ich płytkowy kształt stanowi fizyczną barierę dla cząsteczek substancji chemicznych. Nielsen założył, że dyfuzyjność w polimerze nie zostanie zakłócona, ale wydłuży



Rys. 2. Schemat przenikania substancji chemicznych przez elastomery z nanonapełniaczem wg modelu krętej ścieżki (linie przerywane)

Fig. 2. The scheme of permeation by chemical substances through elastomers with nanofiller according to tortuous path model

się droga cząstek przenikających przez polimer z powodu omijania płytek nanonapełniacza. Z tego względu może nastąpić spowolnienie procesu przenikania. Schematycznie przedstawiono to na rys. 2. Choć wpływ temperatury na przenikanie substancji chemicznych jest potencjalnie bardzo prawdopodobny, nie został jeszcze zbadany.

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym przeprowadzono pilotażowe badania przenikania wybranych cieczy organicznych przez materiały powleczone elastomerami, pobrane z komercyjnych partii przeznaczonych do wytwarzania barierowej odzieży ochronnej [24]. W artykule przedstawiono wstępną ocenę wpływu temperatury na wybrane aspekty procesu przenikania substancji chemicznych przez materiały powleczone elastomerami o różnych właściwościach fizycznych i morfologicznych. Rezultaty dalszych badań w zakresie wpływu temperatury na proces przenikania przez materiały modelowe wytworzone w warunkach laboratoryjnych będą przedmiotem następnej publikacji.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

Do badań wytypowano materiały z grupy materiałów powleczonych, stosowane na odzież izolującą, certyfikowaną na zgodność z wymaganiami dyrektywy 89/686/EWG dotyczącej środków ochrony indywidualnej, chroniącą przed czynnikami chemicznymi, do wielokrotnego i krótkotrwałego użytku [25]. Charakterystykę materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka materiałów powleczonych wytypowanych do badań przenikania substancji chemicznych  
 Table 1. The characteristics of coated materials selected for permeation tests of chemicals substances

Lp.	Nazwa materiału / producent		Właściwości
1	MP-128	Milagro S.A.	- tkanina poliestrowa dwustronnie powleczona różnymi elastomerami z przewagą kauczuku butylowego, - masa powierzchniowa $480 \pm 30 \text{ g/m}^2$ , - grubość $0,4 (\pm 0,02) \text{ mm}$ ,
2	SN-7	Milagro S.A.	- tkanina poliestrowa dwustronnie powleczona jednakowymi elastomerami, najczęściej kauczukiem butylowym, - masa powierzchniowa $480 \pm 30 \text{ g/m}^2$ , - grubość $0,35 (\pm 0,01) \text{ mm}$ ,
3	Vautex Elite	MSA-AUER	- kompozyt: folia, elastomer np. kauczuk fluorowy (Viton), kauczuk butylowy (Butyl), - nośnik – tkanina poliamidowa, - masa powierzchniowa $594 \pm 10 \text{ g/m}^2$ , - grubość $0,42 \pm 0,01 \text{ mm}$ ,
4	Tyvek F	DuPont	- włóknina nośna polietylenowa (pneumotermiczna) powleczona dwustronnie elastomerami i folią, - masa powierzchniowa $115 \text{ g/m}^2$ , - grubość $0,2 \text{ mm}$ .

Wszystkie wymienione materiały nie przepuszczają powietrza i są wodoszczelne (wg PN-EN ISO 20811) [26].

## 2.2. Metodyka badań przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały powlezione

Norma PN-EN ISO 6529:2005 [20] określa metodę badania przenikania cieczy, mającą zastosowanie dla wszystkich ciekłych substancji chemicznych (ciecze organiczne i nieorganiczne), w której detekcję molekuł cząstek cieczy przenikającej przez badany materiał prowadzi się za pomocą obiektywnych metod analitycznych.

Metoda ta umożliwia wyznaczenie czasu przebicia cieczy testowej przez badany materiał i pozwala na obserwację efektów działania tej cieczy na jego powierzchnię (zmiana barwy, pękanie i rozpulchnienie warstwy powleczenia, odklejanie powleczenia od nośnika itp.)

Zgodnie z zasadą pomiaru badane próbki materiałów stanowiły przegrodę (barierę) między dwiema komorami celki przenikania. Górna komora celki zawierała ciecz testową (wyjściowa objętość jest stała). Przez dolną komorę przepuszczano strumień czystego, suchego powietrza, pełniącego rolę medium zbierającego cząstki substancji testowej, które przedyfundowały przez materiał, do analizy ilościowej, prowadzonej przy użyciu odpowiedniej aparatury detekcyjnej. Masa cieczy testowej w medium zbierającym wyznaczana była w funkcji czasu od momentu zaaplikowania jej na powierzchnię próbki badanego materiału.

Strumień powietrza zbierającego pozostawał w czasie badań w stanie ciągłego przepływu przez komorę przepływową i wynosił  $520 \pm 52 \text{ ml/min}$ .

Maksymalny czas odpowiedzi systemu analitycznego, tj. czas między rzeczywistym momentem przeniknięcia cząstek cieczy testowej przez materiał a sygnałem w aparaturze detekcyjnej, nie przekraczał 60 s.

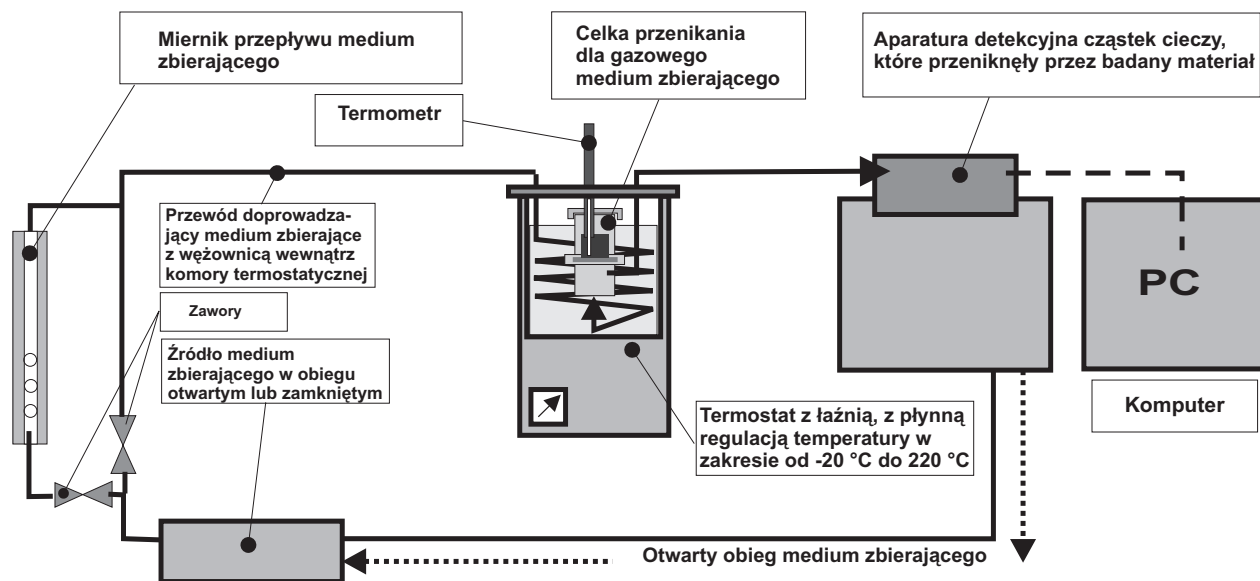
Schemat blokowy stanowiska do badania przenikania ciekłych substancji chemicznych przedstawiono na rys. 3. Badania prowadzono stosując celkę przenikania termostatowaną w temperaturze  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  i  $-18,5 \pm 1,5^\circ\text{C}$ .

Do badań zostało użyte 5 organicznych cieczy testowych z grupy substancji wyszczególnionych w normie europejskiej PN-EN 943-2:2005: aceton, izobutanol, octan etylu, toluen, trietyloamina [27]. Detekcję cząstek substancji organicznych prowadzono techniką chromatografii gazowej.

Tabela 2. Klasyfikacja materiałów pod względem odporności na przenikanie substancji chemicznych  
 Table 2. The classification of materials in the range of resistance to permeation by chemical substances

Klasa odporności	Czas przebicia materiału, min
6	> 480
5	> 240
4	> 120
3	> 60
2	> 30
1	> 10

Za podstawę oceny materiałów barierowych przyjęto klasy odporności odpowiadające czasom przebicia materiałów zgodnie z normą PN-EN ISO 6529:2005, przedstawione w tabeli 2.



Rys. 3. Schemat blokowy stanowiska do badania przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały powlecone stosowane na odzież ochronną

Fig. 3. The Block scheme of stand for testing of liquid chemicals permeation through coated materials used for protective clothing

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

W tabelach 3-6 oraz na rysunkach 4-7 zestawiono oznaczenia klas badanych materiałów dla wytypowanych organicznych substancji testowych w zależności od temperatur, w których prowadzono badania przenikania.

Tabela 3. Klasy odporności materiału 1

Table 3. The levels of resistance for material number 1

Substancja	Temperatura (-17/-20) °C	Temperatura (+20) °C
Aceton	2	3
Izobutanol	2	6
Octan etylu	2	2
Toluen	2	2
Trietyloamina	3	3

Tabela 4. Klasy odporności materiału 2

Table 4. The levels of resistance for material number 2

Substancja	Temperatura (-17/-20) °C	Temperatura (+20) °C
Aceton	3	6
Izobutanol	5	6
Octan etylu	2	3
Toluen	3	1
Trietyloamina	3	1

We wszystkich przypadkach (dla wszystkich badanych materiałów i wszystkich stosowanych testowych cieczy organicznych) przenikanie cieczy testowych nas-

ąpiło w temperaturach  $-17/-20^{\circ}\text{C}$ , a czas przebicia nie przekroczył 480 min. Fakt ten ma szczególne znaczenie dla oceny właściwości tych materiałów, w których nie stwierdzono przenikania substancji testowych w czasie 480 min w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  (materiały wielowarstwowe 3 i 4). Na ogólną liczbę 16 przypadków, w których stwierdzono przebicie materiału w temperaturach:  $-17/-20^{\circ}\text{C}$  i  $20^{\circ}\text{C}$  w czasie  $<480$  min, w 12 przypadkach czas przebicia w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  był krótszy niż w temperaturach  $-17/-20^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 5. Klasy odporności materiału 3

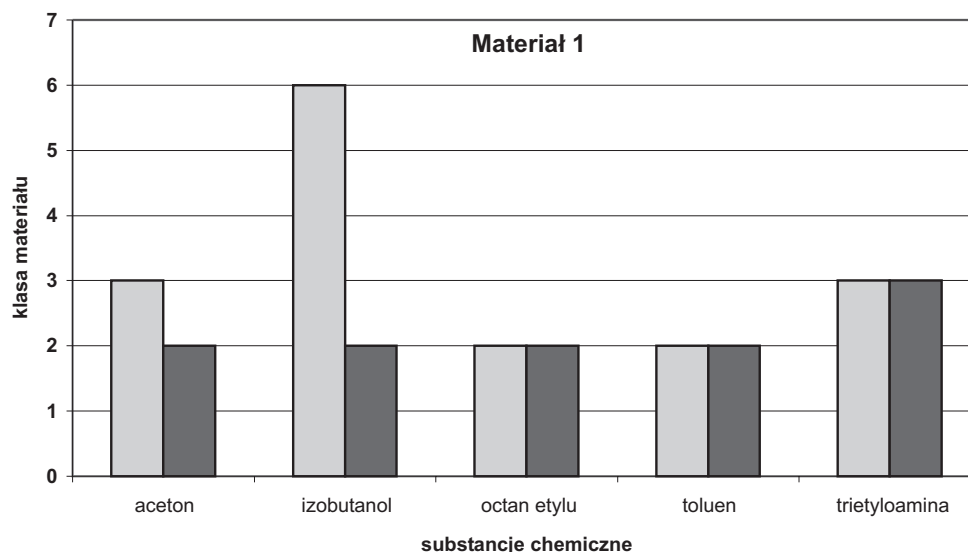
Table 5. The levels of resistance for material number 3

Substancja	Temperatura (-17/-20) °C	Temperatura (+20) °C
Aceton	5	5
Izobutanol	4	6
Octan etylu	4	3
Toluen	3	6
Trietyloamina	4	5

Tabela 6. Klasy odporności materiału 4

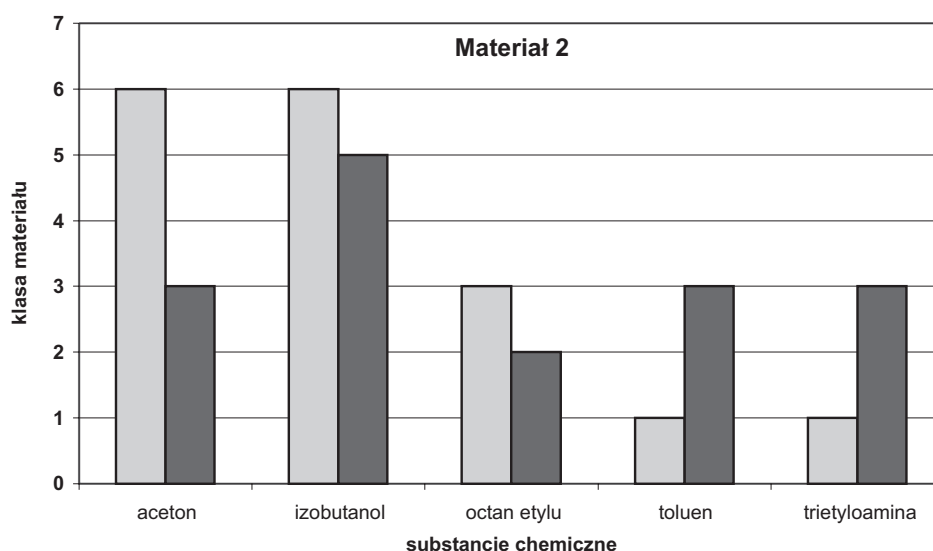
Table 6. The levels of resistance for material number 4

Substancja	Temperatura (-17/-20) °C	Temperatura (+20) °C
Aceton	3	6
Izobutanol	3	6
Octan etylu	3	6
Toluen	2	6
Trietyloamina	4	6



Rys. 4. Zmiana klasy materiału 1 pod wpływem działania rozpuszczalników w temp. 20 °C / -17°C

Fig. 4. The level change of material number 1 under the influence of solvents at values of temperature +20°C and -17°C



Rys. 5. Zmiana klasy materiału 2 pod wpływem działania rozpuszczalników w temp. 20°C / -17°C

Fig. 5. The level change of material number 2 under the influence of solvents at values of temperature +20°C and -17°C

Krzywe przenikania otrzymane w wyniku przeprowadzonych badań charakteryzują kinetykę tego procesu w zależności od temperatury, w jakiej badania były prowadzone. Cechą wspólną większości wyznaczonych krzywych w temperaturach (-17/-20) °C jest ich „łagodny wzrost” do stanu równowagi w przeciwieństwie do „stromego przebiegu” krzywych przenikania wyznaczonych w temperaturze 20°C (przykład na rys. 8).

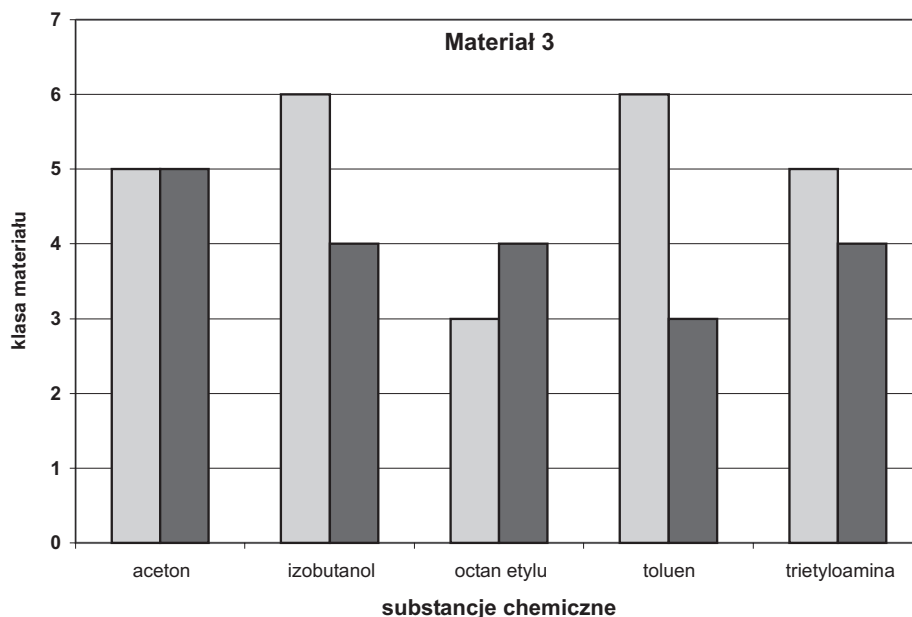
Najbardziej prawdopodobną przyczyną zróżnicowanej charakterystyki wzrostu krzywych przebiegu w zakresie badanych temperatur są zmiany zachodzące w strukturze morfologicznej elastomerów w tym zakresie temperatur i przyrost lub zmniejszenie wolnych przestrzeni, w których cząsteczki cieczy mogą się swobodnie przemieszczać, jak

również większa prężności par cieczy organicznych używanych do badań w temperaturze 20°C.

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że temperatura ma istotny wpływ na proces przenikania oraz czas przebiecia wytypowanych organicznych cieczy testowych przez wszystkie 4 rodzaje badanych materiałów. Jest ona czynnikiem powodującym zmianę klasyfikacji materiałów wytypowanych do badań, co przekłada się wprost na zmianę właściwości barierowych materiałów powleczonych elastomerami, stosowanych między innymi do wytwarzania odzieży izolującej (zmianę klas przedstawiono na rysunkach 4-7).

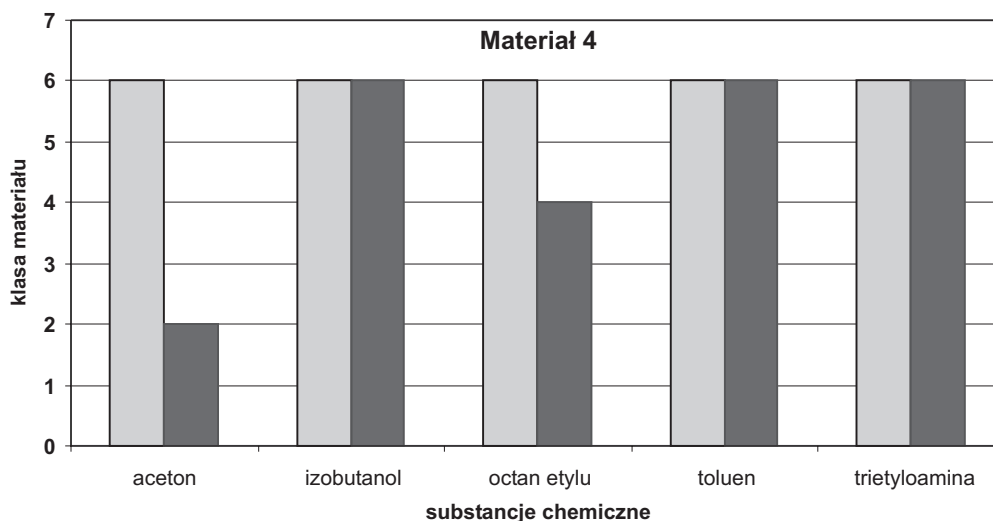
Na podstawie uzyskanych danych sporządzono krzywe przenikania cieczy organicznych, wyznaczono czas





Rys. 6. Zmiana klasy materiału 3 pod wpływem działania rozpuszczalników w temp. 20°C / -17°C

Fig. 6. The level change of material number 3 under the influence of solvents at values of temperature +20°C and -17°C.



Rys. 7. Zmiana klasy materiału 4 pod wpływem działania rozpuszczalników w temp. 20°C / -17°C

Fig. 7. The level change of material number 4 under the influence of solvents at values of temperature +20°C and -17°C.

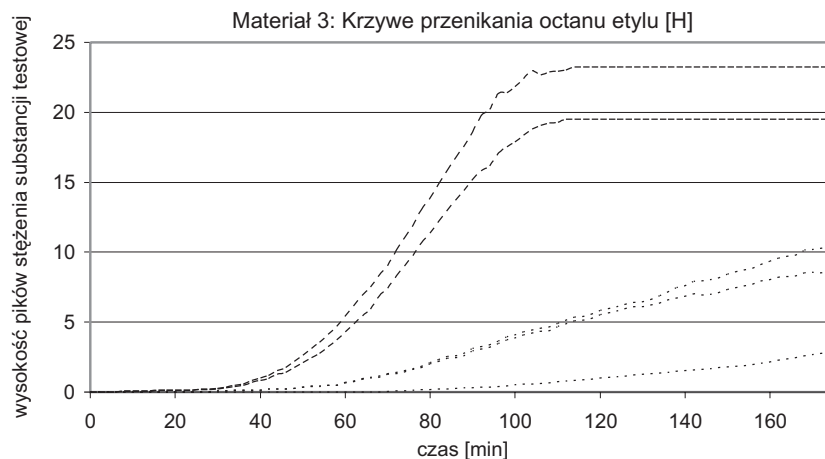
przebiecia i charakterystykę dynamiki tego procesu w temperaturze standardowej, tj. ok. 20 °C, ustalono, że najbardziej odporne na działanie ciekłych chemikaliów organicznych w tych warunkach są materiały 3 i 4.

Jednak w zakresie temperatur (-17/-20) °C wszystkie materiały wytypowane do badań w sposób istotny tracą swoją barierowość (odporność na przenikanie nie przekracza klasy 5). Taka zależność, zwłaszcza w odniesieniu do materiałów 3 i 4 – cechujących się relatywnie największą odpornością w 20 °C, wynika prawdopodobnie z różnic rozszerzalności termicznej poszczególnych warstw tworzących powłoczenie. W rozpatrywanym zakresie temperatur mogą powsta-

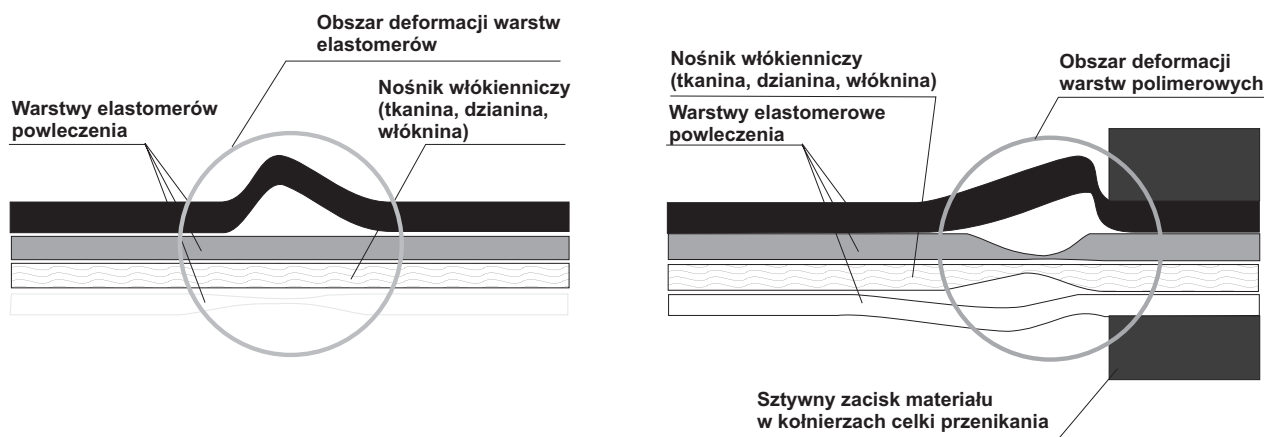
wać mikropęknięcia w warstwach o mniejszej kurczliwości termicznej (rys. 9).

## 4. Podsumowanie

Charakterystyka procesu przenikania i czasy przebiecia błon elastomerowych przez substancje chemiczne w temperaturze standardowej odbiegają od analogicznych charakterystyk wyznaczonych w temperaturach ujemnych. Wielkości tego parametru wyznaczone w temperaturach ujemnych mają szczególne znaczenie praktyczne dla użytkowników gotowych wyrobów, których kluczową funkcją jest barierowość wobec substancji chemicznych.



Rys. 8. Krzywe przenikania octanu etylu w temp.  $\dots\dots -19^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{---} 20^{\circ}\text{C}$  przez materiał 3  
 Fig. 8. The permeation curves of ethyl acetate at values of temperature  $-19^{\circ}\text{C}$  and  $+20^{\circ}\text{C}$  through material number 3



Rys. 9. Schemat powstawania różnic rozszerzalności termicznej poszczególnych warstw tworzących powleczenie elastomerowe podczas badań przenikania  
 Fig. 9. The scheme of the differences formation of thermal expansion for the individual layers forming the elastomeric coating during the test permeation

Badania przenikania przez błony elastomerowe powinny być zatem prowadzone dla rzeczywistych temperatur stosowania tego typu wyrobów. Fakt ten powinien być uwzględniony w podawanych przez producentów charakterystykach chemicznych materiałów. W przypadku materiałów z udziałem błon polimerowych lub samych błon, które mogą być stosowane na wyroby obowiązkowo certyfikowane, np. środki ochrony indywidualnej (odzież ochronna, rękawice ochronne), wyroby do kontaktu z żywnością, opakowania substancji chemicznych, producenci powinni zapewnić pełną informację dotyczącą czasu przenikania w rzeczywistych warunkach użytkowania.

## Literatura

1. Łaszkiwicz B.: *Termoodporne i trudnopalne włókna organiczne*, WNT Warszawa 1976.
2. Boyer R.F.: *Transitions and relaxations in Polymers*, J. Polym. Sci. P.C. 14 (1966).
3. Mickelsen R.I., Hall R.C.: *A Break through Time Comparison of Nitrile and Neoprene Glove Materials Produced by Different Glove Manufacturers*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 46 (110: 941-947) 1987.
4. Robakowski K., Bartkowiak G., Kowalczyk H., Łęzak K., Ruszkowski K.: *Opracowanie wymagań dla odzieży chroniącej przed substancjami chemicznymi w zakresie odporności na przenikanie cieczy, odporności na penetrację aerozoli, oporu przenikania pary wodnej*, Zadanie badawcze V.025, Etap I, CIOP 1996 r.
5. Łęzak K., Bartkowiak J., Bogadkowska G., Błażejowski D.: *„Badanie przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały powleczone, stosowane na odzież izolującą od otoczenia w skrajnych warunkach temperaturowych”*. Zadanie badawcze 03.9.12, Etap I, CIOP, 1999 r.
6. Perkins J.L., Hing-Jia You: *Producing Temperature Effects on Chemical Protective Clothing Permeation*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 53, 77-83, 1992.
7. Majchrzycka K., Pościk A. (red.): *CIOP-PIB, Warszawa 2007, 54-55.*

8. Krasuska E.: *Niebezpieczne czynniki chemiczne w miejscu pracy*.
9. Pawłowska Z.: *Dobór zestawów ochron dla przykładowych stanowisk pracy w rolnictwie przy stosowaniu pestycydów*. CIOŹ, Warszawa 1977.
10. Panasiuk L.: *Epidemiologia zatruc pestycydami w Polsce*. W: *Zagrożenia chemiczne w rolnictwie*. IMW, Lublin 1997.
11. Pomorska K.: *Zagrożenia związane ze stosowaniem chemicznych środków ochrony roślin różnymi technikami*. W: *Zagrożenia chemiczne w rolnictwie*. IMW, Lublin 1997.
12. Vahdat N., Sullivan V. D.: *Estimation of permeation rate of chemicals through elastometric materials*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 79, 1265-1272.
13. Narębska A. (red.): *Membrany i membranowe techniki rozdziału*. Uniwersytet Toruński. Toruń 1997.
14. Forte R., Leblanc J. L.: *New results on the kinetic aspect of the permeation resistance of elastomers, using an original testing cell and methanol as model permeating fluid*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 45, 1473-1483.
15. Zellers E. T.: *Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. Modeling the solubility of organic solvents in viton® gloves*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 50, 513-530, October 1999.
16. Żuchowska D.: *„Polimery konstrukcyjne”*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
17. White J. R., De S. K. (red.): *Poradnik technologa gumy*, Rapra Technology Ltd. Shawbury 2001. Tłumaczenie z ang.: Inst. Przem. Gum. „Stomil”, Piastów 2003.
18. PN-EN ISO 6529:2005 *Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi. Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów*
19. Barton A. F. M.: *Solubility parameters*. *Chem. Rev.* 1975, 75(6), 751-753.
20. Hansen C. M.: *Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers*. *Prog. Org. Coat.* 2004, 51, 55-66.
21. Amerongen G. J.: *Diffusion in elastomers*. *Rubb. Chem. Technol.* 1964, 37, 1067-1148.
22. George S., Varughese K. T., Thomas S.: *Molecular transport of aromatic solvents in isotactic polypropylene/acrylonitrile-co-butadiene rubber blends*. *Polymer* 2000, 41, 579-594.
23. Nielsen L. E.: *Models for the permeability of filled polymers*. *J. Macromol. Sci. (Chem.) A*, 1967, 1(5), 929-42.
24. K. Łęzak: *Badanie wpływu temperatury na proces przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały stosowane na odzież izolującą*. *Przemysł chemiczny*, 83/5(2004), 246-249.
25. Dyrektywa 89/686/EWG [29] dotycząca środków ochrony indywidualnej.
26. PN-EN 20811:1997 *Tekstylia. Wyznaczanie wodoszczelności. Metoda ciśnienia hydrostatycznego*.
27. PN-EN 943-2:2005 *Odzież chroniąca przed ciekłymi i gazowymi chemikaliami, łącznie z aerozolami i cząstkami stałymi. Część 2: Wymagania dotyczące gazoszczelnych ubiorów ochronnych (Typ 1) przeznaczonych dla zespołów ratowniczych (ET)*.

Publikacja opracowana na podstawie I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2008-2010 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## „Poradnik Technologa Gumy”

„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist's Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 157,50 zł (w tym 5% VAT). Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników  
 Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy  
 Zespół Informacji Naukowo-Technicznej  
 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30  
 e-mail: k.nicinski@impib.pl, t.jedrzejak@impib.pl  
 fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289 lub 250