

SYLWIA KRZEMIŃSKA<sup>1)</sup>, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI<sup>2),\*</sup>

## Wpływ warunków oddziaływania rozpuszczalników na właściwości ochronne usieciowanego uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego

**Streszczenie** — Zbadano wpływ różnorodnych warunków oddziaływania niepolarnego cykloheksanu lub polarnego octanu butylu na polarny, usieciowany nadtlaniem dikumylu kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR), nienapełniony bądź z udziałem 5 cz. mas./100 cz. mas. HNBR glinokrzemianowego nanonapełniacza warstwowego, lub też 4,4 cz. mas./100 cz. mas. HNBR konwencjonalnej sadzy N550, na jego właściwości barierowe. Oceniano je na podstawie czasu przebiccia próbki badanego elastomeru przez polarną bądź niepolarną ciecz. Stwierdzono, że czas przebiccia usieciowanego HNBR przez rozpuszczalnik, niezależnie od obecności i rodzaju napełniacza, jest dłuższy w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego ( $t_p^{\text{PN}}$ ) niż w warunkach jednokrotnego kontaktu ciągłego o 40–100 min w przypadku cykloheksanu ( $t_p = 260–325$  min) i o 40–80 min w przypadku octanu butylu ( $t_p = 33–75$  min). Wartość  $t_p^{\text{PN}}$  zależy od warunków wielokrotnego oddziaływania, w tym od długości przerwy (10 lub 20 min) między kolejnymi cyklami kontaktu, a także od rodzaju napełniacza. Dodatek do usieciowanego HNBR warstwowego nanonapełniacza glinokrzemianowego, w większym niż sadza stopniu wydłuża czas przebiccia próbki przez polarny octan butylu.

**Słowa kluczowe:** uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, przenikanie substancji chemicznych, wielokrotne oddziaływanie rozpuszczalników, czas przebiccia, elastyczne materiały barierowe, odzież ochronna.

### EFFECTS OF THE CONDITIONS OF SOLVENT INTERACTIONS ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF CROSSLINKED HYDROGENATED ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER

**Summary** — Effect of various interaction conditions of solvents (non-polar cyclohexane and polar butyl acetate) with polar, dicumyl peroxide-crosslinked, acrylonitrile-butadiene rubber (HNBR) — unfilled, containing layered aluminosilicate nanofiller (5.0 phr) or conventional carbon black N550 (4.4 phr), on the barrier properties of HNBR was studied. The barrier properties were analysed on the basis of breakthrough time of crosslinked rubber by polar or non-polar solvent (Fig. 1–3). It has been found that, irrespective of the presence and the kind of filler, the breakthrough time of crosslinked HNBR by cyclohexane in the conditions of repeated intermittent contact ( $t_p^{\text{PN}}$ ) is longer for 40–100 min, and by butyl acetate for 40–80 min, than for single continuous contact exposure:  $t_p = 260–325$  min (cyclohexane) and  $t_p = 33–75$  min (butyl acetate) (Table 1). The  $t_p^{\text{PN}}$  value depends on the conditions of multiple exposure to the solvent, the time elapsed between subsequent contacts with solvent (10 or 20 min) as well as on the kind of filler incorporated. The addition of layered aluminosilicate nanofiller increases the breakthrough time of crosslinked HNBR by polar butyl acetate to a greater extent than in the case of carbon black.

**Keywords:** hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber, permeation of chemicals, multiple exposure to solvents, breakthrough time, elastic barrier materials, protective clothing.

### WPROWADZENIE

Barierowe materiały elastomerowe stosuje się do wytwarzania odzieży, rękawic i obuwia ochronnego, służących zabezpieczeniu pracownika na stanowisku pracy przed szkodliwym działaniem substancji chemicznych, w tym rozpuszczalników. Skuteczność ochrony ocenia się badając odporność takich materiałów na przenikanie

<sup>1)</sup> Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy (CIOP-PIB), Zakład Ochron Osobistych, ul. Wierzbowa 48, 90-130 Łódź.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

\* Autor do korespondencji; e-mail: rzymski@p.lodz.pl

substancji chemicznych, charakteryzowaną czasem przebiccia materiału przez te substancje. Jest on definiowany jako czas upływający od chwili rozpoczęcia kontaktu badanej próbki z substancją chemiczną, do momentu pojawienia się określonej ilości tej substancji po drugiej stronie materiału barierowego [1]. W rzeczywistych warunkach na stanowisku pracy bardzo częstym przypadkiem jest wielokrotne, powtarzające się cyklicznie oddziaływanie rozpuszczalników na materiał barierowy, kiedy po okresie bezpośredniego kontaktu substancji z materiałem barierowym następuje przerwa o zróżnicowanym czasie trwania, wymuszana czynnościami wykonywanymi przez pracownika, po niej następują kolejne okresy bezpośredniego oddziaływania rozpuszczalników na materiał. W ciągu jednego dnia pracy, zależnie od jej charakteru i warunków, może być kilka lub więcej cykli bezpośredniego kontaktu materiału barierowego z rozpuszczalnikiem. Prowadzi to do sorpcji cieczy przez materiał, jego spęcznienia oraz dyfuzji (przenikania) cieczy do strefy o mniejszym stężeniu, a w końcu nawet do przebiccia materiału przez ciecz. Przerwy o różnym czasie trwania sprzyjają natomiast odparowaniu cieczy z materiału barierowego, a zatem potencjalnemu zmniejszeniu jej podatności na przenikanie. Ważne jest zatem określanie nie tylko odporności tworzywa na przenikanie substancji chemicznej w warunkach podobnych do warunków występujących podczas jego stosowania w sytuacji zagrożenia, tj. w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego, ale także określenie wpływu tych warunków na właściwości ochronne tworzywa barierowego, tj. na czas jego przebiccia przez tę substancję.

Jak dotąd niewiele publikacji poświęcono wpływowi warunków oddziaływania ciekłych substancji chemicznych na ich przenikanie przez materiały elastomerowe. Prowadzone badania były poświęcone przede wszystkim ocenie skuteczności rozmaitych metod usuwania pozostałości substancji po jej kontakcie z materiałami elastycznymi wytwarzanymi z różnych kauczuków, oraz ocenie wpływu sposobu usuwania rozpuszczalników na zmianę czasu przebiccia [2–4]. W pracach [5–7] stwierdziliśmy, że czas przebiccia wulkanizatów niepolarnego kauczuku butyloвого (IIR) przez lotny, niepolarny cykloheksan oraz polarny, mniej lotny octan butylu — ciecz o odmiennym powinowactwie termodynamicznym niż niepolarny IIR ( $\delta = 15,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ) — w istotny i bardzo zróżnicowany sposób zależy od warunków oddziaływania wymienionych cieczy na wulkanizaty IIR, zależnie od rodzaju napełniacza (warstwowy nanonapełniacz glinokrzemianowy lub konwencjonalna sadza).

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu warunków oddziaływania wybranych rozpuszczalników organicznych na właściwości barierowe specjalistycznego elastomeru nowej generacji — usieciowanego, uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) — charakteryzowane przez czas przebiccia usieciowanej próbki przez rozpuszczalnik. Jako obiekt badań

wybraliśmy HNBR ze względu na jego bardzo dobrą odporność termiczną, odporność na starzenie ozonowe, termooksydacyjne i termiczne, bardzo dobre właściwości barierowe i odporność na działanie niepolarnych cieczy [8–10], a także ze względu na potwierdzone możliwości jego modyfikacji za pomocą karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego [11]. Cechy te predestynują HNBR do stosowania w charakterze surowca do wytwarzania elastycznych materiałów barierowych. Do roli rozpuszczalników wybraliśmy niepolarny, lotny cykloheksan oraz polarny, mniej lotny octan butylu, ciecze odpowiednio, o małym i średnim podobieństwie termodynamicznym do HNBR, ocenianym na podstawie wartości parametrów rozpuszczalności Hildebranda  $\delta$  [5–7]. Wyniki takich badań nie były dotąd przedmiotem publikacji.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

#### Wulkanizaty

Obiektem badań był uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR) (Therban A 3407, 34 % mas. związanego akrylonitrylu, stopień uwodornienia >99 % mol, firmy Bayer AG/Lanxess AG) usieciowany nadtleniem dikumylu (DCP, Luperox DCP® firmy Aldrich; 10 mmol DCP/100 g kauczuku) bez napełniacza oraz z ilością 5,0 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku (phr) warstwowego, nanonapełniacza glinokrzemianowego (Nanofil 15, produkt firmy PORO Additive) zmodyfikowanego chlorkiem dimetylodistearyloamoniowym lub z udziałem 4,4 phr konwencjonalnej sadzy typu N550 (Degussa Poland SA). Próbki oznaczono symbolami, odpowiednio, H3, H7 i H8. Usieciowany HNBR bez napełniacza (H3) jest próbą odniesienia.

#### Substancje chemiczne

Właściwości barierowe ocenialiśmy na podstawie wyznaczonych czasów przebiccia błony usieciowanego HNBR przez dwa rozpuszczalniki:

— cykloheksan (cz., POCh SA) — niepolarny, lotny rozpuszczalnik (temp. wrzenia 80,8 °C) o małym podobieństwie termodynamicznym do kauczuku ( $\delta = 16,4 \text{ MPa}^{0,5}$ ,  $\delta_{\text{HNBR}} = 19,3 \text{ MPa}^{0,5}$ );

— octan butylu (cz.d.a., POCh SA) — polarny, mniej lotny rozpuszczalnik (temp. wrzenia 127 °C) o średnim podobieństwie termodynamicznym do HNBR ( $\delta = 17,4 \text{ MPa}^{0,5}$ ) [10, 12–14].

Wybrane rozpuszczalniki umożliwiają wyznaczenie czasu przebiccia przez nie próbek usieciowanego HNBR w ciągu jednego dnia pracy, ponadto są dość często stosowane na stanowiskach pracy w przemyśle, a ich wchłanianie przez skórę jest znane i potwierdzone.

### Przygotowanie próbek

Mieszanki kauczukowe przygotowywaliśmy w konwencjonalny sposób, za pomocą walcarki laboratoryjnej, sieciowaliśmy je w optymalnych warunkach (60 min w 433 K) przyjętych na podstawie badań wulkametrycznych prowadzonych wg PN-ISO 3417:1994 przy użyciu wulkametru typu WG02. Do badań przenikania zastosowaliśmy próbki o grubości  $0,35 \pm 0,03$  mm, wytworzone metodą prasowania i ogrzewania w formie, pod ciśnieniem. Na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego w metyloetyloketonie ( $Q_v^{MEK} = 3,31; 3,66$  i  $3,38$   $\text{cm}^3/\text{cm}^3$  fazy kauczukowej próbki, odpowiednio, H3, H7 i H8) stwierdziliśmy, że badane materiały wykazują bardzo zbliżone wartości gęstości sieci, stąd też w dalszych rozważaniach pominęliśmy jej wpływ na oznaczany czas przebiecia.

### Metodyka badań

#### Aparatura

Badanie odporności usieciowanego HNBR na przenikanie rozpuszczalników prowadziliśmy wg [1] wykorzystując stanowisko badawcze obejmujące (por. [5–7]):

– chromatograf gazowy z detektorem płomienio-jonizacyjnym,

– zawory nastrzykowe połączone z detektorem chromatografu,

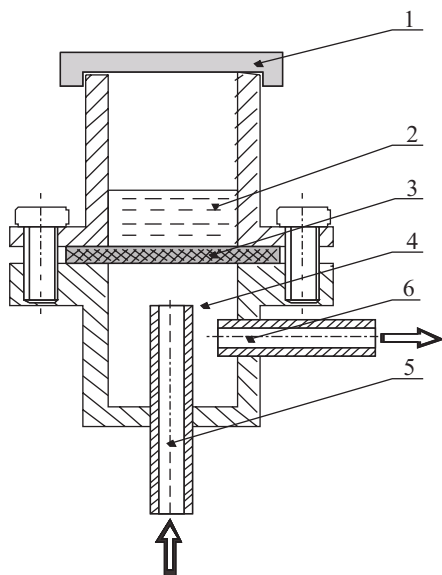
– oprogramowanie komputerowe do zbierania, archiwizacji i analizy danych pomiarowych (analiza w systemie online),

– celkę do umieszczenia próbki podczas badania, w przypadku jednokrotnego kontaktu ciągłego,

– celkę do umieszczenia próbki podczas badania, w przypadku przerywanego kontaktu wielokrotnego.

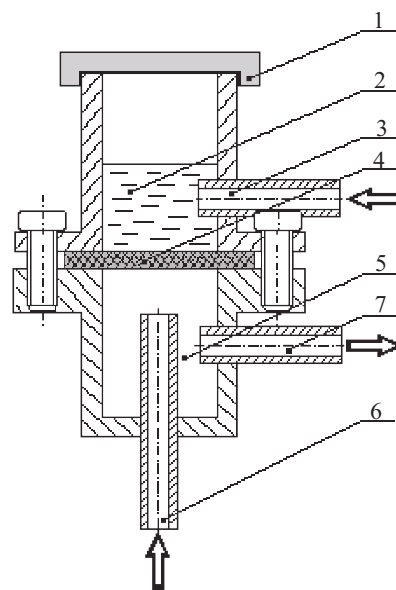
#### Sposób postępowania

Z wytworzonych z usieciowanego HNBR błon o grubości  $0,35 \pm 0,03$  mm wycinano próbki o średnicy 40 mm, mierzono ich grubość i umieszczano w celce do badania przenikania w taki sposób, aby jedna strona próbki skierowana była w stronę komory napełnianej użytą do badania cieczą (rys. 1, 2). Górną komorę celki napełniano  $10 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika, a przez dolną komorę przepuszczano strumień powietrza o natężeniu przepływu równym  $85 \text{ cm}^3/\text{min}$  (zbierający cząsteczki przenikającego przez błonę rozpuszczalnika), który następnie był kierowany do analizy chromatograficznej. Każdorazowo przed rozpoczęciem badania, rozpuszczalniki w szklanych kolbkach oraz celkę przenikania z umieszczoną



Rys. 1. Schemat celki do badania odporności materiałów barierowych na przenikanie substancji chemicznych w warunkach kontaktu ciągłego: 1 – pokrywa, 2 – komora z substancją ciekłą, 3 – próbka badanego materiału, 4 – komora z medium zbierającym, 5, 6 – wlot i wylot medium zbierającego

Fig. 1. Scheme of the cell for testing of the resistance of barrier materials to permeation by chemical substances in continuous contact mode: 1 – cover, 2 – chamber with a liquid substance, 3 – sample of the material tested, 4 – collecting medium chamber, 5 – collecting medium inlet, 6 – collecting medium outlet



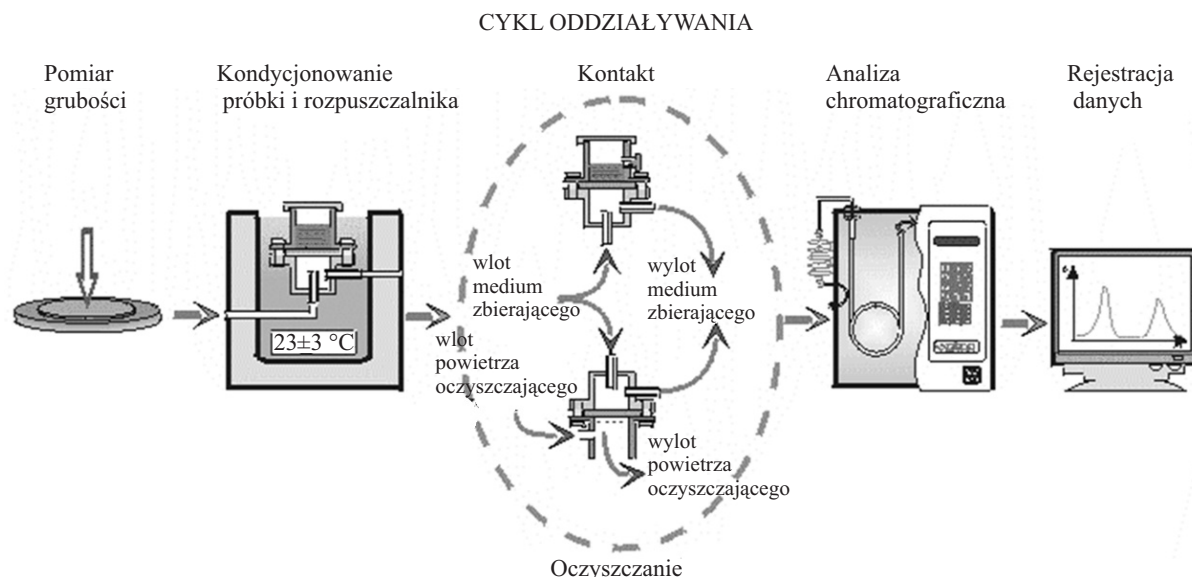
Rys. 2. Schemat celki do badania odporności materiałów barierowych na przenikanie substancji chemicznych w warunkach przerywanego kontaktu wielokrotnego: 1 – pokrywa, 2 – komora z substancją ciekłą, 3 – wlot medium oczyszczającego, 4 – próbka badanego materiału, 5 – komora z medium zbierającym, 6, 7 – wlot i wylot medium zbierającego

Fig. 2. Scheme of the cell for testing of the resistance of barrier materials to permeation by chemical substances in repeated intermittent contact mode: 1 – cover, 2 – chamber with a liquid tested, 3 – purifying medium inlet, 4 – sample of the material tested, 5 – collecting medium chamber, 6 – collecting medium inlet, 7 – collecting medium outlet

w niej próbką usieciowanego kauczuku termostатовano w ciągu 30 min, w temperaturze takiej samej jak temperatura podczas badania, tj. w  $T = 296 \pm 3$  K.

Czas trwania badania i stężenie — w postaci pików na chromatogramach — przenikających przez błony sub-

Łączny czas kontaktu i oczyszczania w obu przypadkach (metoda I i II) był jednakowy i wynosił 140 min bezpośredniego oddziaływania rozpuszczalnika na elastomer i 280 min oczyszczania powierzchni próbki z rozpuszczalnika. Rysunek 3 przedstawia schemat blokowy



Rys. 3. Schemat badania odporności materiałów na przenikanie rozpuszczalników organicznych w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego

Fig. 3. Scheme of the procedure of permeation resistance testing in repeated intermittent contact mode

stancji rejestrowano przy użyciu oprogramowania komputerowego. Za pomocą zaworu nastrojowego okresowo i automatycznie pobierano określoną objętość powietrza omywającego od dołu próbkę (przez które przenikał rozpuszczalnik), i wprowadzano je do dozownika chromatografu gazowego. Na podstawie wyznaczonych wcześniej krzywych wzorcowych z chromatogramów odczytywano czas przebiccia, definiowany jako chwila, w której szybkość przenikania cieczy przez badany materiał osiągnęła wartość równą  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$  [1].

Badania odporności usieciowanego HNBR na przenikanie cieczy wykonywaliśmy w trybie kontaktu ciągłego, czyli w warunkach ciągłej sorpcji i dyfuzji cieczy przez próbkę, bądź kontaktu wielokrotnego polegającego na bezpośrednim oddziaływaniu cieczy na elastomer, w zróżnicowanej w zależności od metody liczbie cykli (por. rys. 3):

— metoda I: do 28 cykli oddziaływania rozpuszczalnika na materiał, każdy cykl obejmował 5 min bezpośredniego kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem (sorpcję i dyfuzję cieczy) i 10 min oczyszczania powierzchni próbki z rozpuszczalnika (desorpcja cieczy);

— metoda II: do 14 cykli oddziaływania rozpuszczalnika na materiał, każdy cykl obejmował 10 min bezpośredniego kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem (sorpcję i dyfuzję cieczy) i 20 min oczyszczania powierzchni próbki z rozpuszczalnika (desorpcja cieczy).

badania odporności materiałów na przenikanie rozpuszczalników organicznych w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń czasu przebiccia błony z usieciowanego HNBR, poddanej oddziaływaniu rozpuszczalników w warunkach kontaktu ciągłego lub przerywanego kontaktu wielokrotnego, zestawiono w tabeli 1. W celu określenia istotności różnicy uzyskanych wartości poddaliśmy je analizie statystycznej. Do wnioskowania statystycznego zastosowaliśmy analizę wariancji ANOVA w programie Excel, z poziomem istotności  $p = 0,05$ .

Uzyskane czasy przebiccia analizowaliśmy dwoma sposobami. Zgodnie z zaleceniami normy [1] wyznaczaliśmy czas przebiccia  $t_p^{\text{PN}}$  (tj. przedział od chwili rozpoczęcia badania do momentu, w którym ilość rozpuszczalnika przenikającego przez próbkę badanego materiału osiągnęła wartość  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ) uwzględniający sumaryczny czas trwania pełnych cykli, czyli bezpośredniego kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem oraz oczyszczania.

W drugim przypadku, wyłącznie w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego, wyznaczano czas przebiccia  $t_p^{\text{thk}}$  uwzględniający sumaryczny czas bezpośredniego kontaktu próbki elastomeru z rozpuszczalnikiem podczas wszystkich cykli (tylko sorpcja i dyfuzja

cieczy, z pominięciem czasów oczyszczania) przy analogicznym założeniu dotyczącym ilości przenikającego rozpuszczalnika w chwili przebiccia materiału.

**T a b e l a 1.** Czas przebiccia błony z usieciowanego HNBR przez ciecz w warunkach kontaktu ciągłego ( $t_p$ ) lub wielokrotnego kontaktu przerywanego ( $t_p^{PN}$ ,  $t_p^{tbk}$ \*)

**T a b l e 1.** Breakthrough time of crosslinked HNBR by a liquid in continuous contact mode ( $t_p$ ) and repeated intermittent contact mode ( $t_p^{PN}$ ,  $t_p^{tbk}$ ) by using method I and II\*

Symbol próbki/napełniacz	H3/bez napełniacza	H7/Nanofil 15	H8/sadza N330
Ilość napełniacza, phr	0	5	4,4
$Q_v^{MEK}$ , cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> HNBR	3,31	3,66	3,38
Czas przebiccia przez cykloheksan, min			
$t_p$	262 ± 11	325 ± 22	301 ± 13
$t_p^{PN}$ , metoda I	360 ± 10	360 ± 11	360 ± 12
$t_p^{PN}$ , metoda II	360 ± 10	360 ± 10	360 ± 12
$t_p^{tbk}$ , metoda I	120 ± 6	120 ± 6	120 ± 5
$t_p^{tbk}$ , metoda II	120 ± 5	120 ± 5	120 ± 6
Czas przebiccia przez octan butylu, min			
$t_p$	37 ± 4	75 ± 6	33 ± 6
$t_p^{PN}$ , metoda I	120 ± 9	135 ± 10	93 ± 6
$t_p^{PN}$ , metoda II	111 ± 10	132 ± 11	128 ± 8
$t_p^{tbk}$ , metoda I	42 ± 3	47 ± 3	33 ± 3
$t_p^{tbk}$ , metoda II	40 ± 3	47 ± 6	47 ± 6

\*)  $Q_v^{MEK}$  — równowagowe pęcznienie objętościowe w metyloetyloketonie,  $t_p^{PN}$  — czas przebiccia w odniesieniu do sumarycznego czasu trwania pełnych cykli,  $t_p^{tbk}$  — czas przebiccia uwzględniający sumaryczny czas trwania tylko kontaktu bezpośredniego z rozpuszczalnikiem.

Stwierdziliśmy, że warunki oddziaływania rozpuszczalnika w bardzo zróżnicowany sposób wpływają na czas przebiccia usieciowanego HNBR przez ciecz. Elastomer ten charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na przenikanie niepolarnego cykloheksanu. Świadczy o tym bardzo długi czas przebiccia zarówno w warunkach kontaktu ciągłego ( $t_p > 260$  min), jak i wielokrotnego kontaktu przerywanego ( $t_p^{PN} = 360$  min, wg metody I i II). Warto podkreślić korzystny wpływ niewielkich ilości obu napełniaczy na znaczne wydłużenie czasu przebiccia  $t_p$ , a jednocześnie brak takiego wpływu na wartość czasu przebiccia  $t_p^{PN}$ . Wartości czasu przebiccia  $t_p^{tbk}$ , wyznaczone na podstawie liczby cykli i czasów bezpośredniego kontaktu usieciowanego HNBR z cieczą, są jednak prawie 2,5-krotnie mniejsze od wartości  $t_p$ , niezależnie od obecności i rodzaju napełniacza. Oznacza to, że podczas przerw w oddziaływaniu cykloheksanu na usieciowany HNBR nie następuje w znaczącym stopniu odparowywanie cieczy z powierzchni i wnętrza próbki, zatem po kolejnym cyklu bezpośredniego oddziaływania następuje wzrost stężenia cieczy w próbce, a w konsekwencji rośnie

szybkość jej dyfuzji i skracają się tak oznaczany czas przebiccia błony. Prawdopodobnie kształt cząsteczek cykloheksanu (konformacja krzesłowa i łódkowa, z przewagą pierwszej), sprzyja ich swoistemu, mechanicznemu kotwiczeniu na bocznych grupach nitrylowych oraz etylowych (obecne w prekursorze HNBR, uwodornione boczne grupy CH<sub>2</sub>=CH merów 1,2-butadienowych), związanych z łańcuchem głównym kauczuku.

Określony normą czas przebiccia błony z HNBR przez mniej lotny, polarny octan butylu (rozpuszczalnik o większym niż cykloheksan podobieństwie termodynamicznym do HNBR) w każdym, zastosowanych warunkach (metoda I i II) wielokrotnego kontaktu przerywanego, jest 2–3-krotnie większy niż, relatywnie krótki, czas przebiccia podczas kontaktu ciągłego (por. tabela 1). Przyczyną takiego zjawiska jest zapewne względnie duża szybkość odparowywania tej cieczy o liniowych cząsteczkach z powierzchni i wnętrza próbki elastomeru podczas przerw w bezpośrednim jej oddziaływaniu na usieciowany HNBR, co prowadzi do zmniejszenia stężenia cieczy w próbce i w konsekwencji mniejszego jej przenikania przez materiał błony. Warto podkreślić, że wprowadzenie do HNBR już tylko 5 phr glinokrzemianowego nanonapełniacza warstwowego (Nanofil 15) o polarnej powierzchni cząstek zwiększa czas przebiccia  $t_p^{PN}$  w warunkach kontaktu wielokrotnego o 15–20 min, a wartość  $t_p$  podczas kontaktu ciągłego o 40 min. Wprowadzenie do HNBR 4,4 phr sadzy typu N550 prowadzi natomiast do wzrostu wartości czasu przebiccia  $t_p^{PN}$  przez octan butylu jedynie w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego, przy jednoczesnym, statystycznie potwierdzonym braku wpływu tej ilości sadzy czasu przebiccia  $t_p$ , w warunkach kontaktu ciągłego (tabela 1). Zaobserwowana różnica wpływu zastosowanych napełniaczy na czas przebiccia usieciowanego HNBR przez polarny octan butylu wynika prawdopodobnie ze znacznej siły wiązania polarnych cząsteczek tej cieczy na polarnej powierzchni i w przestrzeniach międzywarstwowych cząstek glinokrzemianu, utrudniającego odparowywanie rozpuszczalnika podczas przerw w bezpośrednim oddziaływaniu na usieciowany HNBR oraz braku takich oddziaływań octanu butylu z niepolarną powierzchnią ziaren i agregatów cząstek sadzy.

Wartości czasów przebiccia usieciowanego, nienapełnionego lub napełnionego sadzą HNBR przez polarny octan butylu, oznaczane jako sumaryczny czas bezpośredniego kontaktu  $t_p^{tbk}$  (metoda I i II) i czasów  $t_p$  w warunkach kontaktu ciągłego są zbliżone. Stwierdziliśmy natomiast, że w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego następuje skrócenie czasu przebiccia  $t_p^{tbk}$ , zawierającego nanonapełniacz usieciowanego HNBR przez ten rozpuszczalnik, o blisko 30 min względem czasu przebiccia w warunkach kontaktu ciągłego ( $t_p = 75$  min). Może to być związane ze zmianami struktury cząstek warstwowego nanonapełniacza, spowodowanymi kolejnymi cyklami sorpcji i desorpcji tej cieczy przez usieciowany HNBR.

## PODSUMOWANIE

Warunki i sposób oddziaływania cieczy na błony z usieciowanego HNBR, tworzące elastyczną barierę ochronną, wpływają na czas ich przebicia przez rozpuszczalnik. Bardzo dobra odporność badanego elastomeru na przenikanie niepolarnego, lotnego cykloheksanu w warunkach kontaktu ciągłego jest jeszcze większa w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego, zależnie od zastosowanego napełniacza i metody wielokrotnego kontaktu. Podobnie, określony normą czas przebicia  $t_p^{PN}$  usieciowanego HNBR przez mniej lotny, polarny octan butylu w warunkach kontaktu wielokrotnego jest dłuższy niż czas przebicia  $t_p$  podczas oddziaływania ciągłego. Zaobserwowany, korzystniejszy niż sadzy, wpływ glinokrzemianowego nanonapełniacza warstwowego na właściwości barierowe usieciowanego polarnego elastomeru, jest związany zarówno z odmienną ilością polarnego lub niepolarnego rozpuszczalnika sorbowanego przez polarną matrycę elastomerową, jak i siłą sorpcji polarnego bądź niepolarnego rozpuszczalnika w nanomi mezoporach agregatów cząstek napełniacza o polarnej (glinokrzemian) lub niepolarniej (sadza) powierzchni ziaren, a także odmienną podatnością cząstek cieczy do odparowywania podczas przerw w bezpośrednim jej oddziaływaniu na próbkę. Uzyskane wyniki korelują jakościowo z wnioskami wypływającymi z opisanych wcześniej w [7] oznaczeniach czasu przebicia przez te same cieczy wulkanizatów niepolarnego kauczuku butylowego. Są zatem cenną wskazówką dotyczącą użytkowania ochron indywidualnych wykonanych z elastomerowych materiałów barierowych, w warunkach wielokrotnego kontaktu.

## LITERATURA

1. PN-EN 6529:2005: Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi. Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów.
2. Schwoppe A., Goydan R., Carroll T.: Proc. „III Scandinavian Symposium on Protective Clothing Against Chemicals and Other Health Risks (NOKEBETEF III)”, Lyngby/Kopenhaga, Dania 1989, mat. konf., str. 11.
3. Gao P., El-Ayouby N., Wassel J. T.: *Am. J. Ind. Med.* 2005, **47**, 131.
4. Vahdat N., Delaney R.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1989, **50**(3), 152.
5. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2007, **5**(5), 3.
6. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2008, **53**, 311.
7. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *Przem. Chem.*, wysłano do druku.
8. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, **1**(1), 11.
9. Rzymiski W. M., Wolska B.: *Plast. Rev.* 2001, **7**, 76.
10. Rzymiski W. M., Jentsch J., Srogosz A.: *Plaste Kautschuk* 1994, **41**, 19.
11. Bociog K., Rzymiski W. M.: *Polimery* 2009, **54**, 370.
12. Barton A. F. M.: *Chem. Rev.* 1975, **75**(6), 751.
13. Sheehan C. J., Bisio A. L.: *Rubb. Chem. Technol.* 1966, **39**, 149.
14. Barton A. F. M.: „Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters”, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1983.
15. Krzemińska S.: *Pol. J. Appl. Chem.* 2007, **1–2**, 49.
16. Krzemińska S., Rzymiski W. M.: *J. Phys. Conf. Ser.* 2009, **146**, 012007 (6pp).
17. Krzemińska S.: „Badanie właściwości barierowych wybranych elastomerów stosowanych do środków ochrony indywidualnej”, praca doktorska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – PIB, Warszawa 2010.

Otrzymano 30 XI 2010 r.