

SYLWIA KRZEMIŃSKA

Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Ochrony Pracy
Zakład Ochron Osobistych, ul. Wierzbowa 48, 90-133 Łódź
e-mail: sykrz@ciop.lodz.pl

Badania odporności błon z wulkanizatów kauczuku butylowego na przenikanie mieszanin rozpuszczalników organicznych

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań czasu przebicia przez błony z wulkanizatów kauczuku butylowego (jako kryterium odporności błon na przenikanie ciekłych substancji) kilku rozpuszczalników organicznych występujących powszechnie w przemyśle farb i lakierów. Rozpuszczalniki stosowano w postaci bądź indywidualnej, bądź też mieszanin dwuskładnikowych. Zinterpretowano występowanie albo brak występowania różnic między przenikalnością każdego z rozpuszczalników w tych postaciach.

Słowa kluczowe: wulkanizaty kauczuku butylowego, rozpuszczalniki lakiernicze, odporność na przenikanie, czas przebicia.

TESTS OF RESISTANCE OF VULCANIZED BUTYL RUBBER MEMBRANE TO PERMEATION BY ORGANIC SOLVENTS MIXTURES

Summary — The results of investigations of the resistance of membranes (0.2 mm thickness) of butyl rubber vulcanizates to permeation by organic solvents (as individuals or binary mixtures) commonly used in paint and varnish manufacture (Fig. 1) were presented. Normalized value of membrane' breakthrough time for the substance used (Table 1) has been taken as a resistance criterion. The results of permeation by mixtures of acetone/toluene or toluene/*n*-butyl acetate show that breakthrough time of individual solvents significantly differ from break-through time of the same solvents in mixtures in various compositions. It was found increasing part of toluene (showing very short breakthrough time) accelerates permeation of the other component *i.e.* shortens measured breakthrough time. However, mixtures of ethyl acetate/*n*-butyl acetate, independently on the composition, do not show significant differences in breakthrough time values of individual solvents and their mixtures. The results of tests were interpreted on the basis of dipole moments of solvents, their molecules' spatial dimensions and generalized three-dimensional solubility parameters.

Key words: butyl rubber vulcanizate, solvents, resistance to permeation, breakthrough time.

Bezpośredni kontakt ze szkodliwymi substancjami chemicznymi bez zapewnienia dostatecznej ochrony powoduje poważne zagrożenie dla bezpieczeństwa i zdrowia pracowników. Właściwości ochronne odzieży zabezpieczającej przed szkodliwymi substancjami chemicznymi, wykonanej z materiałów powleczonych warstwami polimerów, charakteryzuje się wartością parametru określanego jako czas przebicia materiału przez daną substancję. Jest on wyznaczany w badaniach laboratoryjnych i definiowany jako czas upływający od chwili kontaktu badanej próbki z substancją chemiczną do osiągnięcia przez tę substancję określonej szybkości przenikania [wg PN-EN ISO 6529:2003 (U)].

W zależności od wartości czasu przebicia, materiały stosowane na odzież ochronną zalicza się do określonej klasy odporności chemicznej. Wyróżnia się sześć klas, którym odpowiadają odpowiednie przedziały czasu przebicia. Najniższa klasa 1. charakteryzuje materiały o najslabszych właściwościach ochronnych (czas przebi-

cia 10—30 min.). Kolejne numery klas odnoszą się do materiałów o coraz lepszych właściwościach ochronnych (w odniesieniu do najwyższej klasy 6. czas przebicia przekracza 480 min). Znajomość czasu przebicia ma podstawowe znaczenie w doborze odzieży ochronnej do prac ze szkodliwymi substancjami chemicznymi.

Narażanie pracowników na równoczesne działanie wielu substancji chemicznych występuje najczęściej w przemyśle farb i lakierów, gdzie stosuje się wieloskładnikowe mieszaniny rozpuszczalników organicznych (węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich pochodne chlorowcowe i nitrowe, alkohole, etery, ketony, estry) [1]. Oceniając narażenia na działanie mieszanin substancji chemicznych w wybranych procesach technologicznych wykazano, że podczas przetwórstwa tworzyw polistyrenowych obserwuje się emisję ponad 20 różnych związków [2]. Są to przede wszystkim pochodne heksanu i cykloheksanu, etylo- i metylobenzen, węglowodory alifatyczne C₁₀—C₁₈, styren i alkilobenze-

ny. W procesie otrzymywania mieszanek gumowych, na stanowiskach pracy może następować wydzielanie niewielkich ilości par rozpuszczalników, takich jak benzen, toluen, pentan i heksan [3]. Wieloskładnikowe roztwory mogą działać w kontakcie z materiałami odmiennie niż pojedyncze substancje. Jeden ze składników mieszaniny może na przykład zwiększać przenikanie pozostałych składników i wywierać wyraźniejszy wpływ na organizm człowieka niż pojedyncze związki.

Przenikanie ciekłych organicznych substancji chemicznych przez ochronne materiały barierowe wykonane z błon polimerowych bądź tkanin powleczonych było przedmiotem intensywnych badań od lat osiemdziesiątych dwudziestego wieku [4—10]. Większość prac badawczych koncentrowała się na wyznaczaniu odporności materiałów barierowych na działanie pojedynczych substancji chemicznych, a nieliczne tylko prace dotyczyły zagadnienia przenikania ich ciekłych mieszanin. W szerokim zakresie prowadził je N. Vahdat z zespołem, badając przenikanie dwuskładnikowych mieszanin rozpuszczalników (benzen/cykloheksan, toluen/*n*-heksan, toluen/metanol, toluen/*o*-ksylen) przez polimerowe membrany uzyskane z kauczuku neoprenowego i nitrylowego [11]. Uzyskane dane wskazują, że w zależności od właściwości substancji tworzących mieszaninę może następować wzrost lub spadek szybkości przenikania składników mieszaniny w porównaniu z szybkością przenikania pojedynczej substancji, stanowiącej składową takiej mieszaniny.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań odporności materiału z wulkanizatów kauczuku butylowego na przenikanie rozpuszczalników organicznych i ich mieszanin używanych powszechnie w przemyśle farb i lakierów. Należy zaznaczyć, że wytypowano do badań takie substancje oraz mieszaniny substancji, jakie występują na rzeczywistych stanowiskach pracy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Wulkanizaty kauczuku butylowego

Na potrzeby badań wytworzono błony z wulkanizatów kauczuku butylowego. W skład mieszanki zastosowanej do wykonania tych błon wchodził kauczuk butylowy, sadza, kaolin i siarka; temperatura wulkanizacji wynosiła 150 °C. Błony charakteryzowały się następującymi właściwościami:

- ciężar właściwy — 1,31 g/cm³ (wyznaczony metodą ważenia próbki w powietrzu i w wodzie);
- gęstość usieciowania — $0,38 \times 10^{-4}$ mol/g polimeru (określona metodą pęcznienia równowagowego, obejmuje stężenie łańcuchów sieci połączonych węzłami chemicznymi oraz stężenie utrwalonych splątanych łańcuchów);

— wymiary porów — zgrupowane w dwóch przedziałach: 3—50 nm oraz 10 000—200 000 nm (zbadane z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej);

— struktura materiału — amorficzna (zbadano metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej i różnicowej analizy termicznej);

— uogólniony trójwymiarowy parametr rozpuszczalności — 15,7 MPa^{0,5}[12].

Rozpuszczalniki

Zbadano czas przebicia błon wulkanizatu w odniesieniu do następujących rozpuszczalników: aceton, toluen, octan etylu, octan *n*-butylu. Wszystkie one miały czystość cz.d.a. i pochodziły z firmy POCh Gliwice. Substancje te charakteryzują podane poniżej właściwości fizykochemiczne [12, 13]:

— aceton: moment dipolowy 2,76 D, wymiar przestrzenny cząsteczki 4,34 Å, uogólniony trójwymiarowy parametr rozpuszczalności 20,0 MPa^{0,5};

— toluen: moment dipolowy 0,39 D, wymiar przestrzenny cząsteczki 5,88 Å, uogólniony trójwymiarowy parametr rozpuszczalności 18,2 MPa^{0,5};

— octan *n*-butylu: moment dipolowy 1,84 D, wymiar przestrzenny cząsteczki 9,13 Å, uogólniony trójwymiarowy parametr rozpuszczalności 18,1 MPa^{0,5};

— octan etylu: moment dipolowy 1,85 D, wymiar przestrzenny cząsteczki 6,63 Å, uogólniony trójwymiarowy parametr rozpuszczalności 18,1 MPa^{0,5}.

Z powyższych rozpuszczalników sporządzano dwuskładnikowe mieszaniny, mianowicie: aceton/toluen, toluen/octan *n*-butylu, octan *n*-butylu/octan etylu.

W zasadzie zastosowano proporcje objętościowe składników 1:1, 1:3 i 3:1; jedynie w przypadku mieszaniny octan etylu/octan *n*-butylu, ze względu na trudności aparaturowe przyjęto proporcję 2:3 zamiast 1:3, ponieważ w mieszaninie o tym ostatnim składzie powierzchnia pików octanu etylu na chromatogramie była tak mała, że nie nadawała się do interpretacji.

Metodyka badań

Stanowisko badawcze

Badania prowadzono na stanowisku badawczym obejmującym następujące elementy:

— chromatograf gazowy („TRACE GC” prod. Thermo Finnigan Italy) wyposażony w detektor płomienio-jonizacyjny i kapilarną kolumnę chromatograficzną (Rtx-5, długość 7 m, średnica wewn. 0,32 mm) oraz system automatycznego nastrzykiwania próbek; temperatury warunków analizy: 40 °C, dozownik 110 °C, detektor 180 °C;

— komputer z oprogramowaniem;

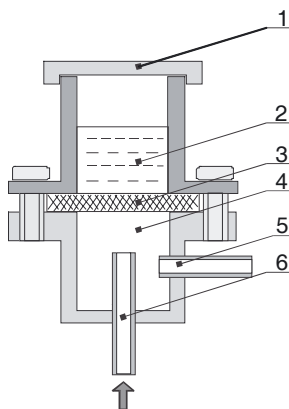
— przepływową dwukomorową celkę przenikania do umieszczania próbki podczas badania, zgodnie z cytowaną już normą PN-EN ISO 6529:2003 (U) „Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi.

Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów”;

- termostat;
- grubościomierz o średnicy stopki 10 mm i nacisku $4,9 \text{ N/cm}^2$.

Sposób prowadzenia badań

Z wytworzonych do badań błon z wulkanizatów kauczuku butylowego wycinano próbki grubości 0,2 mm w kształcie koła średnicy 40 mm. Oznaczano grubość w pięciu wybranych miejscach każdej próbki (cztery punkty rozmieszczone równomiernie na obwodzie koła oraz punkt środkowy). Przyjęto, że różnica

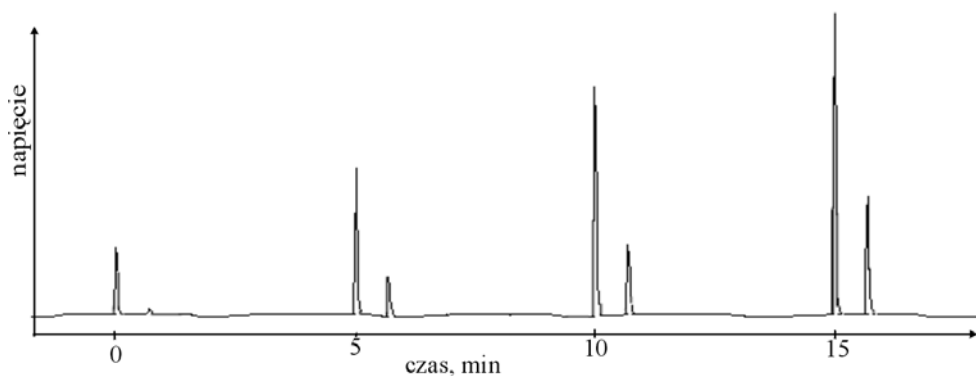


Rys. 1. Schemat celki do badania odporności materiałów barierowych na przenikanie substancji chemicznych: 1 — pokrywka, 2 — komora z substancją chemiczną, 3 — badana próbka materiału, 4 — komora z medium zbierającym, 5 — wylot medium zbierającego, 6 — wlot medium zbierającego

Fig. 1. Scheme of the cell for testing of the resistance of barrier materials to permeation by chemical substances: 1 — cover, 2 — cell with chemical substance, 3 — sample of the material investigated, 4 — cell with collecting medium, 5 — collecting medium outlet, 6 — collecting medium inlet

grubości w poszczególnych punktach pomiarowych tej samej próbki nie powinna być większa niż 0,05 mm. Próbkę niespełniającą podanego warunku odrzucano.

Wyciętą próbkę umieszczano w celce przenikania pomiędzy dwiema komorami (rys. 1). Następnie używano w danym doświadczeniu rozpuszczalnik i celkę przenikania odrębnie termostatowano w ciągu 30 minut do osiągnięcia temperatury pomiaru wynoszącej $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Po tym czasie do górnej komory celki wprowadzano określoną objętość (10 ml) indywidualnego rozpuszczalnika bądź ich dwuskładnikowej mieszaniny w określonych proporcjach. Natychmiast po napełnieniu celki rozpoczynano rejestrowanie czasu trwania badania posługując się do tego celu programem komputerowym „ChromCard”. Okresowo, co 5 min zawór nastrzykowy automatycznie wprowadzał 1 ml powietrza (medium zbierającego, omywającego od dołu badaną próbkę) do dozownika chromatografu gazowego. W wyniku każdej próby otrzymywano chromatogramy przedstawiające w sposób graficzny zmianę powierzchni pików (poprzez zmianę napięcia na detektorze) w odniesieniu do substancji przenikającej przez materiał. Przykład takiego chromatogramu przedstawia rys. 2. Każdy chromatogram zawierał dane odnośnie kolejnego numeru oraz czasu pobrania próbki powietrza przez zawór i wprowadzenia jej do dozownika, a także obliczony czas retencji i powierzchnię pików poszczególnych składników mieszaniny w odniesieniu do każdej nastrzykniętej okresowo objętości powietrza. Wykorzystując sporządzone wcześniej krzywe wzorcowe dotyczące każdej substancji oddzielnie, a ilustrujące zależność pomiędzy powierzchniami pików i odpowiadającymi im stężeniami substancji w gazowym medium zbierającym, wyznaczano stężenie odpowiadające osiągnięciu przewidzianej przez wspomnianą normę szybkości granicznej $P = 1 \text{ } \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$. Znajomość tego stężenia pozwalała na określenie czasu przebicia, który odczytywano bezpo-



Rys. 2. Przykładowy chromatogram mieszaniny toluen/octan n-butylu (1:3) przenikającej przez próbkę grubości 0,2 mm (na osi poziomej podano czas w min, na osi pionowej — napięcie w mV). Nastrzyki próbek co 5 minut; czasy retencji: toluen 1,7 min, octan n-butylu 1,2 min.

Fig. 2. Example of chromatogram of toluene/n-butyl acetate mixture (1:3) permeating through the sample of thickness 0.2 mm (X—axis: time in min, Y—axis: voltage in mV). Feed of sample each 5 min; retention time: toluene 1.7 min, n-butyl acetate 1.2 min

średnio z chromatogramów. Ze względu na fakt, że próbki powietrza nastrzykiwano okresowo co 5 minut, czas przebiccia w pojedynczym badaniu wyznaczano z dokładnością do 5 minut. Za wynik pomiaru przyjmowano czas przebiccia materiału przez daną substancję chemiczną, będącą średnią arytmetyczną z badania trzech próbek.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyznaczone wartości czasu przebiccia materiału przez badane rozpuszczalniki i ich mieszaniny zawiera tabela 1. Na podstawie tych wartości można wyciągnąć wnioski, że czasy te w odniesieniu do pojedynczych substancji zdecydowanie różnią się od ich czasów przebiccia w mieszaninie, a zależą przy tym od składu konkretnej mieszaniny.

T a b e l a 1. Wpływ składu badanych mieszanin rozpuszczalników na wartość czasu przebiccia

T a b l e 1. Effect of composition of solvent mixtures investigated on breakthrough time value

Mieszaniny	Czas przebiccia w min					
	stosunki składników					
	1:0	0:1	1:1	1:3	2:3	3:1
Aceton/toluen	335/–	–/5	22/25	5/5	–	62/73
Toluen/octan <i>n</i> -butylu	5/–	–/55	7/19	15/17	–	5/5
Octan etylu/octan <i>n</i> -butylu	46/–	–/55	36/45	–	41/58	56/96

Analizując zjawisko przenikania mieszanin ciekłych substancji chemicznych przez materiały polimerowe należy uwzględnić następujące właściwości:

- moment dipolowy cząsteczek składników mieszanin,
- wymiary przestrzenne cząsteczek składników mieszanin,
- uogólnione trójwymiarowe parametry rozpuszczalności (rozpuszczalność w układzie badana substancja chemiczna — badany materiał),
- wartości czasu przebiccia materiału przez indywidualne substancje chemiczne.

W mieszaninie aceton/toluen składniki charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami przyjętych do analizy parametrów. Czysty aceton jest substancją o dużym parametrze rozpuszczalności, dużym momencie dipolowym i długim czasie przebiccia (335 min), zaś czysty toluen — substancją o mniejszym parametrze rozpuszczalności, małym momencie dipolowym i bardzo krótkim czasie przebiccia (5 min). Mieszanina toluen/octan *n*-butylu jest układem, w którym wartości rozpatrywanych tu wybranych parametrów różnią się wprawdzie, ale w mniejszym stopniu niż w mieszaninie aceton/toluen (oprócz wymiarów cząsteczek).

Jak to wynika z tabeli 1, w przypadku układów aceton/toluen i toluen/octan *n*-butylu czas przebiccia indywidualnych składników zdecydowanie różni się od ich czasu przebiccia w mieszaninie, z wyjątkiem układów, w których zawartość toluenu jest znacznie większa (75 % obj.) niż zawartość drugiego składnika (25 % obj.), czyli mieszanin, odpowiednio, 1:3 i 3:1.

W mieszaninach tych wzrost zawartości toluenu przyczynia się do drastycznego skrócenia czasu przebiccia octanu *n*-butylu. Tak więc w mieszaninach utworzonych z substancji charakteryzujących się zróżnicowanymi wartościami omawianych parametrów szybkość przenikania składnika o większym momencie dipolowym i dłuższym indywidualnym czasie przebiccia, ale niekoniecznie mniejszej cząsteczce, wyraźnie się zwiększa (a więc czas przenikania ulega skróceniu). Podobne zjawisko opisano też w publikacjach [5, 10].

Można sądzić, że wiąże się to z „rozpuszczalnością” w układzie mieszanina rozpuszczalników/usieciowany polimer, gdyż ilość cieczy która może wnikać w strukturę takiego polimeru jest ograniczona, ciecz nie może bowiem powodować pęcznienia poza granicą elastyczności materiału. Dlatego też zwiększonemu przenikaniu jednego składnika (aceton, octan *n*-butylu) w mieszaninie towarzyszy zmniejszenie przenikania drugiego składnika (toluen).

Indywidualne składniki trzeciej zbadanej mieszaniny, mianowicie octan etylu i octan *n*-butylu charakteryzują się zbliżonymi momentami dipolowymi i wartościami czasu przebiccia w połączeniu z odmiennymi wymiarami cząsteczki. Po ich zmieszaniu następują niezbyt istotne zmiany czasu przebiccia w porównaniu ze stanem czystym, z wyjątkiem układu 3:1, kiedy to dużej zmianie ulega czas przebiccia octanu *n*-butylu. We wszystkich przypadkach czas przebiccia octanu etylu jest krótszy niż odpowiednia wartość charakteryzująca octan *n*-butylu. Wydaje się więc, że bardzo istotny jest tu wymiar przestrzenny cząsteczek tych rozpuszczalników. Mniejsze cząsteczki octanu etylu mają większą szybkość przenikania pomimo większej różnicy parametrów rozpuszczalności rozpuszczalnik — błona kauczukowa. Dokładniejsza interpretacja tego zjawiska wymaga przeprowadzenia dalszych badań z udziałem mieszaniny, której składniki charakteryzowałyby się bardzo zbliżonymi wartościami parametru rozpuszczalności w połączeniu ze zróżnicowanymi wymiarami cząsteczek.

Indywidualne składniki zbadanej mieszaniny octan etylu/octan *n*-butylu charakteryzują się zbliżonymi momentami dipolowymi i czasami przebiccia oraz odmiennymi wymiarami cząsteczek.

Analizując czynniki wpływające na szybkość przenikania składników omawianych mieszanin należy też zwrócić uwagę na charakterystykę materiału, zwłaszcza jego porowatość. W badanych błonach wyróżnia się nanopory (3—50 nm) i mikropory (10—20 μm). Ograniczenia aparatury uniemożliwiały zmierzenie wymiarów porów średnicy mniejszej niż 3 nm. Wymiary cząsteczek

zastosowanych tu rozpuszczalników przenikających przez te błony wynosiły kilka Å ($4,34\text{--}9,13 \cdot 10^{-1}$ nm). Należy więc przypuszczać, że przenikanie analizowanych rozpuszczalników przez błony z wulkanizatów kauczuku butylowego przebiega zgodnie zarówno z mechanizmem rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym, stosowanym do opisu tego rodzaju procesów, jak i na drodze filtracji, co sugeruje obecność porów w używanych błonach.

PODSUMOWANIE

Wyniki badań przenikania mieszanin aceton/toluen i toluen/octan *n*-butylu przez błony z wulkanizatów kauczuku butylowego grubości 0,2 mm wskazują, że czasy przebicia pojedynczych substancji wyraźnie różnią się od czasów przebicia tych samych substancji występujących w mieszaninach. Wzrost zawartości toluenu (substancji o bardzo krótkim indywidualnym czasie przebicia) w układzie zwiększa szybkość przenikania acetonu i octanu *n*-butylu, czyli skraca ich czas przebicia.

W przypadku trzeciej mieszaniny — octan etylu/octan *n*-butylu — różnice między czasami przebicia tych substancji w postaci indywidualnej bądź w mieszaninie są niewielkie i w zasadzie niezależne od składu mieszaniny.

LITERATURA

1. Krzemińska S.: 2nd European Conference on Protective Clothing (ECPC) and NOKOBETEF 7 „Challen-

- ges for Protective Clothing”, Montreux (Szwajcaria) 2003, Materiały — wersja elektroniczna.
2. Praca zbiorowa: „Zagrożenia chemiczne w wybranych procesach technologicznych” (red. Pośniak M.), Prace CIOP, Warszawa 1999, str. 45—63.
3. Skowroń J., Zapór L., Gołofit-Szymczak M., Starek A.: *Bezpieczeństwo Pracy* 2000, nr 10.
4. Forte R., Leblanc J. L.: *J. Appl. Polym. Sc.* 1992, **45**, 1473.
5. Goydan R., Powell J., Little A. D.: III Scandinavian Symposium on Protective Clothing against Chemicals and Other Health Risks (NOKEBETEF 3), Gausdal (Norwegia) 1989, str. 67—71.
6. Liwkowicz J.: „Rękawice dwuwarstwowe z materiałów polimerowych chroniące przed rozpuszczalnikami organicznymi i olejami”, Prace CIOP, Warszawa 1984, str. 147—159.
7. Mickelsen R. L., Roder M. M., Berardinelli S. P.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1986, **47**, 236.
8. Vahdat N.: *J. Appl. Polym. Sc.* 1991, **42**, 3165.
9. Vahdat N. i in.: *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1995, **11**, 943.
10. Vahdat N., Sullivan V. D.: *J. Appl. Polym. Sc.* 2001, **79**, 1265.
11. Vahdat N., Taylor H., Alsayech A.: *J. Appl. Polym. Sc.* 1992, **44**, 1233.
12. Barton A. F. M.: *Chem. Rev.* 1975, **75**, 731.
13. Praca zbiorowa: „Guma. Poradnik Inżyniera i Technika” (red. Gaczyński R.), WNT 1981, str. 702—706.
14. Praca zbiorowa: „Membrany i membranowe techniki rozdziału” (red. Narębska A.), Uniwersytet Toruński 1997.

Otrzymano 5 X 2004 r.