

SYLWIA KRZEMIŃSKA^{1)*}, WŁADYSŁAW M. RZYMSKI²⁾

Wpływ warunków oddziaływania rozpuszczalników organicznych na właściwości barierowe wulkanizatów kauczuku butylowego^{**)}

Streszczenie — Przedstawiono sposób badania przenikania spotykanych na stanowiskach pracy wybranych rozpuszczalników organicznych przez wulkanizaty kauczuku butylowego (IIR) w warunkach ciąglego jednokrotnego bądź wielokrotnego kontaktu przerywanego substancji z materiałem. Zastosowano przy tym rozpuszczalniki charakteryzujące się zróżnicowanym podobieństwem termodynamicznym do niepolarnego IIR, mianowicie polarny octan *n*-butylu i niepolarny cykloheksan oraz następujące wulkanizaty: bez napełniacza (próbki B0), zawierający 10 cz. mas. nanonapełniacza (glinokrzemianu warstwowego, próbki B1) lub 20 cz. mas. konwencjonalnej sadzy typu N550 (próbki B2). Pomiary znormalizowanego czasu przebiccia (t_{zn}) wskazują, że rodzaj rozpuszczalnika oraz sposób jego kontaktowania z wulkanizatem wywierają istotny wpływ na barierowość chemiczną elastomeru. Mianowicie wielokrotne oddziaływanie rozpuszczalnika na materiał może powodować zmiany wartości t_{zn} w zależności od rodzaju użytej cieczy. W przypadku octanu *n*-butylu o wyraźnie mniejszym powinowactwie termodynamicznym do IIR stwierdzono, że wartość t_{zn} w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego jest wyraźnie mniejsza niż w warunkach kontaktu ciągłego, natomiast cykloheksan o znacznym podobieństwie termodynamicznym do IIR charakteryzuje się w toku kontaktu przerywanego dłuższym znormalizowanym czasem przebiccia.

Słowa kluczowe: kauczuk butylowy, rozpuszczalniki, czas przebiccia, powinowactwo termodynamiczne, właściwości barierowe.

THE EFFECTS OF CONDITIONS OF SOLVENTS INTERACTIONS ON BARRIER PROPERTIES OF BUTYL RUBBER VULCANIZATES

Summary — The methods of permeation tests of selected, commonly met at work-places, organic solvents through butyl rubber vulcanizates (IIR) under the conditions of either single continuous or repeated intermittent contact with the material were presented (Fig. 1–3). The solvents characterized by different thermodynamic similarity to non-polar IIR, namely polar *n*-butyl acetate and non-polar cyclohexane were used. The vulcanizates not containing the filler (samples B0), containing 10 phr of nanofiller (layered silicate, samples B1) or 20 phr of commercial carbon black N550 type (samples B2) were tested (Table 1). The measurements of normalized breakthrough time (t_{zn}) show that the solvent type and the way of its contact with vulcanizate significantly influence the chemical barrier properties of an elastomer (Fig. 4, 5). Namely, repeated interactions of a solvent with a material may cause the change of t_{zn} value, dependently on the type of solvent used. In case of *n*-butyl acetate, showing clearly smaller thermodynamic similarity to non-polar IIR, t_{zn} value was found to be much smaller in the conditions of repeated intermittent contact, than for single continuous contact of the solvent with the material. For cyclohexane, showing high thermodynamic similarity to non-polar IIR, the normalized breakthrough time was longer in case of repeated intermittent contact.

Key words: butyl rubber, solvents, breakthrough time, thermodynamic similarity, barrier properties.

ODDZIAŁYWANIE ROZPUSZCZALNIK/MATERIAŁ POLIMEROWY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Kontakt ze szkodliwymi substancjami chemicznymi na stanowiskach pracy zagraża przede wszystkim pracownikom przemysłu chemicznego, celulozowo-papierniczego, spożywczego i rafineryjnego oraz rolnictwa.

Substancje toksyczne uwalniają się również w sytuacjach katastrof chemicznych towarzyszących często wypadkom drogowym, kolejowym lub na szlakach żeglugowych. Według danych Światowej Organizacji Zdrowia, ostre zatrucia substancjami chemicznymi zajmują obecnie 4. miejsce w statystyce światowej jako przyczyny zgonów (po chorobach serca i naczyń krwionośnych,

¹⁾ Centralny Instytut Ochrony Pracy — Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, ul. Wierzbowa 48, 90-133 Łódź.

^{*)} Autor do korespondencji — e-mail: sykrz@ciop.lodz.pl

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, e-mail: rzymski@p.lodz.pl

^{***)} Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach XII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Toruń—Bachotek, 4—6 czerwca 2007 r.

nowotworach oraz wypadkach komunikacyjnych). Zgodnie z danymi GUS, w Polsce w ostatnich latach w warunkach zagrożenia substancjami chemicznymi pracowało ok. 0,55 % ogółu zatrudnionych; stwierdzono 6250 przypadków bezpośrednio spowodowanych działaniem tych szkodliwych substancji [1, 2]. Mogą one wywoływać uczulenia, podrażnienia, zatrucia, oparzenia i inne zaburzenia pracy organizmu. W sytuacjach narażenia niezbędne jest zatem stosowanie środków ochrony indywidualnej, w tym odzieży ochronnej, zabezpieczającej ciało człowieka przed chemicznie agresywnym środowiskiem. Do jej wytwarzania stosuje się wielowarstwowe materiały powlekanie, złożone z nośnika (najczęściej tkaniny lub włókniny), pokrytego jedną bądź kilkoma warstwami polimeru odpowiadającego za właściwości barierowe materiału względem substancji chemicznych.

Dla użytkowników wyrobu ochronnego najważniejsze znaczenie ma określenie bezpiecznego czasu jego użytkowania. Miarę tego czasu stanowi wyznaczany doświadczalnie czas przebicia materiału przez daną substancję chemiczną [3], a im dłuższy jest czas przebicia, tym większa odporność materiału na przenikanie substancji chemicznej. Zróżnicowane właściwości fizykochemiczne konkretnych układów substancja przenikająca/materiał powodują, że czas przebicia tego samego materiału silnie zależy od rodzaju substancji [3].

Obecnie w wielu europejskich jednostkach badawczych prowadzi się badania odporności materiałów stosowanych do wytwarzania odzieży i rękawic ochronnych na przenikanie substancji chemicznych. Badania takie realizuje się przede wszystkim w warunkach ciągłego kontaktu ocenianego materiału z substancją chemiczną [4–7]. Tego rodzaju charakter oddziaływania materiału z substancją, tj. długotrwałe (kilkudziesięciminutowe lub nawet kilkugodzinne) ciągle oddziaływanie tej samej substancji chemicznej na wyrób ochronny, jest jednak rzadko spotykany w rzeczywistych warunkach narażenia na chemikalia. Znacznie częściej dochodzi do stosunkowo krótkotrwałego, ale wielokrotnego kontaktu materiału ochronnego z substancją chemiczną.

W literaturze przedmiotu opublikowano dotychczas nieliczne tylko rezultaty badania odporności materiałów odzieży i rękawic ochronnych na przenikanie substancji chemicznych w warunkach wielokrotnego oddziaływania przerywanego. Wynika z nich, że działanie substancji chemicznych na materiał niekorzystnie wpływa na jego właściwości mechaniczne [8], a poddanie próbek materiału operacjom ścierania lub zginania powoduje pogorszenie charakterystyki barierowej [9]. Okazało się, że szybkość przenikania substancji przez materiał zależy od warunków i trybu (kontakt ciągły lub przerywany) oddziaływania substancji, np. kwasu siarkowego lub ługu sodowego, na materiał ochronny wykonany z tkaniny poliamidowej powleczonej PVC lub usieciowanym kauczukiem butylowym (IIR) [10–12]. Na efekt wielokrotnego kontaktu wytypowanych wodnych roz-

tworów substancji nieorganicznych z wymienionymi materiałami wpływa przede wszystkim rodzaj, sposób i czas oddziaływania substancji chemicznej na oceniane próbki, sposób usuwania pozostałości substancji chemicznych po zakończeniu cyklu oddziaływania oraz rodzaj polimeru stanowiącego podstawę badanego materiału.

Określono m.in. odporność błon z wulkanizatów IIR na przenikanie rozpuszczalników organicznych i ich mieszanin, często stosowanych w przemyśle farb i lakierów (aceton, toluen, octan *n*-butylu, octan etylu oraz dwuskładnikowe układy: aceton/toluen, toluen/octan *n*-butylu, octan *n*-butylu/octan etylu [3, 13, 14]). Okazało się, że w przypadku mieszanin aceton/toluen i toluen/octan *n*-butylu, czas przebicia błon z usieciowanego kauczuku butylowego przez indywidualną substancję zdecydowanie różni się od czasu przebicia tych samych materiałów przez taką substancję występującą w mieszaninie. Mianowicie wzrost zawartości toluenu (charakteryzującego się bardzo krótkim czasem przebicia jako pojedyncza substancja) w mieszaninie z acetonem lub octanem *n*-butylu powodował wyraźne skrócenie czasu przebicia przez ten drugi składnik, zatem przyspieszenie ich przenikania i pogorszenie właściwości barierowych badanego materiału ochronnego.

Celem niniejszej pracy była próba określenia wpływu zróżnicowanego sposobu oddziaływania wybranych, powszechnie spotykanych na stanowiskach pracy rozpuszczalników organicznych (octanu *n*-butylu, cykloheksanu) o odmiennym powinowactwie termodynamicznym do kauczuku butylowego, na ich przenikanie przez usieciowany kauczuk butylowy. Badania przeprowadzono w warunkach jednokrotnego kontaktu ciągłego lub wielokrotnego kontaktu przerywanego z wulkanizatem każdej z tych dwóch substancji w postaci indywidualnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Wulkanizaty

Przedmiotem badań były wulkanizaty kauczuku butylowego marki „BK 1675 N” prod. rosyjskiej (zawartość popiołu maks. 0,4 %), usieciowanego siarką (1,5 cz. mas.) w obecności aktywatorów oraz ultra- i półultra-przyspieszaczy, bez napełniacza (próbki oznaczane dalej symbolem B0) bądź też zawierające 10 cz. mas. nanonapełniacza marki „Nanofil 15” (glinokrzemian warstwowy, produkt firmy PORO Additive Sp. z o.o.) (oznaczane dalej symbolem B1) lub 20 cz. mas. konwencjonalnej sadzy typu N550 prod. krajowej („JAS N550”) (oznaczane dalej symbolem B2).

Mieszanki kauczukowe sporządzano w konwencjonalny sposób za pomocą walcarki laboratoryjnej, a optymalny czas ich wulkanizacji (22–25 min, w zależności od rodzaju zastosowanego napełniacza) wyznaczano na

podstawie oznaczeń wulkametrycznych w temp. 160 °C, wykonywanych zgodnie z PN-ISO 3417:1994. Charakterystykę tak wytworzonych wulkanizatów, zastosowanych do badań właściwości barierowych, zestawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka badanych wulkanizatów kauczuku butylowego

T a b l e 1. Characteristics of butyl rubber vulcanizates tested

Rodzaj wulkanizatu/ Właściwość	Bez napełniacza (B0)	10 cz. mas. nano- napełniacza (B1)	20 cz. mas. sadzy (B2)
Właściwości			
Grubość błony, mm ¹⁾	0,36	0,39	0,39
Gęstość usieciowania, mol/g ²⁾	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$
Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b), MPa ³⁾	1,7	13,3	12,5
Wydłużenie przy zerwaniu (E_b), % ³⁾	370	801	521
Napężenie (MPa) przy wydłużeniu ³⁾ :			
100 % (S_{e100})	0,8	1,0	1,4
200 % (S_{e200})	1,2	1,3	2,7
300 % (S_{e300})	1,8	1,6	4,7

¹⁾ Oznaczano wg normy ISO 4648:1991, metoda A.

²⁾ Oznaczano metodą pęcznienia równowagowego w toluenie i cykloheksanie.

³⁾ Oznaczano zgodnie z PN-ISO 37:1998.

Substancje chemiczne

Właściwości barierowe wulkanizatów IIR (parametr rozpuszczalności 15,7 MPa^{0,5}) oceniano oznaczając czas ich przebicia przez dwa wybrane rozpuszczalniki różniące się podobieństwem termodynamicznym do IIR:

- polarny octan *n*-butylu o wyraźnie większym parametrze rozpuszczalności wynoszącym 17,4 MPa^{0,5};
- niepolarny cykloheksan o zbliżonym parametrze rozpuszczalności równym 16,4 MPa^{0,5}.

Metodyka badań

Aparatura

Do badań odporności wulkanizatów IIR na przenikanie rozpuszczalników zastosowano (por. także [3]):

- chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym („TRACE GC”, model 2000) i kapilarną kolumną chromatograficzną („Rtx — 5”, długość 10 m, średnica wewnętrzna 0,53 mm), temperaturowe warunki analizy: kolumna 40 °C, dozownik 110 °C, detektor 180 °C (w przypadku cykloheksanu);

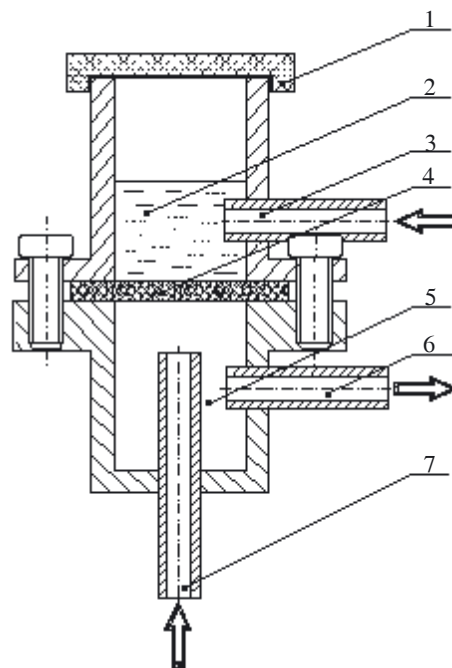
- chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym („ATI UNICAM” model 610) i pakowaną kolumną chromatograficzną (kolumna bez wypełnienia, długość 4 m, średnica wewnętrzna 3 mm), temperaturowe warunki analizy: kolumna 100 °C, dozownik 110 °C, detektor 180 °C (w przypadku octanu *n*-butylu);

- celki do umieszczania próbek podczas badań.

Sposób postępowania

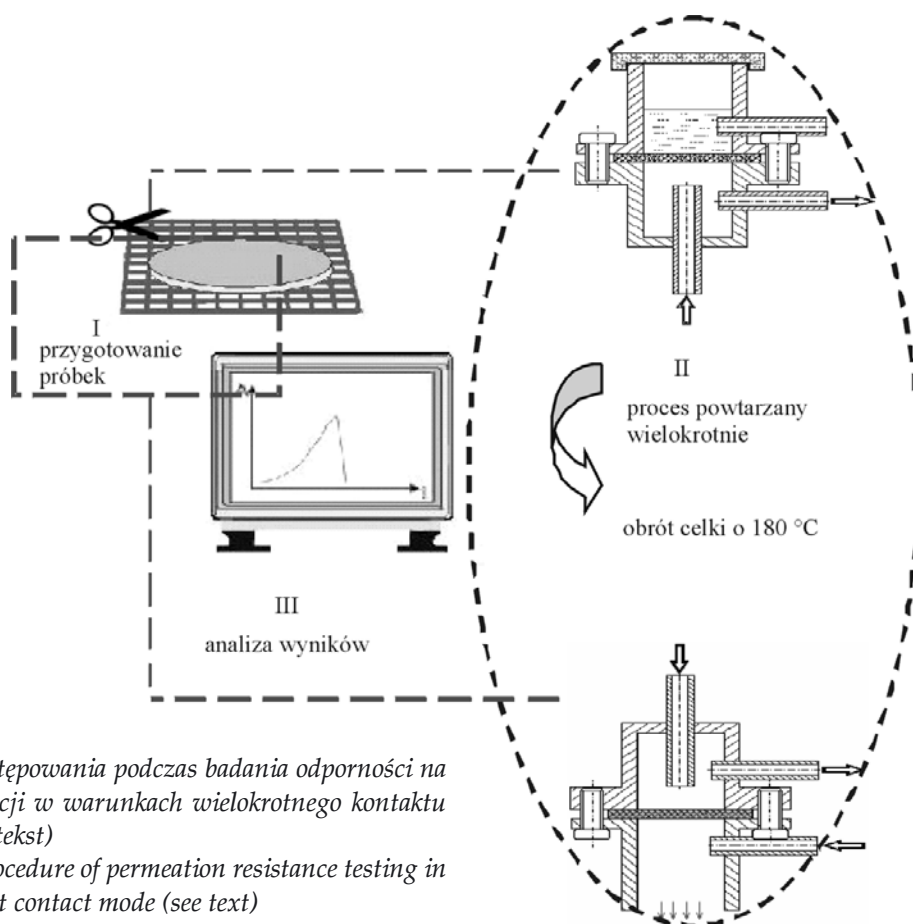
Z wytworzonych metodą wulkanizacji pod ciśnieniem błon usieciowanego IIR grubości ~0,35 mm wycinano próbki średnicy 40 mm i umieszczano je w celkach do badania przenikania, o konstrukcji zależnej od trybu oddziaływania substancji na materiał. W przypadku wyznaczania odporności na przenikanie substancji chemicznych w warunkach kontaktu ciągłego, ocenianą próbkę umieszczano w przepływowej dwukomorowej celce przenikania zgodnej z normą PN-EN ISO 6529:2005 [3]. W badaniach w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego próbkę wprowadzano do celki pomiarowej przedstawionej na rysunku 1, zmodyfikowanej, w porównaniu z celką według przytoczonej wyżej normy. Modyfikacja polegała na wykonaniu w górnej komorze celki otworu wlotowego dla powietrza doprowadzanego w celu oczyszczania powierzchni próbki z rozpuszczalnika po każdorazowym kontakcie jej z badaną substancją.

W obu typach celek badana próbka wulkanizatu stanowiła barierę pomiędzy dwiema komorami. Górną komorę napełniano organicznym rozpuszczalnikiem,



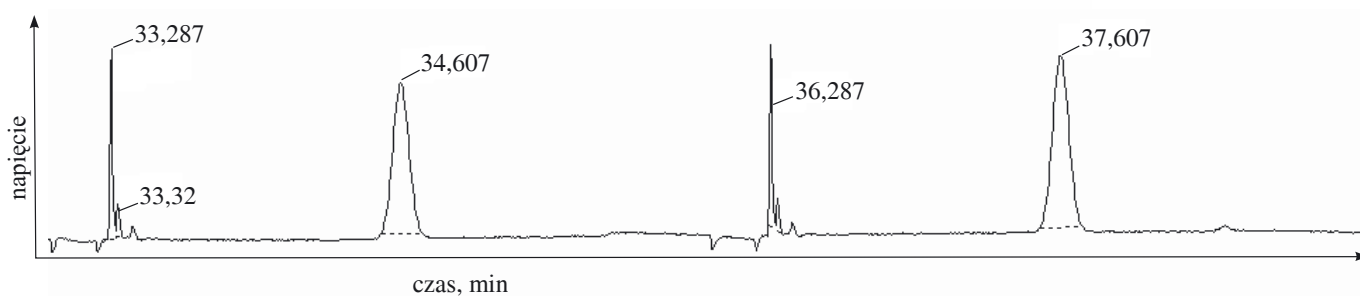
Rys. 1. Schemat zmodyfikowanej celki do badania odporności materiałów polimerowych na przenikanie ciekłych substancji chemicznych w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego: 1 — pokrywa, 2 — komora z badanym rozpuszczalnikiem, 3 — króciec wlotowy medium oczyszczającego (powietrza), 4 — oceniana próbka wulkanizatu, 5 — komora z medium zbierającym, 6 — króciec wylotowy medium zbierającego, 7 — króciec wlotowy medium zbierającego

Fig. 1. Scheme of the modified cell for testing of polymer material permeation resistance in repeated intermittent contact mode: 1 — cover, 2 — chamber with a solvent tested, 3 — purifying medium (an air) inlet stub pipe, 4 — vulcanizate sample tested, 5 — collecting medium chamber, 6 — collecting medium outlet stub pipe, 7 — collecting medium inlet stub pipe



Rys. 2. Schemat postępowania podczas badania odporności na przenikanie substancji w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego (por. tekst)

Fig. 2. Scheme of procedure of permeation resistance testing in repeated intermittent contact mode (see text)



Rys. 3. Przykładowy chromatogram dotyczący oznaczania zawartości cykloheksanu przenikającego przez wulkanizat IIR zawierający 10 cz. mas. nanonapełniacza (próbka B1 wg tabeli 1) w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego

Fig. 3. Example of chromatogram concerning the determination of a content of cyclohexane permitted through IIR vulcanizate, containing 10 phr of nanofiller (sample B1 in Table 1), in repeated intermittent contact mode

a przez dolną komorę przepuszczano strumień powietrza o określonym natężeniu przepływu, zbierającego cząsteczki rozpuszczalnika do analizy chromatograficznej; strumień ten omywał powierzchnię próbki narażoną na działanie substancji chemicznej. Przed rozpoczęciem pomiaru, celki przenikania i rozpuszczalniki termostutowano w takiej samej temperaturze jak podczas badania, tj. w 23 ± 2 °C.

W doświadczeniach stosowano bądź jednokrotny kontakt ciągły (sumaryczny czas kontaktu do 6 h), bądź też przerywany kontakt wielokrotny składający się z 8 cykli, z których każdy obejmował 5 min oddziaływania próbki z substancją oraz 10 min oczyszczania powierzchni próbki.

W badaniach w warunkach jednokrotnego kontaktu ciągłego, do górnej komory celki tylko raz wprowadzano określoną objętość (10 ml) rozpuszczalnika i od razu rozpoczynano rejestrowanie czasu kontaktu oraz uruchamiano urządzenie do analizy chromatograficznej przenikającej substancji.

Natomiast w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego w chwili napełnienia po raz pierwszy górnej komory celki badaną substancją rozpoczynano pierwszy cykl kontaktu próbki z substancją i jednocześnie analizę chromatograficzną (rys. 2 i 3). Analizę prowadzono w sposób ciągły aż do chwili zakończenia ostatniego cyklu. Po upływie ustalonego czasu pierwszego kontaktu (5 min), usuwano substancję chemiczną z górnej komory

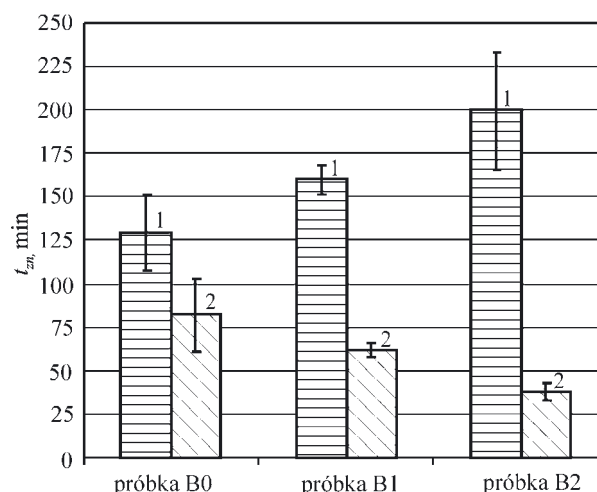
celki i rozpoczynano opisane powyżej oczyszczanie powietrzem powierzchni próbki. Po upływie 10 min, odcinano dopływ powietrza oczyszczającego, a górną komorę ponownie napełniano substancją, rozpoczynając tym samym kolejny cykl kontaktu. Opisane czynności wykonywano określoną liczbę cykli. W pomiarach prowadzonych w warunkach kontaktu zarówno jednokrotnego ciągłego, jak i wielokrotnego przerywanego wyznaczano znormalizowany czas przebiccia (t_{zn}) badanego materiału barierowego przez zastosowaną substancję, definiowany jako czas konieczny do osiągnięcia szybkości przenikania równej $1 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, z uwzględnieniem odchylenia grubości badanej próbki od grubości odniesienia, wynoszącej $0,35 \text{ mm}$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Celem prowadzonych badań była, jak już wspomniano, próba określenia wpływu sposobu oddziaływania wybranych rozpuszczalników organicznych o odmiennym powinowactwie termodynamicznym do kauczuku butylowego — tj. octanu *n*-butylu i cykloheksanu — na prędkość ich przenikania przez wulkanizaty tego kauczuku. Dlatego też uzyskane wartości znormalizowanego czasu przebiccia poddano analizie statystycznej istotności wyników aby ustalić, czy zależą one od rodzaju użytego rozpuszczalnika i wulkanizatu oraz od trybu wzajemnego oddziaływania w badanych układach (jednokrotny kontakt ciągły albo wielokrotny kontakt przerywany).

Do wnioskowania statystycznego wykorzystano analizę wariancji „ANOVA” z zastosowaniem programu „Excel”, na przyjętym poziomie istotności $P = 0,05$. Na tej podstawie stwierdzono występowanie znaczących różnic wartości czasu przebiccia przez zastosowane dwa rozpuszczalniki wszystkich badanych próbek wulkanizatów IIR — bez napełniacza albo napełnionych nanonapełniaczem glinokrzemianowym lub konwencjonalną sadzą. Różnice te zależą przy tym zarówno od rodzaju napełniacza lub rozpuszczalnika, jak i od trybu kontaktowania się rozpuszczalnika z badanym wulkanizatem IIR.

Procesy przenikania polarnego octanu *n*-butylu przez wulkanizat niepolarnego IIR z nanonapełniaczem (B1) i przez wulkanizat z sadzą (wariant B2) charakteryzują się znacznie dłuższymi znormalizowanymi czasami przebiccia obydwu próbek napełnionych wulkanizatów w warunkach jednokrotnego kontaktu ciągłego niż w przypadku wielokrotnego kontaktu przerywanego (rys. 4). W odniesieniu do wulkanizatu (B1) różnica ta jest niemal trzykrotna (160 min i 62 min), a w przypadku wulkanizatu (B2) — jeszcze większa, gdyż czasy te wynoszą 199 min w warunkach kontaktu ciągłego i tylko 38 min podczas kontaktu przerywanego. Podobne zjawisko (aczkolwiek mniej wyraźne różnice) stwierdzono oznaczając wartości t_{zn} dotyczące wulkanizatu bez napełniacza (B0) przez ten rozpuszczalnik. Wydaje się, że przyczyny takiego odmiennego zachowania się należy



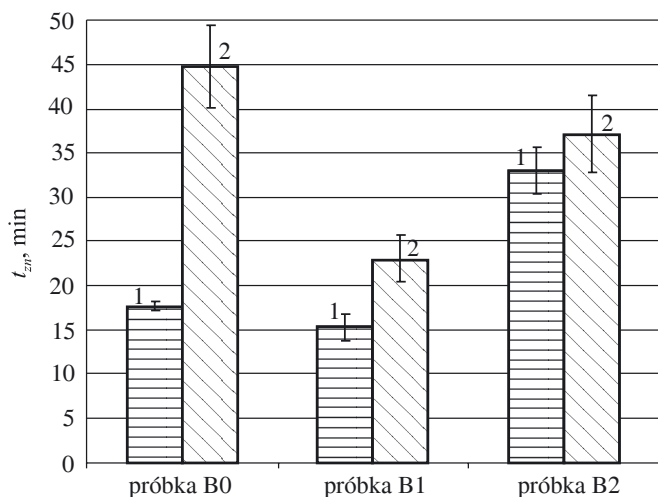
Rys. 4. Znormalizowany czas przebiccia (t_{zn}) wulkanizatu kauczuku butylowego przez octan *n*-butylu w warunkach kontaktu ciągłego (1) lub wielokrotnego kontaktu przerywanego (2); próbki wulkanizatu: bez napełniacza (B0), zawierająca 10 cz. mas. nanonapełniacza (B1), zawierająca 20 cz. mas. sadzy (B2)

Fig. 4. Normalized breakthrough time (t_{zn}) of butyl rubber vulcanizate by *n*-butyl acetate in continuous contact mode (1) or repeated intermittent one (2); vulcanizate samples: with no filler (B0), with 10 phr of nanofiller (B1), with 20 phr of carbon black (B2)

upatrywać w możliwości powstawania swoistych kanałów przyspieszonej dyfuzji polarnego rozpuszczalnika w niepolarnym środowisku w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego oraz względnie dużej trwałości tych kanałów podczas oczyszczania powierzchni próbki z rozpuszczalnika w cyklu przemywania jej powietrzem. Pełne wyjaśnienie tego zjawiska będzie przedmiotem dalszych badań.

Odwrotną tendencję niż w przypadku przenikania octanu *n*-butylu polarnego o małym powinowactwie do IIR stwierdzono w oznaczeniach wartości znormalizowanego czasu przebiccia badanych wulkanizatów przez niepolarny cykloheksan — rozpuszczalnik o dużym podobieństwie termodynamicznym do usieciowanego elastomeru (rys. 5). W przypadku wulkanizatów zawierających napełniacz wartość t_{zn} w warunkach kontaktu ciągłego jest mniejsza niż w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego — odpowiednio 15 oraz 23 min (próbka B1) lub 33 i 37 min (próbka B2). Podobna zależność dotyczy wulkanizatu bez napełniacza (B0); odpowiednie czasy wynoszą bowiem 18 i 45 minut. Takie zachowanie i przebieg dyfuzji cykloheksanu jest zapewne następstwem termodynamicznej mieszalności obydwu niepolarnych składników układu rozpuszczalnik/elastomer.

Wyniki opisanych powyżej badań świadczą o korzystniejszym wpływie wprowadzenia do kauczuku butylowego nanonapełniacza warstwowego (próbki B1) niż konwencjonalnej sadzy (próbki B2) na właściwości barierowe wulkanizatów tego elastomeru. Wskazuje na to za-



Rys. 5. Znormalizowany czas przebicia (t_{zn}) wulkanizatu kauczuku butylowego przez cykloheksan w warunkach kontaktu ciągłego (1) lub wielokrotnego kontaktu przerywanego (2); symbole próbek wulkanizatu jak na rys. 4

Fig. 5. Normalized breakthrough time (t_{zn}) of butyl rubber vulcanizate by cyclohexane in continuous contact mode (1) or repeated intermittent one (2); vulcanizate samples symbols as in Fig. 4

równy wyraźniejsze przedłużenie znormalizowanego czasu przebicia próbki przez cykloheksan próbki B1 niż B2 w warunkach wielokrotnego kontaktu, jak i znacznie mniejsze w tych warunkach skrócenie t_{zn} przez octan *n*-butylu. Tak więc zastosowanie nanonapełniaczy warstwowych w IIR może okazać się skuteczną metodą wytwarzania materiałów o większej barierowości chemicznej niż w przypadku stosowania konwencjonalnej sadzy.

PODSUMOWANIE

Pomiary czasu przebicia nienapełnionych wulkanizatów kauczuku butylowego bądź też wulkanizatów zawierających w charakterze napełniacza nanonapełniacz warstwowy lub konwencjonalną sadzę i poddawanych symulowanym próbom odzwierciedlającym różne warunki oddziaływania wytypowanych rozpuszczalników organicznych wykazały, że rodzaj substancji, jej podobieństwo termodynamiczne do elastomeru oraz sposób kontaktu materiału z substancją wywierają istotny wpływ na właściwości barierowe tych materiałów. Badania przenikania polarnego octanu *n*-butylu (charakteryzującego się dość małym powinowactwem termodynamicznym do IIR) oraz niepolarnego cykloheksanu (o znacznym powinowactwie termodynamicznym do IIR) wykazały, że z punktu widzenia właściwości barierowych jeden z istotnych czynników stanowi tryb kontaktowania się cieczy z materiałem tworzącym barierę ochronną. Mianowicie, w przypadku cieczy polarnej wielokrotny kontakt przerywany jest znacznie mniej korzystny niż jednokrotny kontakt ciągły. Odwrotne zjawisko zaobserwowano w odniesieniu do przenikania

cieczy niepolarniej o znacznym podobieństwie termodynamicznym do IIR, kiedy to wulkanizaty IIR lepiej spełniają swoje funkcje ochronne w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego. Dokładna interpretacja zaobserwowanego zjawiska wymaga dalszych badań, z zastosowaniem odmiennych układów elastomer/rozpuszczalnik oraz z uwzględnieniem innych warunków oddziaływania wielokrotnego.

Stwierdzono zróżnicowany wpływ napełniaczy stosowanych do wytwarzania wulkanizatów przeznaczonych na materiały barierowe chroniące przed działaniem substancji chemicznych w warunkach symulujących wielokrotne oddziaływanie przerywane. Nanonapełniacze warstwowe okazały się tu korzystniejsze niż sadza. Jest to szczególnie ważne ze względu na fakt, że większość wyrobów ochronnych (np. odzież, rękawice, maski) jest poddawana działaniu chemikaliów w sposób bardziej zbliżony do oddziaływania o takim właśnie charakterze niż do jednokrotnego oddziaływania ciągłego.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy — Państwowego Instytutu Badawczego.

Autorzy pracy składają podziękowania firmie PORO Additive Sp. z o.o. za udostępnienie nanonapełniaczy warstwowych.

LITERATURA

1. Rocznik Statystyczny 2005. GUS, Warszawa 2005.
2. Sprawozdanie z działalności Państwowej Inspekcji Pracy, Warszawa 2006.
3. Krzemińska S.: *Polimery* 2005, **50**, 868.
4. Jonsson G.: I Scandinavian Symposium on Protective Clothing against Chemicals and Other Health Risks (NOKOBETEF I), Lyngby/Copenhagen 1984, materiały, str. 64.
5. Vahdat N., Taylor H., Alsayeh A.: *J. Appl. Polym. Sc.* 1992, **44**, 1233.
6. Goydan R., Powell J., Little A. D.: III Scandinavian Symposium on Protective Clothing against Chemicals and Other Health Risks (NOKOBETEF III), Gausdal 1989, materiały, str. 67.
7. Liwkowicz J.: „Rękawice dwuwarstwowe z materiałów polimerowych chroniące przed rozpuszczalnikami organicznymi i olejami”, Prace CIOP, Warszawa 1984, str. 147.
8. Raheel M., Dai G. X.: *J. Environ. Sci. Health.* 1997, **A32**, nr 2, 567.
9. Perkins J. L., Rainey K. C.: *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1997, **12**, nr 3, 206.
10. Schwoppe A. D., Goydan R., Carroll T., Royer M. D.: patrz [6], str. 35.
11. Krzemińska S.: *Przemysł Chemiczny* 2005, **2(84)**, 2.
12. Krzemińska S.: 2nd European Conference on Protective Clothing (ECPC) oraz NOKOBETEF 7. „Challenges for Protective Clothing”, Montreux 2003 (materiały oraz wersja elektroniczna).
13. Krzemińska S.: 3rd European Conference on Protective Clothing (ECPC) oraz NOKOBETEF 8. „Towards Balanced Protection”, Gdynia 2006 (materiały, wersja elektroniczna).
14. Krzemińska S.: *Pol. J. Appl. Chem.* 2007, **5** (1—2) 49.