



Nowa metoda oceny degradacji chemicznej rękawic całogumowych chroniących przed ciekłymi substancjami chemicznymi¹

A new method for assessing the chemical degradation of all-rubber gloves protecting against liquid chemical substances

EMILIA IRZMAŃSKA

<https://orcid.org/0000-0001-8138-5552>

e-mail: emirz@ciop.lodz.pl

NATALIA LITWICKA

<https://orcid.org/0000-0003-0087-8393>

PAULINA KROPIDŁOWSKA

<https://orcid.org/0000-0002-0057-7737>

KLAUDIA HALICKA

<https://orcid.org/0009-0005-1346-8651>

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Łódź, Poland

Streszczenie

Badanie degradacji chemicznej rękawic ochronnych ma na celu normatywne potwierdzenie ewentualnej niekorzystnej zmiany po kontakcie z substancjami chemicznymi minimum jednej lub kilku właściwości fizykomechanicznych materiałów polimerowych stosowanych w chemoodpornych konstrukcjach rękawic ochronnych. Według normy PN-EN ISO 374-4:2020-03 materiał, w którym zaobserwowano takie zmiany, stanowi nieskuteczną barierę dla przenikających chemikaliów na poziomie molekularnym. Może to wpływać na wykonywanie bezpiecznej pracy, ponieważ pracodawca na podstawie m.in. wyników badań degradacji chemicznej rękawic ochronnych powinien określić warunki ich stosowania oraz podjąć decyzję dotyczącą ich ponownego użycia. Celem artykułu jest zaprezentowanie wyników badania degradacji chemicznej wg normy PN-EN ISO 374-4:2020-03 w wyniku działania ciekłych nieorganicznych substancji chemicznych, tj. wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 40%, wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% oraz wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 98%, na materiał rękawic ochronnych (na bazie kauczuku poliakrylonitrylo-butyłowego, chloroprenowego oraz poliakrylonitrylowego).

Słowa kluczowe: całogumowe rękawice ochronne, degradacja chemiczna, metodyka badawcza, ciekłe substancje chemiczne.

¹ Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (do 12 grudnia 2023 r. – pod nazwą: Ministerstwo Rodziny i Polityki Społecznej). Zadanie nr 1.ZS.06 pt. „Metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną w odniesieniu do polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania z uwzględnieniem wymagań normy europejskiej PN-EN ISO 374-4:2020-03”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Abstract

The study of chemical degradation of protective gloves is aimed at normatively confirming a possible adverse change of a minimum, one or more physical-mechanical properties after contact with chemicals for polymeric materials, which are used in chemically resistant protective glove constructions. According to PN-EN ISO 374-4:2020-03, a material in which the above-mentioned changes are observed constitutes an ineffective barrier to penetrating chemicals at the molecular level. This fact can affect the performance of safe work, because the employer, based on, among other things, the results of chemical degradation testing of protective gloves, should determine the conditions of their use and make a decision on their reuse. The purpose of this article is to present the results of chemical degradation testing according to PN-EN ISO 374-4:2020-03 as a result of liquid inorganic chemicals, i.e. aqueous solution of sodium hydroxide 40%, aqueous solution of hydrogen peroxide 30%, aqueous solution of sulfuric acid (VI) 98% on the material of protective gloves (based on polyacrylonitrile-butyl rubber, polyacrylonitrile rubber and chloroprene).

Keywords: all-rubber protective gloves, chemical degradation, test method, liquid chemicals.

Adres do korespondencji/Contact details: Emilia Irzmańska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, ul. Wierzbowa 48, 90-133 Łódź, e-mail: emirz@ciop.lodz.pl

WPROWADZENIE

Znormalizowane badania laboratoryjne rękawic do ochrony przed zagrożeniami chemicznymi dostarczają informacji dotyczących m.in. czasu przenikania substancji chemicznych i degradacji chemicznej materiału rękawic. Chemoodporne rękawice ochronne dopuszczone do sprzedaży są oceniane zgodnie z zasadniczymi wymaganiami rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425, z którymi są powiązane odpowiednie dokumenty normatywne dotyczące badań laboratoryjnych gotowych wyrobów (Dz. Urz. UE L 81/51 z 31.03.2016). Istnieje jednak ciągła obawa co do stopnia ich standaryzacji w przypadku odmiennych niż te laboratoryjne, rzeczywistych warunków użytkowania rękawic. *Schneider* i in. (1999) podkreślają pięć najistotniejszych ograniczeń w znormalizowanych badaniach laboratoryjnych:

- temperatura badania jest niższa niż temperatura ciała człowieka, a literatura naukowa dowodzi, że proces przenikania substancji chemicznych może się zwiększać wraz ze wzrostem temperatury, co wiąże się z większym strumieniem dyfuzji przy wyższej wartości tego parametru (*Zellers, Sulewski* 2010);
- oddziaływanie dodatkowych czynników mechanicznych powodujących przetarcie, rozdarcie lub nacisk, które podczas ekspozycji na substancje chemiczne może pogorszyć wydajność rękawic (*Irzmańska, Stefko* 2012);

- brak informacji o bezpiecznym czasie użytkowania w przypadku rękawic wielokrotnego użytku (*Irzmańska, Stefko* 2012);
- ekspozycja nie tylko na czyste rozpuszczalniki, ale także na mieszaniny różnych substancji chemicznych, np. reakcja chemiczna z innym odczynnikiem, której głównym lub ubocznym produktem jest niebezpieczna substancja chemiczna (*Zellers, Sulewski* 2010);
- niejednorodność materiału rękawic.

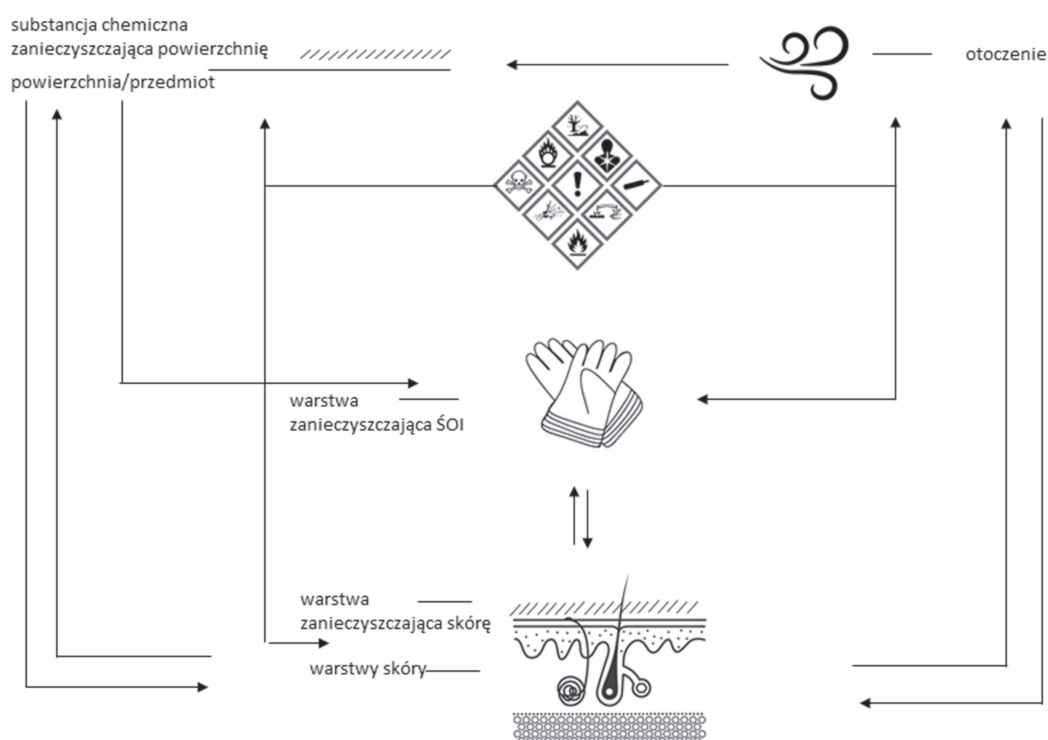
W środowisku pracy skóra jest potencjalną drogą narażenia na czynniki chemiczne, z którymi kontakt może skutkować poważnymi obrażeniami lub chorobą. Jeżeli jednak wdrożenie środków inżynierskich i administracyjnych nie będzie w stanie w wystarczającym stopniu kontrolować narażenia skóry na chemikalia, należy wtedy stosować środki ochrony indywidualnej (ŚOI), (*Bartkowiak* i in. 2021). W tym przypadku zadaniem ŚOI jest utworzenie bariery izolującej skórę pracownika od substancji chemicznych. Wybór rękawic i innej odzieży chroniącej (tj. kombinezony, fartuchy, kurtki) przed narażeniem na niebezpieczne substancje chemiczne rozpoczyna się od świadomej oceny ryzyka i właściwego podejścia do jego niwelowania. Decyzję o doborze rękawic ochronnych podejmuje się na podstawie analizy zagrożeń w miejscu pracy stwarzanych przez określone zadania, znajomości odpowiednich zasobów pomagających w wyborze oraz, w niektórych przypadkach, dodatkowych

badan rękawic i/lub konsultacji z wykwalifikowanym specjalistą ds. bezpieczeństwa i higieny pracy oraz ochrony środowiska (Schneider i in. 1999).

Narażenie na substancje chemiczne następuje zwykle poprzez wdychanie, spożycie i kontakt ze skórą, a najczęściej kombinacje tych sposobów. Dotychczas higiena pracy w głównej mierze skupiała się na ocenie narażenia dróg oddechowych, stąd istnieje niewiele metod pomiaru poziomu narażenia drogą dermalną (Irzmańska, Chęsy 2018; Schneider i in. 1999).

Substancje niebezpieczne obecne na powierzchni skóry wchłaniane są przez warstwę rogową naskórka w kierunku skóry właściwej w sposób ciągły. Substancje chemiczne oraz ich metabolity są usuwane wraz z przepływem krwi, a do zainicjowania

transportu dochodzi w wyniku gradientu stężeń pomiędzy naskórkiem a perfundowaną tkanką. Ryzyko narażenia drogą dermalną może nastąpić poprzez bezpośredni kontakt skóry z substancją niebezpieczną na skutek zanurzenia w niej części ciała lub kontaktu z zanieczyszczoną powierzchnią. Noszenie środków ochrony indywidualnej może prowadzić do zmiany stopnia kontaktu substancji niebezpiecznej ze skórą (Irzmańska, Chęsy 2018; Schneider i in. 1999). Na rycinie 1 przedstawiono zachodzące procesy, od źródła niebezpiecznej substancji chemicznej na stanowisku pracy aż do przenikania substancji chemicznej przez zewnętrzne warstwy skóry, tj. wchłaniania (Schneider i in. 1999).



Rycina 1. Konceptyjny model narażenia przez skórę na substancje chemiczne (na podst. Schneider i in. 1999)

Figure 1. Conceptual model of dermal exposure to chemical agents (based on Schneider et al. 1999)

METODY OCENY RĘKAWIC
CHEMOODPORNYCH

W Europie rękawice do ochrony przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi muszą spełniać wymagania normy europejskiej PN-EN ISO 374-1:2017-01/A1:2018-09, która ocenia rękawice ochronne pod kątem trzech parametrów, tj. odporności na przenikanie substancji chemicznych (zgodnie z normą PN-EN 16523-1:2015-05), przesiąkanie (zgodnie z normą PN-EN 374-2:2015-04) i degradację chemiczną (zgodnie z normą PN-EN 374-4:2020).

Przez pojęcie przenikania jest rozumiany proces przejścia substancji chemicznej przez materiał ochronny na poziomie molekularnym, który obejmuje trzy etapy (Smejda-Krzewicka i in. 2024):

- absorpcję substancji chemicznej podczas kontaktu z zewnętrzną powierzchnią materiału,
- dyfuzję zaabsorbowanych cząsteczek w materiale,
- desorpcję cząsteczek po wewnętrznej stronie materiału.

O stopniu ochrony, jaki zapewniają rękawice, informuje poziom skuteczności ich działania określony w normie. W przypadku zjawiska przenikania wyznacza się go na podstawie laboratoryjnie zmierzonego czasu przebicia rękawic ochronnych przez substancję chemiczną. Czas przebicia został zdefiniowany jako czas od momentu pierwszego

kontaktu substancji chemicznej z zewnętrzną stroną materiału do momentu pojawienia się tej substancji chemicznej po jego wewnętrznej stronie (Litwicka i in. 2023).

Zgodnie z powyższym w przypadku rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi wyróżniono trzy typy rękawic (tab. 1):

- rękawice wodoodporne o ograniczonej ochronie przed chemikaliami (odporne na co najmniej jedną substancję chemiczną na co najmniej pierwszym poziomie skuteczności) – typ C,
- rękawice chroniące przed chemikaliami (drugi poziom skuteczności dla co najmniej trzech substancji chemicznych) – typ B,
- rękawice chroniące przed chemikaliami (drugi poziom skuteczności dla co najmniej sześciu substancji chemicznych) – typ A.

Przesiákanie jest to proces przechodzenia substancji chemicznej przez materiały porowate, szwy, otwory lub inne niedoskonałości w materiale rękawicy ochronnej na poziomie niemolekularnym. Badanie, które pozwala na zweryfikowanie stopnia skuteczności w zakresie odporności na przesiąkanie, to badanie nieszczelności z zastosowaniem wody i powietrza (Dobór środków... 2007). W eksperymencie tym jako rezultat uzyskuje się wynik pozytywny, co oznacza, że rękawica jest szczelna, albo negatywny, który świadczy o braku szczelności.

Degradację chemiczną definiuje się m.in. jako zmiany w materiale polimerowym powodujące

Tabela 1. Podział rękawic chemoodpornych ze względu na typ oraz wymagania dotyczące znakowania (na podst. Dobór środków... 2007).
Table 1. Division of chemical-resistant gloves by type and marking requirements (based on Dobór środków ... 2007)

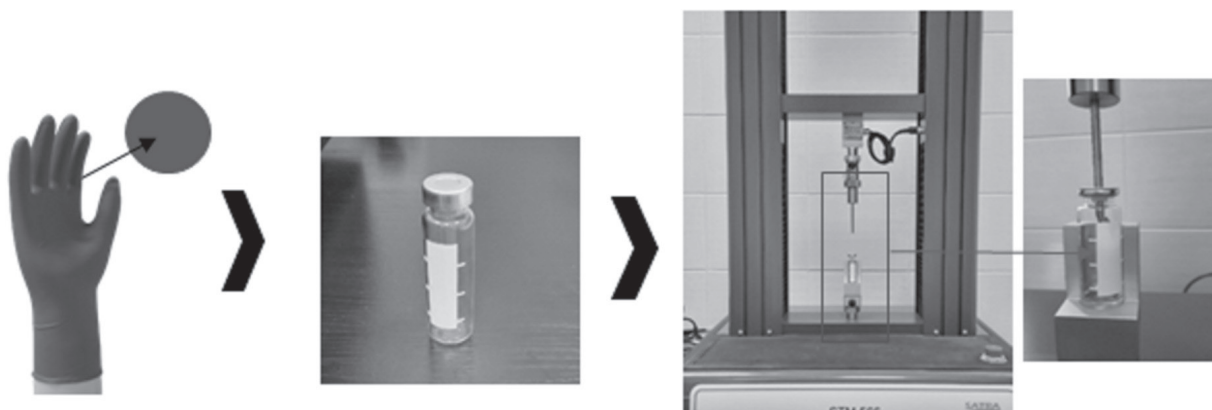
Typ rękawicy chemoodpornej	typ A	typ B	typ C
Deklarowana ochrona zgodnie z normą PN-EN ISO 374-1:2017-01	odporność na przenikanie na co najmniej 2. poziomie skuteczności wobec 6 substancji chemicznych	odporność na przenikanie na co najmniej 2. poziomie skuteczności wobec 3 substancji chemicznych	odporność na przenikanie na co najmniej 1. poziomie skuteczności wobec 1 substancji chemicznej
Znakowanie rękawic (piktogramy)	EN ISO 374-1 / Typ A 	EN ISO 374-1 / Typ B 	EN ISO 374-1 / Typ C 

niepożądane zmiany jego właściwości fizycznych oraz użytkowych. Zmiany właściwości fizycznych polimeru mogą znacząco przyczyniać się do obniżenia parametrów ochronnych w czasie ekspozycji na chemikalia (Postępy w inżynierii... 2023). Metody badawcze oceny stopnia degradacji chemicznej polimerowych materiałów rękawic ochronnych standardowo polegają na pomiarach masy lub właściwości fizykochemicznych badanego materiału przed kontaktem z substancją chemiczną i po nim. W pierwszej z ww. metod, nazywanej również metodą grawimetryczną, wykonuje się pomiary masy materiału polimerowego w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych (De-la-Torre i in. 2022). Różnica w masie oznacza, że nastąpiła reakcja chemiczna pomiędzy cząsteczkami substancji chemicznej i polimerem lub zmiana fizyczna w polimerze. Druga metoda, alternatywna do badania zmian w zachowaniu się materiałów polimerowych na skutek kontaktu z chemikaliami, jest bezkosztowa i opiera się na wyznaczaniu zmiany pola powierzchni materiału polimerowego (Pelham 2014).

Metoda wyznaczania degradacji chemicznej w wyniku działania ciekłych substancji chemicznych wg normy PN-EN ISO 374-4:2020-03 składa się z dwóch części, a badania są prowadzone w ściśle określonych warunkach klimatycznych w laboratorium ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), (ryc. 2). Zgodnie z procedurą podaną w normie w pierwszym etapie polimerowy materiał rękawicy ochronnej przez 1 h pozostaje w ciągłym kontakcie z badaną ciekłą substancją chemiczną. Zewnętrzna strona materiału polimerowego rękawicy jest poddawana ekspozycji

na kontakt ze wspomnianym medium w szczelnie zamkniętych fiolkach, co dodatkowo eliminuje ewentualne fluktuacje spowodowane wahaniami warunków klimatycznych. Próbkę uszczelniana jest septą z otworem przelotowym o średnicy 12 mm. W drugim etapie wyznaczana jest wartość siły przekłucia materiału polimerowego w układzie porównawczym dla próbki przed kontaktem z substancją chemiczną (materiał odniesienia) i po kontakcie z nią. Siła przekłucia jest mierzona przy prędkości przesuwu trzpienia wynoszącej 100 mm/min i początkowej odległości trzpienia od powierzchni próbki 100 mm. Siłę przekłucia poszczególnych pojedynczych próbek rękawic ochronnych należy wyznaczyć i zaokrąglić do setnych części niutona [N]. Dla każdej z próbek rękawicy ochronnej siłę przekłucia stanowi najwyższy zarejestrowany pik na krzywej. Badaniu poddaje się po trzy próbki pobrane z trzech różnych rękawic z danego materiału. Wyznaczana jest różnica średniej wartości siły przekłucia dla materiału przed ekspozycją i po ekspozycji na badaną substancję chemiczną. Wynik wyraża się jako zmianę odporności na przekłucie w stosunku do materiału nienarażonego na kontakt z substancją chemiczną i przedstawia w procentach.

Dodatkowo po badaniu wyznaczenia degradacji chemicznej materiału rękawic ochronnych w wyniku działania substancji chemicznej oraz po wysuszeniu próbek należy dokonać obserwacji i zapisać, czy na powierzchni materiału rękawic ochronnych nie są widoczne żadne zmiany, w tym w szczególności: skurcz, wykruszanie się, łuszczenie, spuchnięcie, twardnienie, pękanie oraz rozwarstwianie się materiału.



Rycina 2. Stanowisko do wyznaczania odporności na degradację chemiczną w ujęciu rzeczywistym
Figure 2. A bench for determining resistance to chemical degradation

MATERIAŁY RĘKAWIC OCHRONNYCH

Do najczęściej stosowanych materiałów do wytwarzania rękawic ochronnych zalicza się polichlorek winylu (PVC) oraz kauczuk naturalny (latex), poliakrylonitrylowy, akrylonitrylo-butadienowy i chloroprenowy. Kauczuk naturalny, zwany lateksem, pozyskuje się z drzewa kauczukowca brazylijskiego (*Hevea brasiliensis*). Jego główną zaletą jest wysoka elastyczność i sprężystość, co pozwala na doskonałe dopasowanie rękawic z tego surowca do dłoni użytkownika. Z tego powodu rękawice wykonane z kauczuku naturalnego sprawdzają się podczas wykonywania czynności wymagających precyzji ruchu. Materiał ten jest mniej odporny na działanie czynników chemicznych, ale stosunkowo odporny na czynniki mechaniczne (Irzmańska i in. 2014). Do grupy kauczuków sztucznych należą wulkanizaty wytworzone z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), (inaczej kauczuk nitylowy), chloroprenowego (Neopren®) oraz polichloru winylu, produkowane na drodze syntezy chemicznej odpowiednich polimerów. Zaletą kauczuków sztucznych jest wysoka odporność na substancje chemiczne (m.in. oleje mineralne, alkohole,

aminy, kwasy i zasady) oraz czynniki mechaniczne (tj. wytrzymałość na rozdzieranie, odporność na zrywanie i przekłucie), (Esmizadeh i in. 2021; Irzmańska i in. 2014). Rękawice wykonane z kauczuku syntetycznego – poliakrylonitrylowego oraz chloroprenowego są odporne na oleje, tłuszcze, rozpuszczalniki organiczne i niektóre substancje chemiczne. Są również stosunkowo trwałe i elastyczne. Natomiast rękawice akrylonitrylo-butadienowe wykazują zdecydowanie większą odporność na substancje chemiczne (Phalen, Weng 2011), w tym kwasy i zasady. Rękawice wykonane z kauczuku naturalnego mogą być podatne na działanie niektórych olejów, tłuszczów i substancji chemicznych, podobnie jak rękawice nitylowe czy neoprenowe (Postępy w inżynierii... 2023).

Rękawice ochronne wykonane z lateksu, neoprenu czy PVC nie powinny być stosowane do pracy z ketonami i aldehydami (tab. 2). W przypadku roztworów na bazie alkoholi nie zaleca się stosowania rękawic z lateksu i PVC. Rozpuszczalniki organiczne na bazie chloru sprzyjają szybkiej degradacji rękawic butylowych. Podobna reakcja jest obserwowana podczas kontaktu silnie stężonych utleniających kwasów z rękawicami

Tabela 2. Odporność chemiczna materiałów polimerowych (na podst. Dobór środków... 2007; Postępy w inżynierii... 2023)
Table 2. Chemical resistance of polymeric materials (based on: Dobór środków ... 2007; Postępy w inżynierii ... 2023)

Substancja chemiczna	Nityl	Butyl	Latex	Neopren	PVC
Alkohole					
Etanol	(P)	(BD)	(N)	(BD)	(N)
n-Butanol	(P)	(BD)	(N)	(BD)	(P)
Izopropanol	(BD)	(BD)	(N)	(BD)	(P)
Etery					
Eter dietylowy	(Ś)	(Ś)	(N)	(Ś)	(N)
Estry					
Octan etylowy	(Ś)	(Ś)	(N)	(Ś)	(N)
Octan izopropylowy	(Ś)	(Ś)	(N)	(Ś)	(N)
Octan butylu	(Ś)	(Ś)	(N)	(Ś)	(N)
Ketony					
Aceton	(N)	(BD)	(N)	(N)	(N)
Keton metyloowo-etylowy	(N)	(BD)	(N)	(N)	(N)
Keton metyloowo-izobutylowy	(N)	(BD)	(N)	(N)	(N)

Objaśnienia:
Niewłaściwa ochrona (N) – gdy czas przenikania substancji chemicznej przez materiał rękawicy wynosi poniżej 10 minut.
Średnia ochrona (Ś) – gdy czas przenikania substancji chemicznej przez materiał rękawicy wynosi powyżej 10 minut (poziom 1) oraz powyżej 30 minut (poziom 2).
Poprawna ochrona (P) – gdy czas przenikania substancji chemicznej przez materiał rękawicy wynosi powyżej 60 minut (poziom 3) oraz powyżej 120 minut (poziom 4).
Bardzo dobra ochrona (BD) – gdy czas przenikania substancji chemicznej przez materiał rękawicy wynosi powyżej 240 minut (poziom 5) oraz powyżej 480 minut (poziom 6).

neoprenowymi. Dodatkowo z omawianych materiałów najbardziej wrażliwy na zmianę temperatury jest kauczuk chloroprenowy, ponieważ w temperaturze poniżej -40°C jest obserwowalny znaczny wzrost jego sztywności, co powoduje obniżenie jego właściwości ergonomicznych. Kauczuk nitylowy jest bardzo trwałym materiałem, a jego destrukcja jest łatwo wykrywalna, ponieważ przekłucie/rozdzarcie szybko propaguje (rozchodzi się) w materiale. W przeciwieństwie do nitylu w lateksie uszkodzenia materiału są trudne do zidentyfikowania, chociaż charakteryzuje go wysoka trwałość.

MATERIAŁY I METODY

Do badań wyznaczania degradacji chemicznej w wyniku działania substancji chemicznej wytypowano trzy rodzaje rękawic ochronnych różniących się składem materiałów polimerowych (tab. 3).
Badania degradacji chemicznej wytypowanych rękawic ochronnych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 374-4:2020-03. Próbkę o średnicy 20 mm aklimatyzowano w temperaturze $23\pm2^{\circ}\text{C}$ przez 24 h. Następnie umieszczono je

w szklanych fiolkach zawierających po 2 ml wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 40%, wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% oraz wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 98%, zamkniętych przegrodami z otworem o średnicy 12 mm. Próbkę umieszczono pod kapslem i odwrócono, tak aby badana substancja chemiczna była w bezpośrednim kontakcie z zewnętrzną warstwą materiału rękawicy. Następnie określono wartości siły przebicia w układzie porównawczym: dla materiałów rękawic (R1, R2 i R3) po kontakcie z substancjami chemicznymi i przed nim. Te ostatnie służyły jako wartości odniesienia. Siłę przebicia mierzono przy prędkości przesuwu sondy wynoszącej 100 mm/min. Różnicę średniej siły przekłucia po kontakcie i przed kontaktem z substancjami chemicznymi porównano ze średnią siłą przekłucia z trzech pomiarów próbki odniesienia i wyrażono w procentach.
Badania wykonano z wykorzystaniem trzech substancji chemicznych zgodnie z normą PN-EN ISO 374-1:2017-01:

- wodorotlenek sodu o stężeniu 40% (NaOH)
- związek nieorganiczny (litera kodu K), jedna z najpowszechniej stosowanych zasad

Tabela 3. Obiekt badań: (a) rękawice z kauczuku poliakrylonitrylowego o symbolu R1; (b) rękawice z kauczuku poliakrylonitrylowo-butyloвого o symbolu R2; (c) rękawice z kauczuku chloroprenowego o symbolu R3
Table 3. Test object: (a) polyacrylonitrile rubber gloves with the symbol R1; (b) polyacrylonitrile butyl rubber gloves with the symbol R2; (c) chloroprene with the symbol R3

Symbol obiektu badań	Fotografia	Charakterystyka obiektu badań
R1		jednorazowe rękawice diagnostyczno-ochronne materiał: kauczuk poliakrylonitrylowy wyrób: medyczny kat. I oraz ochronny kat. III rodzaj: typ B grubość: 0,02 mm
R2		wielorazowe rękawice ochronne materiał: kauczuk poliakrylonitrylowo-butyłowy wyrób: ochronny kat. III rodzaj: typ A grubość: 2,60 mm
R3		wielorazowe rękawice ochronne materiał: kauczuk chloroprenowy oraz mankiety z kauczuku naturalnego (latex) wyrób: ochronny kat. III rodzaj: typ A grubość: 1,69 mm

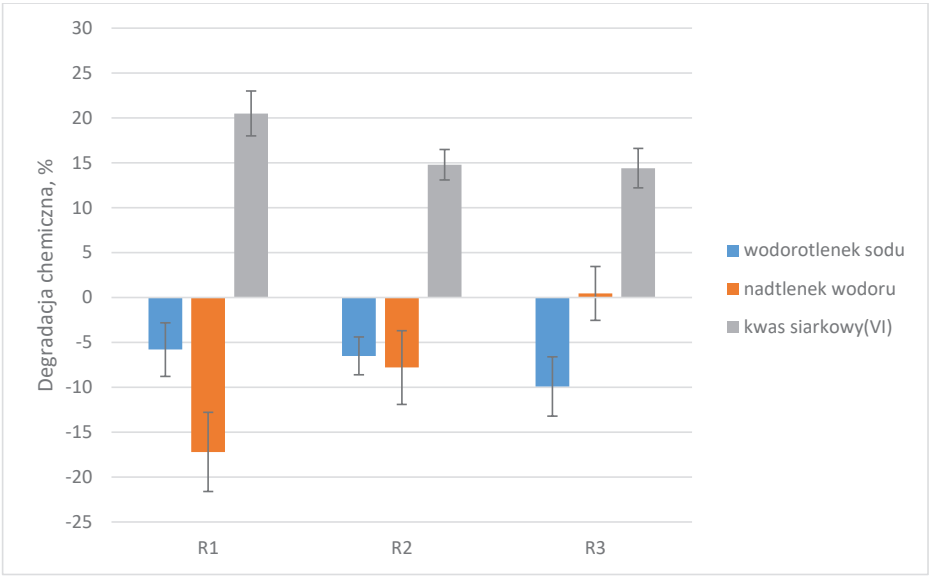
w przemyśle metalurgicznym, przemyśle chemicznym, produkcji papieru. Wykazuje działanie żrące, powodując oparzenia skóry i uszkodzenia oczu;

- nadtlenek wodoru o stężeniu 30% (H_2O_2) – silny utleniacz (litera kodu P), wykorzystywany głównie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym oraz medycznym, pełni funkcję środków do dezynfekcji oraz wybielaczy. Jest to substancja utleniająca i reaktywna;
- kwas siarkowy(VI) o stężeniu 98% (H_2SO_4) – związek nieorganiczny (litera kodu L), wykorzystywany w przemyśle chemicznym, tekstylnym, nawozów sztucznych i spożywczym. Wykazuje działanie żrące, powodując oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu i jest silnym utleniaczem.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wizualną interpretację uzyskanych wyników badania degradacji chemicznej wskutek działania substancji chemicznej, które wykonano z użyciem metody znormalizowanej zgodnie z normą PN-EN ISO 374-4:2020-03, przedstawiono na rycinie 3.

Wyniki badań wskazują, że wybrane materiały na rękawice ochronne cechuje zbliżona barierowość wobec użytych reprezentantów kwasów i zasad (wodorotlenek sodu i kwas siarkowy[VI]). Zaobserwowano również, że materiał na rękawice z kauczuku neoprenowego i lateksu (R3) jest bardziej niż dwa pozostałe badane materiały podatny na degradację po kontakcie z silnym utleniaczem, jakim jest nadtlenek wodoru. Najmniejszą ochronę przed działaniem kwasu siarkowego(VI) wykazuje kauczuk poliakrylonitrylowy (R1), materiał z rękawicy diagnostyczno-ochronnej, która jest wyrobem jednorazowego użytku. Dla pozostałych dwóch materiałów (R2 i R3) degradacja chemiczna jest niższa o 6% w stosunku do materiału R1. W wyniku działania wodnego roztworu wodorotlenku sodu nie obserwuje się pogorszenia właściwości mechanicznych w postaci siły przekłucia (wynik ujemny). Jednocześnie w ocenie organoleptycznej materiały badanych rękawic ochronnych po kontakcie z zastosowaną substancją nieorganiczną, rozpuszczalnikiem organicznym, a także silnym utleniaczem nie ulegają wykruszaniu, pęcznieniu, odbarwieniu ani twardnieniu.



Rycina 3. Wizualne przedstawienie wyników badania degradacji chemicznej rękawic ochronnych: rękawice z kauczuku poliakrylonitrylowego o symbolu R1, rękawice z kauczuku poliakrylonitrylowo- butylowego o symbolu R2, rękawice z kauczuku chloroprenowego o symbolu R3, dla trzech substancji chemicznych

Figure 3. Visual representation of the results from the chemical degradation test of polyacrylonitrile-butyl rubber R1, polyacrylonitrile rubber R2 and chloroprene R3 protective gloves for three chemicals

PODSUMOWANIE

Przedstawiona metoda badania odporności materiałów rękawic całogumowych na degradację pod wpływem substancji chemicznych może okazać się

skutecznym narzędziem wspierającym dobór chemoodpornych rękawic ochronnych dla pracowników narażonych na kontakt z niebezpiecznymi ciekłymi substancjami chemicznymi.

PIŚMIENNICTWO

Bartkowiak G., Baszczyński K., Bogdan A. i in. (2012). Use of personal protective equipment in the workplace. [W:] Handbook of human factors and ergonomics. 4th ed. [Red.] G. Salvendy. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ. 895–909.

Boeniger M.F., Klingner T.D. (2002). In-use testing and interpretation of chemical-resistant glove performance. Appl. Occup. Environ. Hyg. 17(5), 368–378.

De-la-Torre G.E., Dioses-Salinas D.C., Dobaradaran S. i in. (2022). Physical and chemical degradation of littered personal protective equipment (PPE) under simulated environmental conditions. Mar. Pollut. Bull. 178, 113587. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113587.

Dobór środków ochrony indywidualnej (2007). [Red.] K. Majchrzycka, A. Pościk. CIOP-PIB, Warszawa.

Esmizadeh E., Chang B.P., Jubinville D. i in. (2021). Stability of nitrile and vinyl latex gloves under repeated disinfection cycles. Mater. Today Sustain. 11–12, 100067. DOI: 10.1016/j.mtsust.2021.100067.

Irzmańska E., Stefko A. (2012). Właściwości ochronne rękawic a warunki ich użytkowania – badania ankietowe. Bezp. Pr. 12, 20–24.

Irzmańska E., Dyńska-Kukulska K.A., Jurczyk-Kowalska M. (2014). Characteristics of microstructural phenomena occurring on the surface of protective gloves by the action of mechanical and chemical factors. Polimery 59(2), 136–146.

Irzmańska E., Chęsy P. (2018). Selected metrological aspects of permeation cells used for testing the resistance of polymeric materials to penetration by liquid chemicals. Measurement 117, 403–409.

Litwicka N., Irzmańska E., Dzbikowska-Góraj J. i in. (2023). Rękawice do ochrony przed substancjami chemicznymi – czy zawsze bezpieczne i skuteczne? Promotor BHP 7–8, 56–63.

Pelham T. (2014). Degradation of protective glove materials exposed to commercial products: a comparative study of tensile strength and gravimetric analyses. Electronic Theses, Projects, and Dissertations. California State University, San Bernardino. 1–70.

Phalen R.N., Weng W.K. (2011). Integrity of disposable nitrile exam gloves exposed to simulated movement. J. Occup. Environ. Hyg. 8(5), 289–299.

Postępy w inżynierii i technologii chemicznej (2023). [Red.] Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. 51–61.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EWG. Dz. Urz. UE L 81 z 31.03.2016 r., s. 51.

Schneider T., Vermeulen R., Brouwer D.H. i in. (1999). Conceptual model for assessment of dermal exposure. Occup. Environ. Med. 56, 765–773.

Smejda-Krzewicka A., Irzmańska E., Mrozowski K. i in. (2024). The new elastomeric compounds made of butyl rubber filled with phyllosilicates, characterized by increased barrier properties and hydrophobicity and reduced chemical degradation. Molecules 29(6), 1306.

Zellers E.T., Sulewski R. (2010). Modeling the temperature dependence of N-methylpyrrolidone permeation through butyl- and natural-rubber gloves. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 54(9), 465–479.