

mgr inż. KRZYSZTOF ŁĘŻAK  
Centralny Instytut Ochrony Pracy  
– Państwowy Instytut Badawczy

## Właściwości odzieży chroniącej przed działaniem ciekłych substancji chemicznych w skrajnych warunkach temperaturowych

Wśród wielu grup odzieży ochronnej szczególne znaczenie, ze względu na jej zastosowanie, ma odzież izolująca od otoczenia, a w szczególności grupa odzieży chroniącej przed działaniem toksycznych i żrących ciekłych substancji chemicznych.

Konieczność stosowania odzieży z tej grupy występuje przede wszystkim w sytuacjach awaryjnych, w których warunki i zagrożenia są trudne do przewidzenia, np. bardzo wysoka lub bardzo niska temperatura otoczenia, związana z możliwością zmian warunków atmosferycznych lub specyfiką zaistniałej sytuacji awaryjnej (lokalne zmiany temperatury na skutek rozszczelnienia zbiorników ciśnieniowych). W takich przypadkach konieczne jest wyposażenie pracowników, mających bezpośredni kontakt ze szkodliwymi substancjami chemicznymi, w sprzęt ochrony całego ciała, spełniający najwyższe wymagania i charakteryzujący się dużą uniwersalnością zastosowania [1].

Z tego względu do wytwarzania tego typu odzieży wykorzystywane są materiały włókiennicze powleczone cienkimi warstwami polimerów syntetycznych o wysokiej odporności chemicznej (np. polichlorkiem winylu, kauczukiem butylowym i nitylowym). Nośnikami tych powleczeń są przede wszystkim tkaniny, ale również dzianiny i włókniny produkowane na bazie włókien syntetycznych (poliamidowych, poliestrowych), a także włókien szklanych.

Materiały te, w postaci odzieży ochronnej, tworzą barierę przed czynnikami zagrożenia i w trakcie ich stosowania są ekspozowane na działanie dużych gradientów temperatury. Cechą charakterystyczną polimerów syntetycznych jest to, że takie ich właściwości, jak: wytrzymałość mechaniczna (odporność na zgina-

nie), elastyczność (sztywność zginania) i sprężystość są wielkościami w znacznej mierze zależnymi od zmian temperatury. W funkcji zmian temperatury zmieniają się również właściwości fizykochemiczne i struktura wewnętrzna warstw polimerowych powleczeń materiałów [2,3]. W związku z tym, zmienia się odporność na penetrację i czas przebiecia ciekłych substancji chemicznych przez te materiały [4].

W Europie i w Stanach Zjednoczonych, w ostatnich dwóch dziesięcioleciach, przeprowadzono wiele badań przenikania ciekłych substancji chemicznych przez powleczone materiały włókiennicze, głównie jednak w warunkach standardowych temperatur stosowania (ok. 20 °C) [5,6]. Jak dotąd nie stwierdzono uniwersalnej zależności między temperaturą a szybkością przenikania ciekłych chemikaliów przez cienkie, elastyczne powłoki polimerowe. Co więcej, w warunkach standardowych szybkości przenikania przez powłoki z określonego rodzaju polimeru, ale wytwarzane przez różnych producentów, znacznie różnią się od siebie [7]. Dlatego czynniki wpływające na właściwości materiału (temperatura), z którego wykonano ubiory ochronne, warunkują zachowanie ich funkcji i właściwości ochronnych w określonych warunkach stosowania.

Wobec tego, podstawowego znaczenia nabiera właściwe projektowanie, dobór i użytkowanie odzieży ochronnej przeznaczonej do prac w środowisku chemicznie agresywnym, dokonany na podstawie gruntownej znajomości odporności chemicznej materiałów, określonej w odniesieniu do rzeczywistych temperaturowych warunków stosowania.

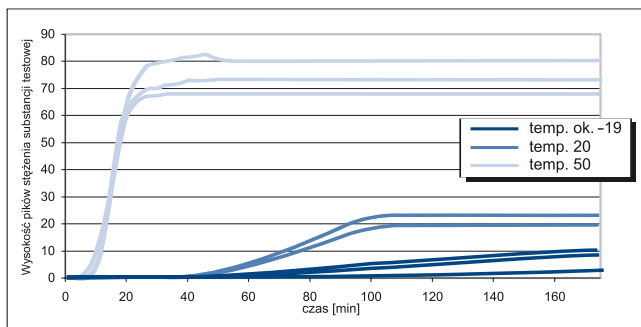
*Czy zatem stosowanie tej samej odzieży izolującej w różnych temperaturach ma istotny wpływ na jej właściwości*

*Publikacja opracowana na podstawie wyników zadań badawczych wykonanych w ramach programu wieloletniego (b. SPR-1) pn. „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy”, dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy*

*ochronne?* Próba odpowiedzi na to pytanie była podstawowym celem projektu badawczego pn. „Badanie przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały powleczone, stosowane na odzież izolującą od otoczenia w skrajnych warunkach temperaturowych” zrealizowanego w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy.

Badaniom poddano stosowane obecnie przez producentów krajowych i zagranicznych cztery typy materiałów powleczonych jednostronnie, dwustronnie, tworzące układ trzech i czterech warstw, na nośniku tkaninowym (poliamidowym, poliestrowym) lub włókninowym.

Badania prowadzono zgodnie z metodą wg normy PN-EN 369 *Odzież ochronna. Ochrona przed płynnymi chemikaliami. Metoda badań. Odporność materiałów na przenikanie cieczy* [8], stosując następujące wartości temperatury zewnętrznej:  $-18,5 \pm 1,5$  °C (cieczy organiczne),  $0,3 \pm 0,1$  °C (cieczy nieorganiczne),  $21,0 \pm 0,1$  °C i  $50 \pm 0,1$  °C. Użyto 8 cieczy testowych, w tym 5 cieczy organicznych: aceton, izobutanol, octan etylu, toluen i trójetyloamina oraz stężone roztwory kwasów: siarkowego, azotowego i wodorotlenku sodowego [9]. Do detekcji substancji organicznych wykorzystano technikę chromatografii gazowej, a do cieczy nieorganicznych pomiar pH roztworów [10].



Rys. 1. Krzywe przenikania octanu etylu w temp.  $-19^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  i  $50^{\circ}\text{C}$  przez materiał dwustronnie powleczony

Na rysunku 1. przedstawiono najbardziej charakterystyczne przebiegi krzywych przenikania octanu etylu w różnych temperaturach, przez materiał powleczony dwustronnie. Na ich podstawie można analizować kinetykę procesu przenikania w zależności od temperatury. Wspólną i zarazem najważniejszą cechą większości krzywych przenikania w temperaturach –

$18,5 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$  jest ich „łagodny wzrost” do stanu równowagi, w przeciwieństwie do „skokowego wzrostu” krzywych przenikania w temperaturze  $+50^{\circ}\text{C}$ .

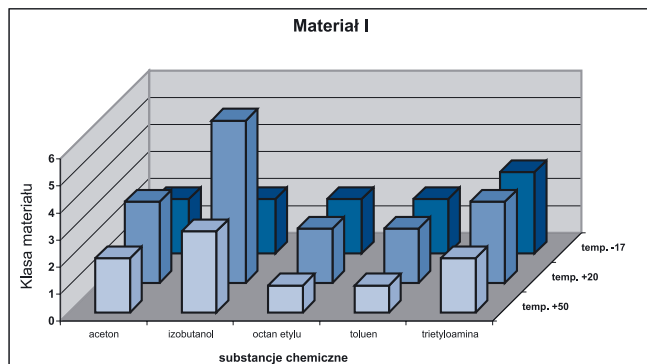
Można zatem stwierdzić, że temperatura ma istotny wpływ na zachowanie barierowości materiałów powleczonych, stosowanych jako materiał konstrukcyjny na odzież izolującą, a zwłaszcza w od-

niesieniu do procesów przenikania cieczy organicznych.

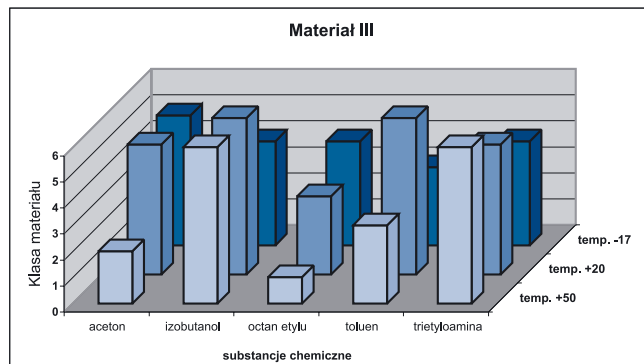
Fakt ten powinien być szczególnie uwzględniany przy doborze i podczas użytkowania odzieży izolującej.

Na rysunkach 2., 3., 4., 5. przedstawiono wykresy ilustrujące zmiany klasy odporności czterech materiałów na działanie wybranych organicznych substancji chemicznych.

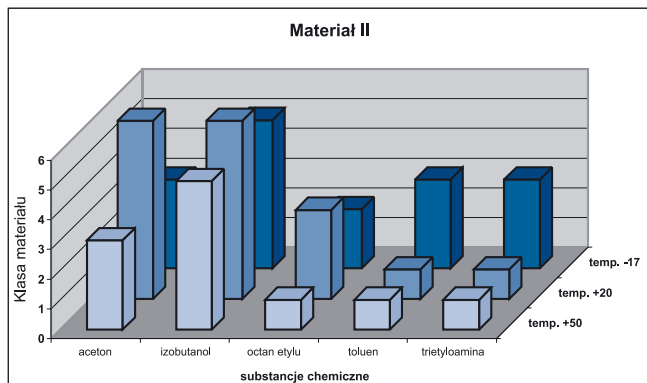
Można stwierdzić, że we wszystkich przedstawionych przypadkach, w temperaturach ujemnych ( $-18,5 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ ) następuje przenikanie cieczy, a czas przebicia jest krótszy niż 480 min. Z praktycznego punktu widzenia, w aspekcie doboru i użytkowania jest to informacja istotna dlatego, że dotyczy również materiałów, w odniesieniu do których nie stwierdzono przenikania w temperaturach dodatnich, w czasie 480 min. Trudno jest jednak określić jakąkolwiek regularność ilo-



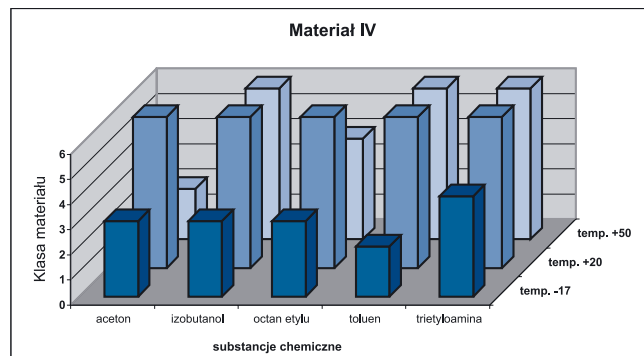
Rys. 2. Zmiana klasy odporności materiału I na działanie organicznych substancji chemicznych



Rys. 4. Zmiana klasy odporności materiału III na działanie organicznych substancji chemicznych



Rys. 3. Zmiana klasy odporności materiału II na działanie organicznych substancji chemicznych



Rys. 5. Zmiana klasy odporności materiału IV na działanie organicznych substancji chemicznych

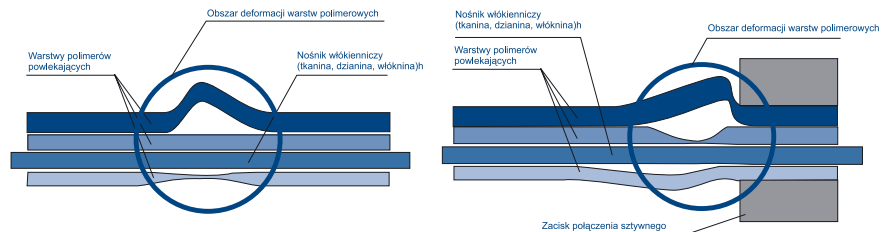
ściową w tym zakresie. Dlatego w każdym przypadku stosowania odzieży izolującej w warunkach temperatur ujemnych, należy liczyć się z możliwością obniżenia klasy odporności materiału, z której odzież jest wykonana.

Obniżenie barierowości materiałów w niskich temperaturach, w największym zakresie dotyczy materiałów powleczonych wielowarstwowych i laminatów, w których poszczególne powłoki wykonane są z różnych polimerów (materiał III i IV na rys. 4 i 5.). Materiały te w temperaturach standardowych wykazują bardzo dobre odporności na przenikanie cieczy organicznych, reprezentując w większości przypadków klasę 6.

Przyczyną spadku odporności w temperaturach ujemnych może być różna rozszerzalność termiczna poszczególnych warstw polimerów i nośnika. Połączone na całej powierzchni warstwy mogą w takich warunkach działać na siebie niszcząco i powodować mikropęknięcia oraz miejscowe rozwarstwienia. Mechanizm ten schematycznie przedstawiono na rys. 6.

Dlatego ważną przesłanką, już na etapie projektowania zarówno materiałów jak i całej odzieży, staje się dobór mieszanek polimerowych, których cienkie warstwy będą miały zbliżoną rozszerzalność termiczną w kierunku wzdłużnym. W całym ubiorze, do konstrukcji połączeń sztywnych oraz uszczelnień szwów, powinny być stosowane kleje i spoiwa zachowujące swoją elastyczność w niskich temperaturach, tak aby zapewnić sprężyste przesuwanie się łączonych elementów.

Rozpatrując zalecenia dla użytkowników odzieży izolującej, pracujących w warunkach niskich temperatur, szczególną uwagę należy zwrócić na lokalne warunki jakie mogą wystąpić w bezpośrednim otoczeniu np. akcji ratowniczych, gdzie substancja chemiczna, wyciekając, obniża miejscowo temperaturę instalacji nawet do  $-70^{\circ}\text{C}$  i temperaturę otoczenia (najczęściej w pomieszczeniach zamkniętych), dochodząc do  $-30^{\circ}\text{C}$ . W tych warunkach materiał odzieży ochronnej narażony jest na bezpośredni kontakt z instalacją i występowanie znacznych gradientów temperatury na jego powierzch-



Rys. 6. Przykłady powstawania deformacji warstw polimerowych materiałów powleczonych w temperaturach ujemnych

ni. Miejsca zmrożone są szczególnie narażone na pęknięcia. Dlatego przed przystąpieniem do zabiegów czyszczenia, odkazania itp., a następnie zdejmowania, należy przejść do strefy, gdzie temperatura jest dodatnia, tj. wyjść ze strefy skażonej i wejść do ogrzewanego pomieszczenia (w warunkach zimowych może to być ogrzewany namiot lub kontener).

Należy sądzić, że jeżeli wspomniane „ułamności” materiałów powleczonych lub laminowanych warstwami polimerów potwierdzą się w innych badaniach, to analogicznie do innych dziedzin, gdzie zachowanie właściwości fizycznych materiałów w zakresie temperatur ujemnych warunkuje bezpieczeństwo człowieka (np. stosowanie przez kierowców w zależności od pory roku opon letnich i zimowych), zapewne wprowadzane będą wersje ubiorów ochronnych do stosowania w określonym zakresie temperatur.

Biorąc pod uwagę przeprowadzone badania, w zakresie temperatur dodatnich najistotniejszy z punktu widzenia użytkownika odzieży izolującej jest fakt, że we wszystkich przypadkach (w odniesieniu do wszystkich badanych materiałów i wszystkich stosowanych cieczy testowych), w których stwierdzono przenikanie substancji testowej przez badany materiał w temperaturze  $+20^{\circ}\text{C}$ , „przebiecie materiału” w temperaturze  $+50^{\circ}\text{C}$  występowało wcześniej niż „przebiecie materiału” w temperaturze standardowej ( $+20^{\circ}\text{C}$ ).

Jeżeli zatem użytkownik ma informację na działanie jakiej substancji jest przy danych czynnościach narażony, a odzież którą dysponuje jest poniżej 6. klasy odporności na działanie tej substancji, to czas pracy w tych warunkach należy skrócić do kilku minut. W większości przypadków czas „napelnienia kombinezonu

substancją niebezpieczną” w temperaturach podwyższonych jest znacząco krótszy. Wskazują na to strome przebiegi krzywych przenikania w warunkach temperatury  $+50^{\circ}\text{C}$  (rys. 1.).

W przypadku cieczy nieorganicznych (stężone kwasy i zasady), w zakresie temperatur  $0 \div 50^{\circ}\text{C}$  nie zaobserwowano istotnego znaczącego wpływu temperatury na proces przenikania. Wyjątek stanowi działanie stężonego kwasu azotowego na materiały powlezione jednowarstwowo mieszaną kauczuku butylowego. W tym przypadku należy spodziewać się obniżenia klasy odporności materiału w temperaturach podwyższonych. Dlatego rozwiązaniem bezpieczniejszym jest stosowanie do produkcji odzieży materiałów wielowarstwowych.

Biorąc pod uwagę skutki oddziaływania stężonych kwasów na powierzchnię badanych materiałów, użytkownicy tego typu odzieży powinni zwrócić szczególną uwagę na obserwację ewentualnych obszarów degradacji warstwy powleczenia. W większości przypadków przedostawanie się mocnych kwasów przez materiał ubioru jest wynikiem fizycznego uszkodzenia w wyniku osłabienia struktury materiału, a nie przenikania.

Uszkodzenia fizyczne mogą mieć decydujące znaczenie w sytuacji, gdy użytkownik może znaleźć się w strefie niskich temperatur i miejscowego wymrażania, np. w strefie wycieku schłodzonych gazów. Miejsca o zmniejszonej elastyczności (powierzchnie, na których polimer powleczenia uległ częściowej degradacji) będą łatwo twardnieć i pękać. Z kolei wysokie temperatury powodują wzrost elastyczności, co również powoduje obniżenie fizycznej wytrzymałości materiałów.

Należy zatem uznać, że na odzież chroniącą przed stężonymi kwasami i zasadami powinny być stosowane materiały wielowarstwowe, których zewnętrzna warstwa jest odporna na degradację. Temperatura stosowania ma w tym przypadku bardziej znaczący wpływ na stan fizyczny materiału niż na proces przenikania i jego kinetykę. Dlatego użytkownicy odzieży w zakresie temperatur, w których ciecze związków nieorganicznych pozostają w fazie płynnej, zobowiązani są do przestrzegania standardowych procedur użytkowania.

\* \* \*

Zarówno w fazie projektowania jak i doboru oraz użytkowania odzieży chroniącej przed środkami chemicznymi, należy uwzględnić:

- wpływ temperatury na proces przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały

- charakterystykę krzywych przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały

- rodzaj substancji chemicznej.

W czasie stosowania odzieży izolującej w warunkach niskich temperatur, czas przenikania ciekłych substancji chemicznych może być znacznie krótszy niż w warunkach standardowych – barierowość odzieży może znacznie się obniżyć.

Obniżenie skuteczności ochrony tego typu odzieży dotyczy w największym stopniu modeli, które są wykonane z materiałów wielowarstwowych, zapewniających jednocześnie najwyższy poziom ochrony w warunkach normalnej temperatury otoczenia. Ma to praktyczne znaczenie szczególnie dla użytkowników odzieży izolującej, gdyż stosowanie odzieży charakteryzującej się najwyższą klasą odporności, paradoksalnie może okazać się najmniej bezpieczne podczas użytkowania w niskich temperaturach.

W świetle uzyskanych wyników badań oraz dostępnych danych literaturowych i wobec złożoności procesu przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały stosowane na odzież izolującą w różnych temperaturach, konieczne staje się prowadzenie badań tych materiałów (zwłaszcza przez producentów tego typu odzieży) w odniesieniu do określonych rzeczywistych warunków użyt-

kowania. Powstałe na ich podstawie charakterystyki chemiczne materiałów umożliwiłyby użytkownikom optymalny dobór odzieży, odpowiedniej do przewidywanych warunków pracy.

#### PIŚMIENNICTWO

- [1] Guzewski P., Pawłowski R., Ranecki J. *Ubrania ochrony przeciwchemicznej*, Szkoła Aspirantów PSP, Poznań 1997
- [2] Łaskiewicz B. *Termoodporne i trudno palne włókna organiczne*, WNT, Warszawa 1976
- [3] Boyer R. F. *Transitions and relaxations in Polymers*. J.Polym.Sc. P.C. 14, 1966
- [4] Perkins J.L., Hing-Jia You *Producting Temperature Effects on Chemical Protective Clothing Permeation*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 53, 77-83, 1992
- [5] Stampfer J. F., McLeod M. J., Betts M. R. *Permeation of Polychlorinated Biphenyls and Solutions of These Substances Through Selected Protective Clothing Materials*. Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 45 (9): 634-641, 1984
- [6] Berardineli P., Moyer E. S. *Methyl Isocyanerte Liquid and Vapor Permeation Through Selected Respirator Diaphragms and Chemical Protective*. Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 48 (4): 324-329, 1987
- [7] Mickelsen R.I., Hall R.C. *A Break through Time Comparison of Nitrile and Neoprene Glove Materials Produced by Different Glove Manufacturers* Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 46 (110: 941-947) 1987
- [8] PN-EN 369 *Odzież ochronna. Ochrona przed płynnymi chemikaliami. Metoda badań. Odporność materiałów na przenikanie cieczy*
- [9] EN 943 part 2 *Protective clothing use against liquid and gaseous chemicals, including liquid aerosols and solid particles. Performance requirements for „gas-tight” (typ 1) protective clothing for emergency teams (ET)*
- [10] Łęzak K., Bartkowiak G., Bogadkowska J., Błażejowski D. *Badanie przenikania ciekłych substancji chemicznych przez materiały powleczone, stosowane na odzież izolującą od otoczenia w skrajnych warunkach temperaturowych. Zadanie badawcze 03.9.12. Etap I, CIOP 1999. Etap II, CIOP 2001*