

mgr inż. RAFAŁ HRYNYK
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Sygnalizacja skuteczności rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi

Całogumowe rękawice ochronne stanowią podstawowe wyposażenie pracowników narażonych na kontakt z ciekłymi substancjami chemicznymi. Niezależnie od rodzaju materiału z którego wykonane zostały rękawice oraz skuteczności ochronnej rękawic w kontakcie z ciekłymi substancjami chemicznymi czas ich użytkowania jest ograniczony.

W artykule określono podstawowe wymagania wobec rękawic całogumowych, a w szczególności czasy przebicia chemicznego rękawic, określane w badaniach laboratoryjnych oraz odpowiadające im poziomy skuteczności. Omówiono również podstawowe problemy związane z użytkowaniem tego typu rękawic oraz zaprezentowano aktualne sposoby sygnalizacji przebicia chemicznego, z uwzględnieniem opracowanej w CIOP-PIB metody wykorzystującej mikrokapsuły zamykające barwniki wskaźnikowe.

Signalizing the effectiveness of gloves protecting against chemical compounds

Full-rubber protective gloves have become primary protective equipment for employees exposed to contact with liquid chemical substances. Irrespectively of the material used to produce the gloves and their effectiveness in relation to contact with liquid chemical substances, time of their use is limited. This article presents data on the requirements for full-rubber gloves, especially regarding chemical perforation time stamps of gloves defined in laboratory tests as well as their levels of effectiveness. This article also discusses basic problems connected with using this kind of gloves; it presents methods of signalizing chemical perforation, using a test method with microcapsules containing dye indicators, which was developed in CIOP-PIB.



Fot. Core Pics/Bigstockphoto

Wstęp

Ochrona rąk przed czynnikami chemicznymi ma związek przede wszystkim z zagrożeniami wynikającymi z potencjalnego kontaktu z niebezpiecznymi substancjami ciekłymi występującymi w środowisku pracy. Jeżeli ocena ryzyka przeprowadzona na stanowisku pracy potwierdza możliwość takiego kontaktu i nie istnieją organizacyjne (w tym – techniczne) sposoby pozwalające na wyeliminowanie zagrożeń, niezbędne jest zapewnienie odpowiednio dobranych ochron indywidualnych rąk.

Występowanie wspomnianych zagrożeń na stanowiskach pracy może być również związane z koniecznością stosowania innych rodzajów środków ochrony indywidualnej, tj. odzieży ochronnej, obuwia o cechach ochronnych, ochron oczu i twarzy, jak również sprzętu ochrony układu oddechowego.

Zgodnie z Kodeksem pracy obowiązek nieodpłatnego dostarczenia środków ochrony indywidualnej, w tym rękawic ochronnych, spoczywa na pracodawcy, który jest zobowiązany do określenia rodzaju oraz intensywności zagrożeń, jak również czasu ekspozycji pracownika na szkodliwe czynniki występujące w środowisku pracy.

W niniejszym artykule opisano wymagania przepisów prawa oraz normatywów w odniesieniu do rękawic ochronnych, najczęściej napotykane problemy związane z ich użytkowaniem, a także sposoby identyfikacji uszkodzeń materiałów, z których produkowane są rękawice (badania przeprowadzone w CIOP-PIB).

Wymagania dotyczące rękawic

Znaczny postęp technologii materiałowych oraz rozpoznanie szkodliwych substancji chemicznych sprzyja powstawaniu rozwiązań konstrukcyjnych rękawic chroniących przed większością substancji chemicznych występujących w miejscach pracy. Zgodnie z rozporządzeniem ministra gospodarki z 2005 r. [1], wprowadzającym postanowienia dyrektywy europejskiej [2], dostępne na rynku europejskim środki ochrony indywidualnej, w tym rękawice ochronne, powinny oprócz właściwego oznakowania być zaopatrzone w szczegółową instrukcję użytkowania. Instrukcja ta powinna zawierać m.in. informacje na temat materiałów wykorzystanych do konstrukcji rękawic, ich przeznaczenia, skuteczności, sposobu użytkowania i konserwacji oraz ewentualnych przeciwwskazań dotyczących ich używania. Wymagania oraz metody badań dotyczące parametrów określających poziom oraz skuteczność ochrony dla rękawic przeznaczonych do użytku w kontakcie z substancjami chemicznymi opisane są w normach zharmonizowanych z przywołaną wcześniej dyrektywą, tj. PN-EN 374-1:2005 [3], PN-EN 374-3:2005 oraz PN-EN 374-3:2005/AC:2006 [4].

Najważniejszym parametrem charakteryzującym rękawice zapewniające ochronę przed zagrożeniami chemicznymi jest ich odporność na przenikanie substancji chemicznych, oceniana na podstawie badań laboratoryjnych. Poziomy skuteczności rękawic w odniesieniu do odporności

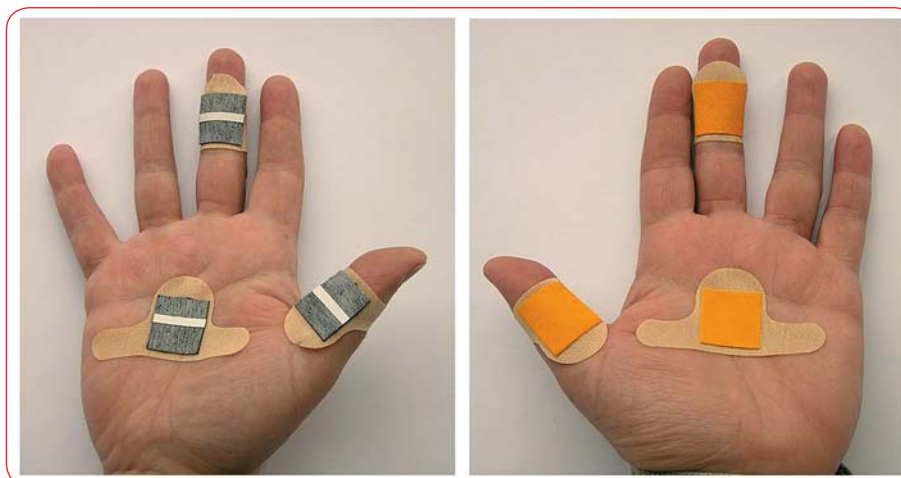
na przenikanie są określane na podstawie czasu przebicia materiału, z którego wykonano rękawice. Jest to czas, po upływie którego czynnik chemiczny zastosowany w badaniach przedostał się z wewnętrznej strony materiału rękawic (powierzchnia kontaktu z otoczeniem) na stronę wewnętrzną (powierzchnia kontaktu ze skórą użytkownika) i został zidentyfikowany w odpowiednio przygotowanym medium zbierającym. Czas przebicia przyjęty dla poszczególnych poziomów skuteczności podano w tabeli.

Zgodnie z wymaganiami rękawice ochronne odporne na przenikanie substancji chemicznych powinny charakteryzować się co najmniej drugim

Tabela. Poziomy skuteczności w zakresie odporności całogumowych rękawic ochronnych na przenikanie substancji chemicznych [3]

Table. Effectiveness levels of the resilience of full-rubber protective gloves to penetration by chemical substances [3]

Czas przebicia wyznaczony w badaniach laboratoryjnych [min]	Poziom skuteczności dotyczący odporności na przenikanie
> 10	1
> 30	2
> 60	3
> 120	4
> 240	5
> 480	6



Fot. 1. Przykład zastosowania wkładek wskaźnikowych
 Photo 1. Indicator inserts: an example

poziomem odporności na przenikanie podczas badań laboratoryjnych z użyciem trzech substancji chemicznych spośród określonych w normie, tj. metanol, aceton, octan nitylu, dichlorometan, disiarczek węgla, toluen, dietyloamina, tetrahydrofuran, octan etylu, n-heptan, wodorotlenek sodu lub kwas siarkowy. W przypadku zastosowań rękawic do ochrony przed substancjami chemicznymi spoza listy niezbędne jest również potwierdzenie odporności na przenikanie względem tych substancji.

Wymagania dotyczące rękawic odpornych na przenikanie substancji chemicznych obejmują również ocenę ich odporności na czynniki mechaniczne zgodnie z normą PN-EN 388:2006 [5], tj. ścieranie, przecięcie, rozdieranie i przekłucie. Chociaż w odniesieniu do czynników mechanicznych nie ma konieczności zapewnienia skuteczności ochron na odpowiednim poziomie, niezbędne jest ich sprawdzenie w celu dostarczenia kompletnej informacji dla użytkowników.

Problemy związane z użytkowaniem rękawic

W przypadku rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi istotny problem stanowi ocena faktycznego poziomu ich zużycia oraz określenie skuteczności zapewnianej przez nie ochrony [6]. Ocena organoleptyczna rękawic ochronnych, jako jedno z podstawowych narzędzi stosowanych do oceny użytkowanych środków ochrony indywidualnej, może być wiarygodna wyłącznie w sytuacji, gdy pojawiają się możliwe do zaobserwowania zmiany w strukturze materiału rękawic. Zdecydowana większość zmian zachodzących w materiałach przeznaczonych do ochrony przed czynnikami chemicznymi nie jest widoczna gołym okiem, dlatego na podstawie przeprowadzonej oceny organoleptycznej można mylnie stwierdzić, że rękawice utrzymują właściwości ochronne i ciągle nadają się do użytku. W takim przypadku dalsze stosowanie rękawic do ochrony przed substancjami chemicznymi może stanowić poważne zagrożenie. Nawet pozornie małe i często niezauważalne zmiany materiałowe mogą powodować istotne ograniczenie właściwości ochronnych rękawic. Zaliczyć tu można wszelkiego typu mikropęknięcia, otarcia, przebarwienia itd.

Badania potwierdzające skuteczność ochrony rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi, mimo iż są prowadzone w laboratoriach akredytowanych z uwzględnieniem wymagań określonych w szczegółowych normach przedmiotowych, nie są w stanie uwzględnić wszystkich warunków, jakie mogą wystąpić podczas rzeczywistego użytkowania rękawic ochronnych. Zaliczyć tu można m.in.: temperaturę otoczenia oraz związany z nią mikroklimat pomiędzy rękawicą a skórą użytkownika, obciążenia mechaniczne w postaci np. wielokrotnego zginania rękawicy, częstość kontaktu z jedną lub kilkoma substancjami chemicznymi o różnych stężeniach, zmienne warunki przechowywania, sposoby czyszczenia i konserwacji oraz wiele innych czynników.

Należy zwrócić uwagę, że rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi muszą być odpowiednio grube, aby mogły zapewnić skuteczną ochronę oraz spełnienie wymagań norm przedmiotowych. Pozostająca w ścisłej relacji z odpornością na substancje chemiczne grubość rękawic, jak również rodzaj materiału wykorzystanego do ich produkcji może ograniczać jeden z parametrów rękawic, jakim jest zręczność. Dodatkowo zastosowanie wkładów pod właściwe rękawice chroniące przed czynnikami chemicznymi może również ograniczać poziom zręczności rąk, co ma szczególne znaczenie podczas wykonywania m.in. prac laboratoryjnych, precyzyjnego odmierzania objętości, pipetowania, przenoszenia niewielkich naczyń chemicznych, etc.

Temperatura wewnątrz rękawic w trakcie ich użytkowania, w zależności od rodzaju i grubości zastosowanego materiału, może osiągać wartości zbliżone do temperatury skóry człowieka, tj. ok. 35 °C. Stanowi to poważną rozbieżność względem warunków określonych w normie, gdzie ustalona temperatura badań podczas wyznaczania czasu przebicia powinna wynosić 23 ± 1 °C. Opublikowane wyniki badań potwierdzają, że czas przebicia określonych substancji chemicznych w temperaturze 35 °C może być nawet trzykrotnie krótszy od czasu przebicia w warunkach znormalizowanych [7, 8].

Mając na uwadze bezpieczeństwo użytkowników tego typu rękawic prowadzone są prace związane z opracowaniem skutecznych sposobów sygnalizacji przebicia chemicznego rękawic podczas ich użytkowania.

Sposoby sygnalizacji przebicia chemicznego rękawic

Wkładki kolorymetryczne

Jedno z bardziej rozpoznanych rozwiązań umożliwiających ocenę zużycia rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi stanowią wkładki kolorymetryczne o nazwie PERMEA-TEC Sensors opracowane przez amerykańską firmę CLI Colormetric Laboratories [9]. Bazujące na wskaźnikach kolorymetrycznych rozwiązanie polega na sygnalizacji kontaktu z określoną grupą substancji chemicznych poprzez zmianę barwy samoprzylepnych wkładek. Sposób użycia polega na przyklejeniu wkładek bezpośrednio na rękę (fot. 1.), a sygnalizacja następuje po przedostaniu się substancji chemicznej przez warstwę rękawicy do znajdującej się pod nią wkładki.

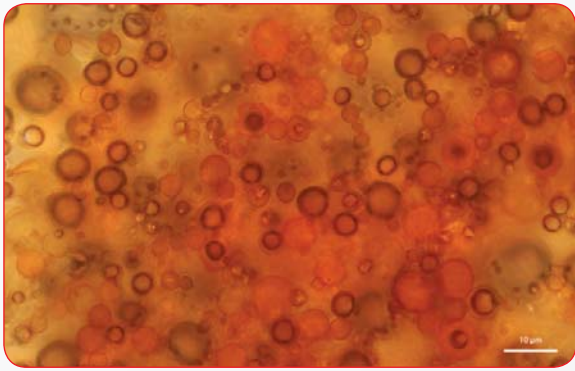
Rozwiązania w postaci wkładek obejmują indykatory przeznaczone do stosowania w kontakcie z kwasami i zasadami, aminami aromatycznymi, aminami alifatycznymi, izocyjanianami aromatycznymi, izocyjanianami alifatycznymi oraz z rozpuszczalnikami.

Podstawowym ograniczeniem tego rozwiązania jest konieczność właściwego rozmieszczenia wskaźników na dłoni. Zniszczenia rękawic, szczególnie niewidoczne mikrouszkodzenia powstające w wyniku ich eksploatacji, mogą pojawiać się na całej powierzchni rękawic, a zastosowany mechanizm nie daje w pełni skutecznej sygnalizacji na całej powierzchni rękawic. Nawet optymalizacja rozmieszczenia wskaźników poparta analizą miejsc najbardziej narażonych na potencjalne uszkodzenia nie daje pełnej skuteczności podczas sygnalizacji, a zatem nie zapewnia wystarczającej ochrony użytkowników tego typu rękawic. Istnieje ryzyko, że uszkodzenie rękawicy i przedostanie się substancji chemicznej do skóry nastąpi w miejscu, gdzie nie zastosowano wskaźnika. Jest to poważny argument podważający skuteczność opisanego rozwiązania.

Mikrokapsuły zawierające barwniki wskaźnikowe

Inną skuteczniejszą metodą jest wykorzystanie technologii mikrokapsulacji. Prace badawcze w tym zakresie prowadzono w CIOP-PIB w ramach I etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, a ich wynikiem było opracowanie prototypowych rękawic chroniących przed zagrożeniami chemicznymi, wyposażonych w system sygnalizacji przebicia chemicznego oparty na mikrokapsułach.

Opracowane rozwiązanie umożliwia użytkownikom identyfikację czasu faktycznego zużycia rękawic poprzez ich wybarwienie powstałe w wyniku uszkodzenia i przerwania ciągłości bariery ochronnej materiału, z którego zostały one wykonane. Mechanizm sygnalizacji przebicia chemicznego zastosowany w modelowych konstrukcjach rękawic ochronnych polega na uwalnianiu barwnika z mikrokapsuł polimerowych wbudowanych pomiędzy kolejne warstwy materiału rękawic całogumowych wytwarzanych tradycyjną metodą wielokrotnego maczania. Proszki mikrokapsuł zamykających barwniki wskaźnikowe mogą być napyłane pomiędzy kolejne warstwy rękawic, a następnie utrwalone w czasie procesu technologicznego lub mogą tworzyć dyspersję w mieszanke polimerowej przeznaczony do środkową warstwę całogumowych,



Fot. 2. Mikrokapsuły polimerowe zawierające barwnik wskaźnikowy
Photo 2. Polymer microcapsules with a dye indicator

wielowarstwowych rękawic ochronnych. Określona substancja chemiczna przenikając przez wielowarstwową strukturę materiału rękawic (w wyniku ich uszkodzenia) dociera do warstwy zawierającej mikrokapsuły, powodując ich degradację. Uwolniony w ten sposób barwnik zostaje uwodniony i powoduje wybarwienie rękawic. Powstała zmiana sygnalizuje uszkodzenie struktury rękawic i koniec okresu ich użytkowania, zanim substancja chemiczna znajdzie się na wewnętrznej stronie rękawicy i dojdzie do jej kontaktu ze skórą użytkownika. Przykład zamykających barwniki wskaźnikowe mikrokapsułów przeznaczonych do wbudowania w strukturę rękawic całogumowych przedstawiono na fot. 2.

Dostosowanie procesu wytwarzania całogumowych rękawic ochronnych z wykorzystaniem różnych materiałów polimerowych, m.in. lateksu kauczuku naturalnego i kauczuku butadienowo-poliakrylonitrylowego stanowiło jeden z etapów realizowanego projektu badawczego i uwzględnił dobór koloru podłoża (tj. materiału rękawic) pod względem zapewnienia intensywnego wybarwienia w wyniku kontaktu uwolnionego barwnika z substancją chemiczną. Przeprowadzone badania potwierdziły, że ze względu na stabilność mikrokapsułów w procesie wulkanizacji można je wykorzystać do wszystkich rodzajów materiałów całogumowych, z których wytwarzane są rękawice zapewniające ochronę przed zagrożeniami chemicznymi.

Do opracowania całogumowych rękawic ochronnych wykorzystano metodę wielokrotnego maczania, która jest powszechnie stosowana do wytwarzania tego typu rękawic [10]. Z kolei mikrokapsuły zamykające barwniki wskaźnikowe wykonano z wykorzystaniem metody suszenia rozpryskowego [11]. Uniwersalność opracowanej metody sygnalizacji przebiccia chemicznego polega na możliwości nanoszeniu pomiędzy kolejne warstwy rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi mikrokapsułów zawierających różne barwniki, selektywnie wrażliwe na określone grupy ciekłych substancji chemicznych. Opracowane mikrokapsuły wraz z zamkniętymi barwnikami dają możliwość ich równomiernego rozmieszczenia na całej powierzchni rękawic.

Przykład sygnalizacji przebiccia chemicznego prototypowych rękawic podczas ich użytkowania przedstawiono na fot. 3.

Wbudowanie mikrokapsułów pomiędzy kolejne warstwy rękawic, oprócz potwierdzenia intensywności wybarwień w kontakcie z ciekłymi substancjami chemicznymi wymagało przeprowadzenia kompleksowych badań potwierdzających parametry

ochronne zmodyfikowanych rękawic całogumowych. W tym celu modele rękawic ochronnych poddano badaniom sprawdzającym odporność na przenikanie substancji chemicznych oraz czynniki mechaniczne zgodnie z opisanymi powyżej wymaganiem norm przedmiotowych. Wyniki badań odporności na przenikanie potwierdziły ten sam poziom właściwości ochronnych rękawic całogumowych w obu wariantach, tj. przed i po wbudowaniu mikrokapsułów. W przypadku odporności na czynniki mechaniczne uzyskano ten sam poziom skuteczności ochron w odniesieniu do odporności na ścieranie oraz odporności na przekłucie odnotowując nieznacznie wyższe wartości dla rękawic z wbudowanymi mikrokapsułami zapewniającymi sygnalizację przebiccia chemicznego [12].

Podsumowanie

Całogumowe rękawice ochronne stanowią podstawowy element ochrony rąk pracowników wykonujących czynności zawodowe związane z zagrożeniami wynikającymi z bezpośredniego kontaktu z substancjami chemicznymi. W związku z powyższym powinny spełniać wymagania określone w dyrektywie dotyczącej środków ochrony indywidualnej [2], jak również zharmonizowanych z nią norm przedmiotowych [3, 4]. Przedstawione w artykule czasy przebiccia chemicznego dla rękawic (tabela) określone w badaniach laboratoryjnych, jak również odpowiadające im poziomy skuteczności pozwalają na właściwy dobór rękawic przeznaczonych do zapewnienia ochrony przed konkretnymi substancjami chemicznymi.

Niezależnie od materiału z jakiego wykonano zostały całogumowe rękawice ochronne ich właściwości ochronne mogą ulegać obniżeniu w trakcie użytkowania. Jest to związane z oddziaływaniem na materiał rękawic czynników zewnętrznych, zarówno chemicznych, jak również mechanicznych i termicznych. Ustalenie końca czasu użytkowania rękawic całogumowych, w szczególności dla wyrobów wielorazowego zastosowania, stanowi kluczowe zagadnienie związane z bezpieczeństwem użytkowników oraz z kosztami ponoszonymi ze względu na potrzebę wymiany rękawic.

Aktualnie dostępne rozwiązania pozwalające na sygnalizację przebiccia chemicznego rękawic całogumowych wykazują liczne braki i nie zapewniają wystarczająco skutecznej odpowiedzi. Przedstawione w artykule rozwiązanie polegające na wykorzystaniu mikrokapsułów z barwnikami wskaźnikowymi wbudowanymi w wielowarstwową strukturę rękawic



Fot. 3. Efekt uszkodzenia rękawic w kontakcie z zasadą: (A) – wybarwienie w kolorze niebieskim oraz kwasem (B) – wybarwienie w kolorze purpurowym

Photo 3. Damage of gloves resulting from contact with an alkali: (A) – blue dyeing and with an acid (B) – crimson dyeing

wic całogumowych stanowi skuteczne narzędzie pozwalające na identyfikację powstałych uszkodzeń i precyzyjne określenie końca okresu użytkowania całogumowych rękawic ochronnych przeznaczonych do pracy z substancjami chemicznymi.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej (DzU nr 259, poz. 2173)
- [2] Dyrektywa 89/686/EWG dotycząca środków ochrony indywidualnej
- [3] PN-EN 374-1:2005 Rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i mikroorganizmami – Część 1: Terminologia i wymagania
- [4] PN-EN 374-3:2005 oraz PN-EN 374-3:2005/AC: 2006 Rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i mikroorganizmami – Część 3: Wyznaczanie odporności na przenikanie substancji chemicznych
- [5] PN-EN 388:2006 Rękawice chroniące przed zagrożeniami mechanicznymi
- [6] T. D. Klinger, M. F. Boeniger *A critique of assumptions about selecting chemical-resistant gloves: a case for workplace evaluation of glove efficacy*, "Applied Occupational and Environmental Hygiene", 2002, 17 (5), 360-367
- [7] E. Vo, S. P. Berardinelli, R. C. Hall, A. N. El A *quantitative study of aromatic amine permeation through protective gloves using amine adsorptive pads*, "American Industrial Hygiene Association Journal" 2000, 61 (6): 837-841
- [8] J. T. Purdham, B. J. Menard, P. R. Bozek, A. M. Sass-Kortsak *MCPA Permeation Through Protective Gloves*, "Applied Occupational and Environmental Hygiene", 2001, 16 (10): 961-966
- [9] T. D. Klinger *Device and method for detecting chemical breakthrough of protective clothing*, Patent USA nr 5976881, 2.11.1999
- [10] J. L. Hull *Protective glove and method of manufacturing the same*, Patent USA nr 20110145967, 23.06.2011
- [11] A. S. Mujumdar *Handbook of industrial drying*, CRC Press 2007, ISBN 1574446681
- [12] R. Hrynyk *Sprawozdanie z trzeciego etapu projektu pt. Modelowanie systemów sygnalizacji przebiccia chemicznego z wykorzystaniem technik mikrokapsulacji zrealizowanego w ramach I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, 2010*

Publikacja opracowana na podstawie wyników I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2008-2010 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyszego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.