

中國醫藥學院

碩士論文

編號:IEH-1001

有機溶劑防護手套之浸透模式研究

The Modeling of Permeability for Organic
Solvents through Protective Gloves

所 別：環境醫學研究所

指導教授：趙克平

學生：陳淑宜

學 號：8765001

中華民國八十九年六月

摘要

根據美國 NIOSH 最新統計資料，職業病中約有四成是因化學物質危害皮膚，或透過皮膚造成系統性的傷害；因此，防護手套乃成為保護勞工個人安全的最後一道防線。目前對於職業衛生用之有機溶劑防護手套，一般以其破出時間及穩定浸透速率作為評估手套防護效果之參考依據。然而有機溶劑對於防護手套之穩定浸透速率將因手套厚度、材質及化學物質濃度等條件而異，因此則限制浸透測試資料之應用性。

本研究利用實驗測試苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯在不同厚度之 nitrile 聚合物手套中的穩定浸透速率，並以 Fick's Law 及質傳理論探討其浸透達到穩定狀態時之擴散係數。根據理論此擴散係數對於同一材質及相同有機溶劑將為常數，且不因有機溶劑濃度及手套厚度而變化；因此可廣泛用以評估聚合物對有機溶劑之防護效果。浸透試驗使用 ASTM F739 測試腔，以氮氣作為開放式迴路之採集介質，並取樣後直接注入氣相層析儀(GC/FID)分析有機溶劑浸透濃度。

本研究針對四種厚度(0.21 mm~0.87 mm)之 nitrile 手套，發現苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯之穩定浸透速率分別為 258.5~2774、181.3~488、14.8~37.1 及 9.9~35.9 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)；結果顯示穩定浸透速率與手套之厚度及有機溶劑之分子量成反比。經由本研究建立之質傳模式分析浸透實驗數據，得到苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯在 nitrile 手套薄膜之擴散係數($10^{-6}\text{cm}^2/\text{min}$)分別為 0.735 ± 0.242 、 0.257 ± 0.088 、 0.021 ± 0.007 與 0.020 ± 0.005 ，其與文獻相關研究結果極為接近。而且本研究之擴散係數模式僅利用浸透達到穩定狀態之實驗數據，其較不易受到分析儀器之靈敏性對遲滯時間所造成之影響，而可簡捷地得到有機溶劑在聚合物之擴散係數。

同時經由複回歸分析建立擴散係數之相關式，其中包括有機溶劑之分子量、黏滯係數及亨利常數，其可以適當地推估文獻資料中有機溶劑在聚合物中之擴散係數。

Abstract

Workers involved in the production, use, and transportation of liquid chemicals may be exposed to numerous organic solvents capable of causing harm upon contact with the human body. The effects of these chemicals can range from acute trauma such as skin irritation and burn, to chronic degenerative disease such cancer. Therefore, gloves are the final lines of protection as organic solvents are handled, spilled, or splashed. The most significant factor for protective effects is permeation. The criterion of permeability for organic solvents through protective gloves will be the breakthrough time and steady-state permeation rates.

The objective of this study was to experimentally investigate the permeation of nitrile gloves to protect against benzene, toluene, styrene and ethyl benzene. A model based on the Fick's Law and mass transfer theory was presented for estimating the diffusion coefficients of organic solvents in polymers. Experimental data were conducted to develop and assess the performance of the model. The ASTM F739 test cell was utilized for permeation experiments and nitrogen was the collection medium flowed through the open-loop system. The concentrations of organic solvents in the collection medium were analyzed by GC/FID.

For nitrile gloves with 0.21~0.87 mm four different thickness, the steady state permeation rates of benzene, toluene, styrene, and ethyl benzene were 258.5~2774, 181.3~488, 14.8~37.1, and 9.9~35.9 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$), respectively. As expected, the steady state permeation rates were inversely proportion to the thickness of gloves and the molecular weights of organic solvents. The diffusion coefficients of benzene, toluene, styrene and ethyl benzene in nitrile estimated by the modeling were 0.735 ± 0.242 , 0.257 ± 0.088 , 0.021 ± 0.007 , and 0.020 ± 0.005

(10^{-6} cm²/min), respectively. As compared with the other models, the model presented in this study could conveniently and accurately estimate the diffusion coefficients of organic solvent in polymers.

Further, a correlation of diffusion coefficients was developed using the properties of organic solvents. The diffusion coefficients were found to correlate well with the molecular weight, viscosity and Henry's law constant of organic solvents. In addition, the correlation was able to appropriately predicate the diffusion coefficients obtained from the published data.

目 錄

目次	頁次
摘要.....	I
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言	
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻探討	
2.1 有機溶劑防護手套之浸透性測試方法.....	4
2.2 穩定浸透速率.....	8
2.3 化學物質於聚合物中之擴散係數.....	10
2.4 擴散係數與物化性質之相關性.....	16
第三章 實驗方法與材料	
3.1 浸透測試實驗模型.....	20
3.2 實驗步驟.....	22
3.3 實驗材料.....	23
3.4 有機溶劑浸透高分子聚合物之質傳模式.....	26
第四章 結果與討論	
4.1 實驗之穩定浸透速率.....	28
4.2 有機溶劑於聚合物中之擴散係數.....	33

4.3 擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性	35
第五章 結論與建議	
5.1 結論.....	41
5.2 未來研究方向	42
參考文獻	43
附錄一 美國 ASTM F739 防護衣物浸透測試方法	
附錄二 有機溶劑檢量線	
附錄三 有機溶劑之浸透濃度	

表 目 錄

表次	頁次
表 2.1	有機溶劑在聚合物中之擴散係數..... 18
表 2.2	文獻之擴散係數相關式 19
表 3.1	有機溶劑分析之方法偵測極限 24
表 3.2	實驗之有機溶劑物化性質 24
表 3.3	實驗分析之 Nitrile 手套..... 25
表 4.1	有機溶劑浸透 Nitrile 手套(25) 32
表 4.2	質傳模式之擴散係數 37
表 4.3	擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性 38
表 4.4	Vaddat (1991)研究之擴散係數..... 39

圖 目 錄

圖次	頁次
圖 2.1	ASTM F-739 浸透測試腔..... 6
圖 2.2	化學物質浸透聚合物之模式 7
圖 2.3	有機溶劑浸透手套之質傳機制 15
圖 2.4	有機溶劑累積浸透曲線 15
圖 3.1	開放式迴路浸透實驗流程 21
圖 4.1	苯浸透 Nitrile 手套之浸透速率 30
圖 4.2	甲苯浸透 Nitrile 手套之浸透速率 30
圖 4.3	苯乙烯浸透 Nitrile 手套之浸透速率 31
圖 4.4	乙基苯浸透 Nitrile 手套之浸透速率 31
圖 4.5	擴散係數實驗值(Vahdat, 1991)與預測模式之比較(一) 40
圖 4.6	擴散係數實驗值(Vahdat, 1991)與預測模式之比較(二) 40

第一章 前言

1.1 研究背景

有機溶劑一般因具有揮發性、溶解性及毒性，可經由呼吸及皮膚接觸對人體產生健康影響。在許多作業環境中，勞工雙手必須長期處理或使用有機溶劑，若其與皮膚接觸將可能溶解皮膚油脂，造成皮膚乾裂、表皮角質化，產生紅腫、脫水現象。進而感染細菌或滲入人體組織，破壞血球及骨髓，甚至有致癌的危險。根據美國 NIOSH 統計資料，職業疾病中約有四成是因化學物質危害皮膚，或透過皮膚造成系統性的傷害。我國雖尚無類似的統計資料，但國內有機溶劑使用量龐大，且產業自動化程度不如美國，勞工所面臨之危害性可能不比美國為低。因此，為避免勞工雙手因直接或長期暴露於有機溶劑而造成健康傷害，化學性防護衣物(chemical protective clothing)乃成為保護勞工個人安全的最後一道防護措施。

有機溶劑作業勞工使用之防護手套一般為氯丁橡膠(neoprene)、類橡膠(nitrile rubber)及聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)等聚合物材質；各類防護手套因材質、成份、厚度、結構及製程的差異，其防護效果也不盡然相同。在選擇安全之防護手套時，除了要考慮其材質的強度、柔軟度及化學穩定性之外，最重要的是其對有機溶劑之浸透性(permeation)需具有防護效果。我國勞工安全衛生相關法規中，雖然明文規定勞工於從事特定之有機溶劑處置作業時，應穿戴具備不浸透性的防護手套。然而，相關法規中並未對其浸透性標準有確切之要求。一般防護手套製造商亦未充分提供其安全測試結果，以作為勞工選用之參考。

目前職業衛生用防護手套之浸透性能有許多不同的測試方

法，一般均以手套與有機溶劑在持續接觸條件下，有機溶劑浸透手套而被偵測到其濃度時的破出時間(Breakthrough Time)，及發生破出現象後其浸透達到平衡時之穩定浸透速率(Steady-State Permeation Rate)作為手套防護效果的參考依據(Vahdat et al., 1987a；ASTM F739)，或是將其應用於勞工皮膚之暴露評估。國外研究報告指出，大部分材質的防護手套於 10 至 120 分鐘將會產生有機溶劑浸透之現象；但是此破出時間將會受到有機溶劑分析儀器之偵測極限影響(Schewope et al., 1988)。此外，防護手套之穩定浸透速率將因其材質之不同而異(Mikatavage et al., 1984; Menke et al., 1988; Harville et al., 1989)；且無論以 ASTM F739、AMK 或 ISO 等方法測試，所使用之化學物質濃度及手套厚度均將決定其穩定浸透速率(Sansone and Tewari, 1978; Williams, 1979; Vahdat, 1987)。因此為評估化學物質浸透手套而對使用者皮膚之暴露危害，需要先針對該手套及化學物質濃度等暴露條件作浸透試驗，以決定其穩定浸透速率；而此浩繁之測試工作將限制浸透測試資料之應用性。

物質浸透聚合物薄膜的質傳過程可以 Fick's Law 來描述，因此化學物質浸透單位面積聚合物薄膜之穩定浸透速率將決定於化學物質在手套中的擴散係數(diffusion coefficient)，及手套兩側之化學物濃度梯度；而此擴散係數對於同一材質及相同化學物質應為定值常數，不會隨手套表面化學物質濃度或手套厚度而改變。因此以擴散係數為基礎之質傳模式較具實質之應用性，將可更廣泛地評估有機溶劑對防護手套之穩定浸透速率，及雙手皮膚可能接觸到的暴露濃度，以達到保護勞工作業安全與衛生之目的。

1.2 研究目的

本研究應用質傳觀念，經由實驗及數學模式探討有機溶劑對防護手套之浸透性；主要研究目的包括：

1. 應用 Fick's Law 建立化學物質浸透手套之質傳模式；
2. 利用 ASTM F739 測試腔探討苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯對 nitrile 質料防護手套之浸透性與擴散係數；
3. 建立有機溶劑於 nitrile 聚合物中擴散係數之經驗模式 (empirical model)。

第二章 文獻探討

2.1 有機溶劑防護手套之浸透性測試方法

目前職業衛生用防護手套之浸透性能有許多不同的測試方法，其中較令人熟悉的有美國 ASTM F739 防護衣物浸透測試方法(Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases under Conditions of Continuous Contact)。此方法使用如圖 2.1 所示的標準測試腔，將手套固定於兩個腔室中間，手套外側面接觸待測之化學物質，另一側朝向左側的採集介質(collection medium)。當化學物質浸透手套至左側採集介質中，計算其浸透速率而藉以量化手套對化學物質之浸透防護能力。

浸透測試腔所使用之採集介質可為液體或氣體；其主要考慮手套使用之狀況。一般模擬手與手套之間介質為空氣時，則以氮氣、空氣和氫氣等氣體作為採集介質。無論使用何種採集介質，應避免手套材質與其產生化學變化，且採集介質可完全溶解或吸收化學物質，而不會對化學分析產生干擾。此外，ASTM F739 考慮化學物質的分析限制及採集介質特性，分別設計有開放式(open-loop)與密閉式(closed-loop)兩種測試系統(詳見附錄一)。

化學物質之浸透行為大致可分為圖 2.2 所示的五種模式(Nelson et al., 1981)；模式 A 是最典型的浸透行為模式，手套與化學物質接觸時其材質未改變，則浸透速率一開始以 S 型曲線隨著時間增加直到穩定狀態，且此時為即為最大之浸透速率。模式 B 與模式 A 類似，其與模式 A 唯一之不同點為當浸透速率達到最大時，浸透速率會再緩慢的增加或減少。這是由於化學物質在浸透過程中，導致手套材質結構改變所造成。

模式 C 為浸透過程中，手套被化學物質所溶解而造成化學物質浸透速率突然增加。在模式 D 中，雖然在最後階段浸透速率達到穩定，但此時手套發生嚴重的膨脹(swelling)現象而導致浸透速率快速降低。模式 E 為當浸透時，手套發生膨脹現象，浸透速率忽高忽低而導致浸透速率隨時間變化之曲線不平滑；目前理論尚無法合理解釋此現象。

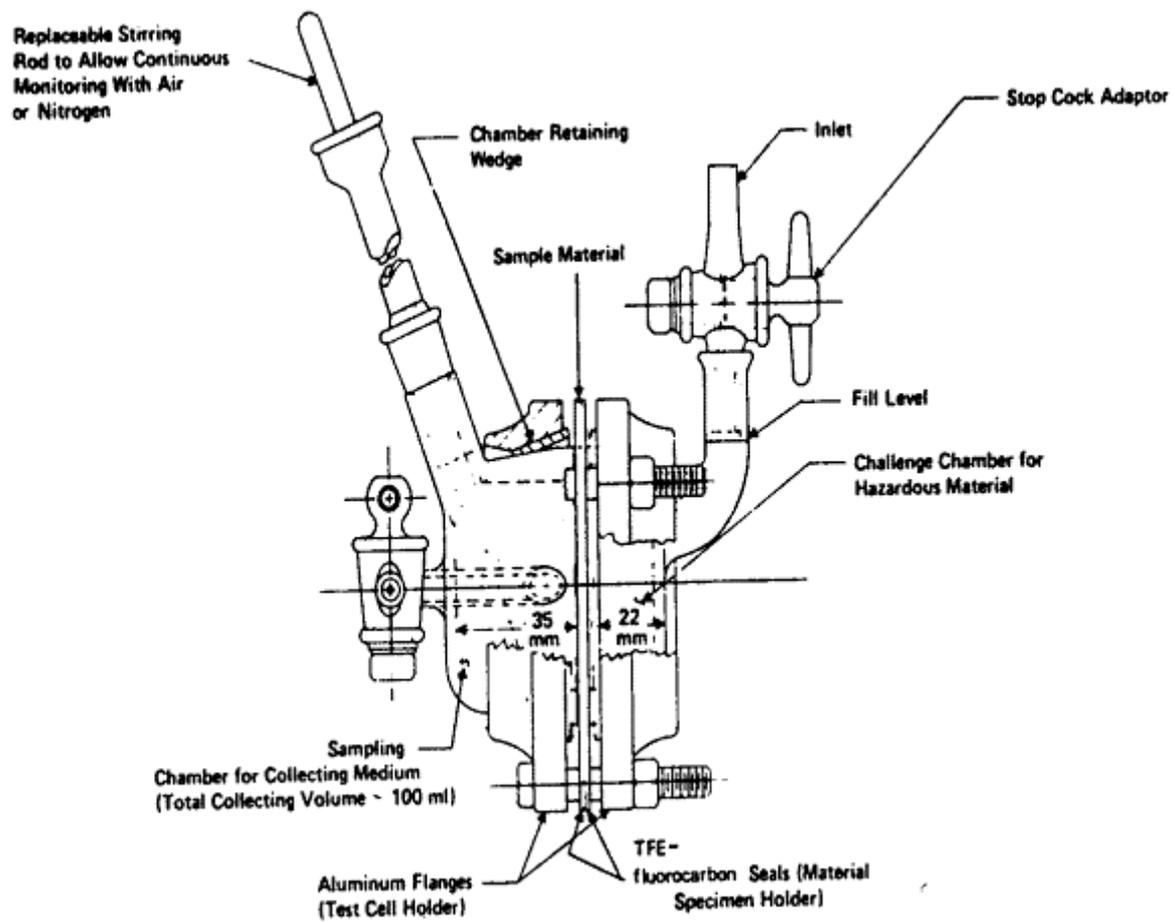


圖 2.1 ASTM F739 浸透測試腔

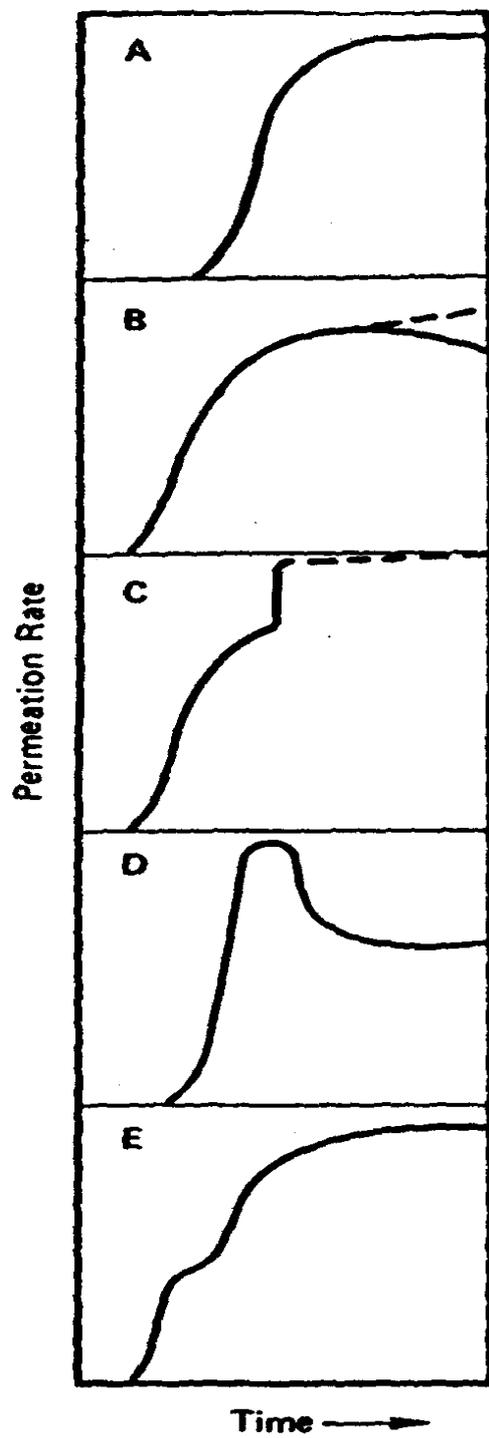


圖 2.2 化學物質浸透聚合物之模式

2.2 穩定浸透速率

若採用 ASTM F739 開放式系統進行測試，可由下式計算化學物質浸透手套單位面積之浸透速率 J ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)：

$$J = \frac{C \times F}{A} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

式中 C 為採集介質中之化學物質濃度($\mu\text{g}/\text{L}$)； F 表示流過測試腔的採集介質流量(L/min)； A 則為手套接觸到測試化學物質之面積(cm^2)。

當浸透達到穩定狀況時，浸透速率將趨於常數，此即為穩定浸透速率並可用來評估手套防禦化學物質效果之參考依據(ASTM F739, 1996)。然而，厚度、溫度及手套材質等因子將會影響浸透速率，因此則限制其應用性。Sansone 及 Tewari (1978)針對丙酮及天然橡膠作測試，結果厚度為 0.2 mm 單層、0.2 mm 雙層及 0.4 mm 單層之手套，其穩定浸透速率之大小順序分別為 0.2 mm 單層、0.2 mm 雙層及 0.4 mm 單層，由此可知穩定浸透速率與手套厚度成反比。

Nelson 等人於 1981 年以甲苯及二甲苯浸透 neoprene latex 手套，其以空氣當作採集介質，結果甲苯浸透厚度為 0.29 mm、0.46 mm 及 0.80 mm 之 neoprene latex 手套時，其浸透速率分別為 2.5、1.4 及 0.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ ；而二甲苯浸透厚度為 0.29 mm、0.46 mm 及 0.80 mm 之手套，其浸透速率分別為 3.4、0.8 及 0.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 。由結果發現針對同一溶劑及材質之手套，其厚度越厚則穩定浸透速率越小，兩者呈現反比之關係。

Dillon 及 Obasuyi (1985)實驗發現己烷在 Butyl 手套之穩定浸透速率將隨測試之溫度升高而增加；結果於 22.5 及 45 條件之下，其穩定浸透速率分別為 0.095 與 0.37 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{-sec}$ 。Vahdat (1987a)研究發現當化學物質浸透手套溫度升高時，則穩定浸透速率亦有升高之

趨勢。Vahdat 以氮氣當作採集介質，分別於 25 及 45 時，針對甲苯於 Butyl Nomex 材質手套作浸透測試，結果其穩定浸透速率分別為 96 與 166 $\text{ug}/\text{cm}^2\text{-min}$ 。此外，甲苯於 25 時在 Neoprene 及 Butyl 手套之穩定浸透速率分別為 286 與 146 $\text{ug}/\text{cm}^2\text{-min}$ ，當 45 時則分別增加至 325 和 299 $\text{ug}/\text{cm}^2\text{-min}$ ；此結果同時顯示穩定浸透速率會因手套材質不同而有所差異。

2.3 化學物質於聚合物中之擴散係數

化學物質浸透聚合物薄膜之質傳機制，如圖2.3所示可分為吸收(sorption)、擴散(diffusion)及解吸(desorption)三個質傳機制(Nelson et al., 1981 ; Silkowski et al., 1984 ; Dillon and Obasuyi, 1985 ; Victorial et al., 1987 ; Schwope et al., 1988 ; Vahdat, 1991 ; ASTM F739, 1996)。當化學物質接觸到聚合物時，其分子間的吸引力而將化學物質溶入聚合物中，起先這些被溶入的分子祇集中於聚合物與化學物質之接觸面，因為在聚合物內部的化學物質濃度梯度所致，所以可向聚合物的另一面擴散，並從另一背面解吸而完成浸透。許多研究指出擴散為整個浸透過程中的主要控制機制(Nelson et al., 1981 ; Silkowski et al., 1984 ; Dillon and Obasuyi, 1985 ; Schwope et al., 1988 ; Vahdat, 1991)，表2.1為文獻中推估化學物質浸透聚合物所建立之擴散係數模式。

Ziegel及其研究團隊(1969)經由實驗研究溶劑浸透聚合物薄膜之現象，其發現溶劑在聚合物之擴散係數D與達到一半穩定浸透速率所需之時間 $t_{1/2}$ 具有相關性，並利用回歸分析得到擴散係數之經驗公式；

$$D = \frac{L^2}{7.199 t_{1/2}} \quad \text{Eq.2.3.1}$$

Crank (1975)利用圖 2.4 所示之隔膜測試腔(diaphragm cell)，將揮發性有機物(VOCs)置於隔膜下方腔室，並分析上側密閉腔室之壓力變化，以探討 VOC 蒸氣(vapor)浸透聚合物薄膜之擴散係數 D。當 VOC 浸透聚合物時，測試腔下側之 VOC 經由擴散作用，沿著厚度方向 Z 而浸透單位面積薄膜之質傳速率(J)可用 Fick's first law 表示如下：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad \text{Eq. 2.3.2}$$

同時，Eq. 2.3.3 為聚合物薄膜中 VOC 濃度 C 在厚度方向 Z 之一維擴散微分方程式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad \text{Eq. 2.3.3}$$

根據實驗狀況所假設之邊界條件包括：

- (1) 浸透現象尚未發生前，厚度為 L 之薄膜中有機溶劑濃度為零 ($t=0, \text{all } Z, C=0$)；
- (2) 當有機溶劑蒸氣浸透薄膜時，薄膜表面有機溶劑之濃度為一定值 $C_0=H \times P_0$ ($t > 0, Z=0, C=C_0$)，其中 P_0 為下方腔室內 VOC 之蒸氣壓力， C_0 一般定義為 VOC 蒸氣在薄膜中的溶解度(solubility)，且 H 稱為 VOC 之溶解度係數(solubility coefficient)或 Henry's law 係數；同時，
- (3) 手套內另一面之有機溶劑濃度為零 ($t > 0, Z=L, C=0$)。

隔膜測試腔下方之 VOC 蒸氣擴散浸透薄膜後，上方密閉腔室中累積的質量 M 將增加，因此以上方腔室為控制體積所建立之質量平衡式為：

$$\frac{dM}{dt} = -AJ = -AD \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=L} \quad \text{Eq. 2.3.4}$$

式中 A 為隔膜測試腔中薄膜之面積。依據實驗條件，上方密閉腔室中初始 VOC 質量為零，因此經由 Eq. 2.3.3 及 2.3.4，在其邊界條件下可積分得到上方密閉腔室於浸透過程中 VOC 之質量：

$$M = \frac{AC_0}{L} \left[Dt + \frac{2L^2}{\delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\delta}{n^2} \left(1 - \text{EXP}(-Dn^2\delta^2 t/L^2) \right) \right] \quad \text{Eq. 2.3.5}$$

聚合物薄膜於長時間浸透狀況之下，因為 Eq. 2.3.5 中的指數項太小而忽略不計，因此 Eq. 2.3.5 可表示如下式：

$$M = \frac{AC_0}{L} \left[Dt - \frac{L^2}{6} \right] \quad \text{Eq.2.3.6}$$

由 Eq. 2.3.6 發現當聚合物薄膜於長時間浸透 VOC 時，測試腔上方所累積之 VOC 質量 M 與時間 t 將成線性正比關係；此時，VOC 在薄膜中之擴散亦達到穩定狀態。換言之，從浸透物進入薄膜至建立穩定擴散狀況，其間有一時間差存在；因此，利用圖 2.3 累積滲透量隨時間之變化曲線，經由其線性部分向下外插交於時間 t_1 ，此截距即 Eq. 2.3.6 中 $m=0$ 時所對應之時間。所以，將 t_1 代入 Eq. 2.3.6 且 $m=0$ ，則可得到 VOC 蒸氣於聚合物薄膜中穩定狀態之擴散係數：

$$D = \frac{L^2}{6t_1} \quad \text{Eq. 2.3.7}$$

上式中 t_1 乃一般定義之延滯時間(lag time)。

根據質傳之理論，擴散係數 D 及溶解度係數 H 對於同一聚合物應為定值常數；同時，Crank 定義其乘積 HD 為 VOC 在聚合物薄膜中的浸透性(permeability)，因此化學物質在聚合物中的浸透性將取決於其擴散性(diffusivity)及溶解性。Sansone 及 Tewari (1980) 探討苯蒸氣在天然橡膠(natural rubber)、nitrile 及 neoprene 中之浸透性，其經由浸入(immersion)試驗求得苯蒸氣在聚合物之溶解度，並利用浸透實驗數據及 Eq. 2.3.7 得到擴散係數；然而，Sansone 及 Tewari 研究發現其溶解度與擴散係數並非常數，且均隨著苯蒸氣濃度而增加，例如苯蒸氣在 nitrile 的擴散係數($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$)為 1~3.1。

雖然 Crank 所建立之模式用於推導 VOC 蒸氣在聚合物薄膜中擴散係數，但目前已廣泛應用於化學物質浸透聚合物防護手套之研

究(Zellers and Zhang, 1993)。許多研究使用 ASTM F739 浸透測試得到延滯時間，再直接利用 Eq. 2.3.7 計算其穩定擴散係數(Schwoppe et al., 1988 ; Tsai and Que Hee, 1996 ; Tsai and Que Hee, 1997 ; Lin and Que Hee, 1998a, b)。

Tsai 及 Que Hee (1996)研究甲基苯異構物(Alkylbenzene Isomers)對 nitrile 手套之浸透，利用 ASTM F739 測試腔以正己烷(hexane)當作採集介質，並維持密閉測試系統在 25 恆溫狀況。Tsai 及 Que Hee 利用 Crank 數學模式得到 isorpropylbenzene (IPB)、n-propylbenzene (NPB)、1,2,3-trimethylbenzene (123T)、1,2,4-trimethylbenzene (124T)、1,3,5-trimethylbenzene (135T)、m-ethyltoluene (MET)、o-ethyltoluene (OET) 及 p-ethyltoluene (PET) 之穩定擴散係數 ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.105、0.133、0.080、0.100、0.600、0.060、0.080 與 0.100。

Tsai 及 Que Hee (1997)使用 ASTM F739 測試腔以二甲苯異構物(Xylene Isomers)於恆溫 30 浸透 nitrile 手套，密閉式測試系統以正己烷當作採集介質。Tsai 及 Que Hee 利用 Crank 模式探討鄰-二甲苯(o-Xylene)、間-二甲苯(m-Xylene)、對-二甲苯(p-Xylene)及乙基苯(Ethyl benzene)之穩定擴散係數($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.092 ± 0.013 、 0.204 ± 0.083 、 0.168 ± 0.038 與 0.106 ± 0.009 。

Vahdat (1987a)利用 ASTM F739 浸透測試腔以開放式迴路探討化學物質浸透聚合物手套之現象；Vahdat 假設測試腔左側採集介質中化學浸透物濃度可以忽略，因此當浸透達到穩定狀態時，化學物質在手套中的擴散係數 D (cm^2/s)以 Fick's law 表示成下式：

$$D = \frac{J \times L}{S} \quad \text{Eq. 2.3.8}$$

式中 J ($\text{ug}/\text{cm}^2/\text{s}$)為經由實驗決定之穩定浸透速率， L (cm)為手套厚

度，且 S (g/cm^3) 為化學物質在手套中的溶解度。

因此以 Eq. 2.3.8 探討化學物質浸透手套之擴散係數，除了需作浸透試驗之外，另需利用浸入實驗(immersion experiment)分別決定其溶解度。Vahdat (1987a) 將手套秤重後浸泡於有機溶劑中，期間取出手套分析重量變化，經數小時後其重量未再改變，此時可求出手套浸泡前後之重量差，並將其除以手套之體積而求出溶解度 S 。

Vahdat 及其團隊利用 ASTM F739 浸透測試腔，以開放式迴路及氮氣當作採集介質，在 25 之條件下探討化學物質浸透聚合物手套之擴散係數(Vahdat, 1987b ; Vahdat and Delaney, 1989 ; Vahdat, 1991)。Vahdat (1987b) 分別測試氯甲烷(Methylene Chloride)浸透 Edmont 與 Best 兩個製造商所生產之 nitrile 手套，結果 nitrile-Edmont 及 nitrile-Best 之擴散係數分別為 $0.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 與 $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。此外，全氯乙烯(Perchloroethylene)對 nitrile-Best 手套之擴散係數為 $0.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

Vahdat 及 Delaney 於 1989 實驗得到全氯乙烯浸透 nitrile-Best。與三氯乙烷(trichloroethylene)浸透 nitrile-Edmont 之擴散係數，分別為 $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $0.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Vahdat (1991) 則測試苯、甲苯及 1,1,1-三氯乙烷浸透 nitrile 手套，結果發現擴散係數($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 分別為 0.412、0.253 及 0.221。

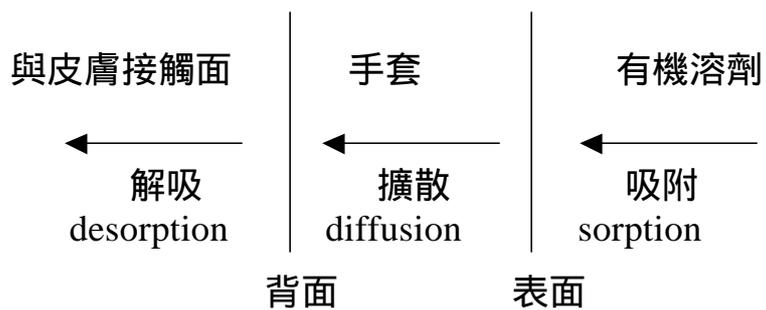


圖 2.3 有機溶劑浸透手套之質傳機制

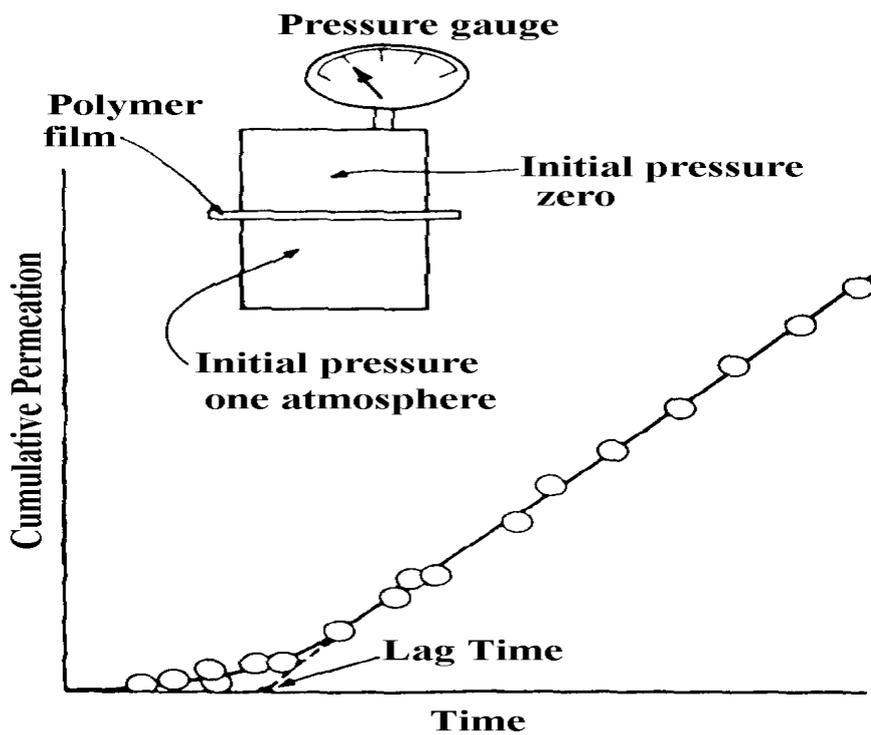


圖 2.4 有機溶劑累積浸透曲線

2.4 擴散係數與物化性質之相關性

許多研究已發現化學物質在聚合物之擴散係數，將取決於其物化性質；Southern 及 Thomas (1967)發現液體在天然橡膠手套浸透之擴散係數主要受液體黏度(viscosity)大小影響，Schwope (1987)則指出浸透擴散係數與化學物質之分子量間相關性最大。文獻中一些研究已探討化學物質浸透過程之擴散係數，與其物化性質之相關性(參見表 2.2)。

Zellers (1993)針對 Viton 手套及 40 種有機溶劑進行浸透測試，藉由浸入試驗得到化學物質在聚合物中之溶解度(S)並利用 ASTM F739 方法測得穩定浸透速率(J_{ss})，然後將溶解度及穩定浸透速率代入 Eq. 2.3.8 ($D= J_{ss} \times L/S$)求得擴散係數。Zellers 利用複回歸統計分析擴散係數與物化性質之相關性，結果顯示 Flory 交互作用參數 X 與有機溶劑之莫爾體積 V_1 之乘積 XV_1 和擴散係數有最高之相關性 ($r^2=0.901$)。

Tsai 及 Que Hee (1996)利用 ASTM F739 浸透測試腔，以密閉式迴路及正己烷當作採集介質，在 30 之條件下探討二甲苯異構物浸透聚合物手套之擴散係數，認為在 Nitrile 手套中之擴散係數(D)與黏滯係數(VIS)及辛醇(octanol)與水(water)之分配係數(Kow)有相關，其相關式為 $\ln D = -11.5VIS/\text{LogKow} + 9.20$ ($r = -0.858$, $p = 0.119$)；而且 Tsai 及 Que Hee (1996)認為擴散係數與黏滯係數及稀釋擴散性(infinite dilution diffusivity, DIF)之相關式為 $\ln D = -0.378VIS \cdot DIF + 9.46$ ($r = -0.880$, $p < 0.025$)。

Lin 及 Que Hee (1998a)利用 ASTM F739 浸透測試腔，以密閉式迴路及正己烷當作採集介質，在 25 之條件下探討馬拉松商業配方

浸透 nitrile 手套之擴散係數; Lin 及 Que Hee 認為擴散係數與分子量 (MW) 及莫爾體積 (MV) 兩者均有相關, 其相關式分別為 $D=10^{0.87} MW^{-0.17}$ ($r=-0.398$, $p=5.3 \times 10^{-4}$) 及 $D=10^{1.1} MV^{-0.26}$ ($r=-0.410$, $p=3.5 \times 10^{-4}$)。同樣, Lin 及 Que Hee (1998b) 利用 ASTM F739 浸透測試腔, 以密閉式迴路及 2-丙醇當作採集介質, 在 25 之條件下探討馬拉松商業配方浸透 butyl 手套之擴散係數, 結果顯示擴散係數與溶液之流洗強度 (Snyder elution strength, E°) 之相關式為 $D=-12E^{\circ}+6.4$ ($r=-0.342$, $p=0.041$)。

表 2.1 有機溶劑在聚合物中之擴散係數

Ziegel, 1969	$D = L^2 / (7.199t_{1/2})$	D: diffusion coefficient L: thickness of membrane $t_{1/2}$: time for the half-values of steady-state permeation rate
Crank, 1975 Que Hee, 1984	$D = L^2 / (6t_l)$	D: diffusion coefficient at large time L: thickness of the polymer film t_l : lag time
Vahdat, 1987	$D = (J \times L) / S$	D: diffusion coefficient L: thickness of polymer film J: steady-state permeation rate S: solubility of chemical in polymer

表 2.2 文獻中擴散係數之相關性研究

Parameter	Correlation	r	Reference
VIS, LogKow	$\text{LnD} = -11.5\text{VIS}/\text{LogKow} + 9.2$	-0.858 (p=0.119)	(1)
VIS, DIF	$\text{LnD} = -0.378\text{VIS} \cdot \text{DIF} + 9.46$	-0.880 (P<0.025)	(1)
MW	$D = 10^{0.87} \text{MW}^{-0.17}$	-0.398 (p=5.3×10 ⁻⁴)	(2)
MV	$D = 10^{1.1} \text{MV}^{-0.26}$	-0.10 (p=3.5×10 ⁻⁴)	(2)
E ⁰	$D = -12 E^0 + 6.4$	-0.342 (p=0.041)	(3)

(1) Shih-Wei Tsai and Shane Que Hee, 1997, J. Appl. Polym. Sci., 63:1713-1721.

(2) Yu-Wen Lin and Shane Que Hee, 1998, Appl. Occup. Environ. Hyg., 13(5):286-298.

(3) Yu-Wen Lin and Shane Que Hee, 1998, J. of Hazardous Materials., 60(5):143-158.

第三章 實驗方法與材料

3.1 浸透測試實驗模型

本研究使用美國 ASTM F739 防護衣物浸透測試腔進行浸透實驗；此測試腔(Pesce Laboratories, Kennett Square, PA, USA)由兩個直徑 51 mm 的腔室所組成(參見圖 2.1),右側放置化學物質之腔室體積為 75 mL,另一側流通採集介質的腔室體積為 100 mL。手套由兩個鐵氟龍三角板固定於兩個腔室之間,其中手套外層表面接觸化學物質,內層背面朝向採集介質。

實驗流程如圖 3.1 所示,採用 ASTM F739 之開放式路徑(open-loop),並以流量 125 mL/min 之氮氣作為採集介質(ASTM 建議 50~150 mL/min)。測試腔置於 25 ± 1 恆溫水槽中,氮氣由微量調節閥及調節式浮子流量計(Cole-Parmer, Part No. NO12-10S)控制由鋼瓶流出之流量。當氮氣通入測試腔前,先流經置於恆溫水槽中的空氣恆溫箱,使氮氣溫度維持在與測試腔相同之溫度。由測試腔流出之氮氣管路則連接 T 字型取樣接頭,再利用管線連接至活性碳空氣清淨裝置後排放至抽風櫃。

樣本於 T 字型採樣點以氣密式注射針(gas-tight syringe, Supple, Cat. No. 22271)取樣後,直接注入氣相層析儀(gas chromatograph, HP 5890A)與火焰離子偵測器(flame ionization detector)分析有機溶劑濃度。氣相層析儀之分析管柱(DB-5, J&W, Part No. 125-5032)內徑 0.53 mm,長度為 30 m;起始溫度保持 60 一分鐘後,以 8 /min 昇溫至 150 且持續一分鐘。GC 注入口及偵測器的溫度分別為 200 與 250 ,載流氣體氮氣的流速為 30 mL/min。空氣樣本之 GC 檢量線以頂空法(Headspace)配置,且檢量線 r 值均大於 0.995;並依據美國 ASTM 標準方法測定各有機溶劑之方法偵測極限(參見表 3.1)。

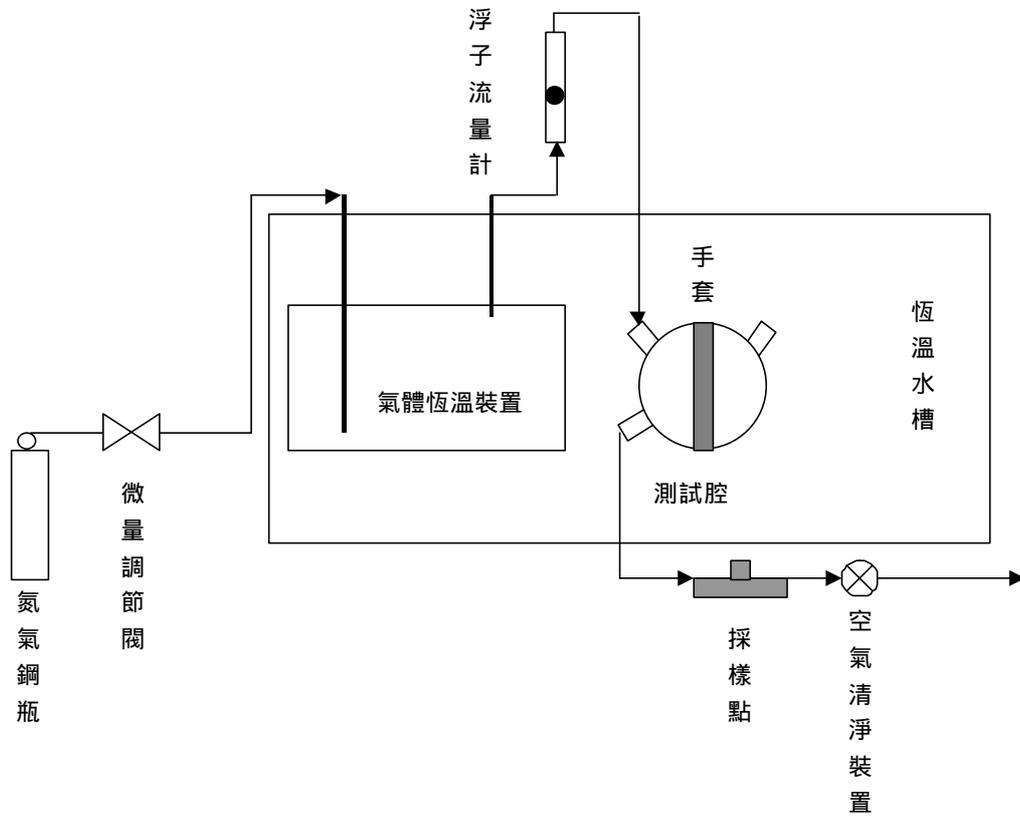


圖 3.1 開放式迴路浸透實驗流程

3.2 實驗步驟

本研究實驗流程主要參考 ASTM F739 之內容，並依據實驗模型及數學模擬之需要作修正，其步驟詳述於后；

1. 手套以去離子水洗淨擦乾，於手掌平坦部位截取試驗所需之手套後，在溫度 21 ± 5 及相對濕度 30~80% 條件下，將其恆溫恆濕 24 小時。
2. 手套經秤重後，以厚薄計(dial thickness gauges, Teclock Co., Model No. SM-112, Japan)量測其厚度(精確值 0.01 mm)。
3. 測試腔用中性洗潔劑以超音波震盪清洗後，浸泡於 5% 硝酸溶液中，並用甲醇潤濕後再風乾。
4. 手套固定於測試腔中間後，兩腔室及手套用螺絲以 12.5 磅扭力扳手組裝後，將其放置於 25 ± 1 恆溫水槽中。
5. 將 75 mL 有機溶劑倒入測試腔右側，手套表面將全部接觸到有機溶劑，並立刻將測試腔右側端倒入口密封；此過程於非常短暫之時間內迅速完成，以避免有機溶劑於空氣中揮發。
6. 此時即開始計算測試的時間，並立即於採樣點取樣 100 mL，直接注入氣相層析儀中分析有機溶劑濃度。
7. 每隔 5-10 分鐘連續採樣八小時，或持續採樣至樣本中有機溶劑濃度達到穩定狀態。
8. 各種厚度之手套及不同有機溶劑均將重複浸透試驗 3 次以上，以確立實驗方法之精密性及準確性；同時，擬定檢驗分析之 QA/QC 目標，以確保 GC 分析方法及方法偵測極限等數據之品質。

3.3 實驗材料

本實驗所使用的有機溶劑包括苯(Benzene, Merk, 101783)、甲苯(Toluene, Merk, 108325)、苯乙烯(Styrene, Fluka, 85960)及乙基苯(Ethyl benzene, Fluka, 03082), 其物化性質列於表 3.2。苯及甲苯均為分析級且純度>99%。苯乙烯及乙基苯純度分別為 99.9%與 98%, 均為 GC 級。

四種有機溶劑中苯的分子量 78.11 最小, 而乙基苯分子量 106.18 為最大。由表 3.2 可發現, 四種有機溶劑之物化性質涵蓋的範圍很大; 例如, 苯在水中溶解度約為乙基苯之 10 倍, 而乙基苯具有最大之亨利常數及黏滯係數且均為苯乙烯之 3 倍。

實驗所使用之四種沒有內襯的 nitrile 材質手套, 其分別為美國 Best (Menlo, GA)及 MAPA (Brunswick, OH)所生產(參見表 3.3)。四種手套厚度平均介於 0.21 mm 至 0.83 mm, 量測手套厚度及重量並計算其比重, 結果顯示其應可視為相同材料之產品。

表 3.1 有機溶劑分析之方法偵測極限

Solvent	Benzene	Toluene	Styrene	Ethyl benzene
LDL (ng)	0.23	0.58	1.05	1.18

LDL (Limit Detection Level)：將檢量線最低濃度 C_1 之標準品以氣相層析儀連續分析七次，計算七次儀器訊號(積分面積)之平均值 A 及標準差 SD ，則 $LDL=3SD/A \times C_1$ 。

表 3.2 實驗之有機溶劑物化性質

Solvent	Benzene	Toluene	Styrene	Ethyl benzene
Formula	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_8	C_8H_{10}
Grade	GR	GR	GC	GC
Purity(%)	99%	99%	99.9%	98%
MW	78.11	82.14	104.15	106.18
WS	1780	515	300	187
Kow	131.83	537.03	891.25	1412.54
SG	0.88	0.87	0.91	0.87
H	0.23	0.27	0.10	0.34
VIS	0.38	0.56	0.21	0.60

Properties are @ 25 and abbreviations are as follows. MW, molecular weight; WS, water solubility in mg/L (LaGregaet et al., 1994); Kow, octanol-water partition coefficient (LaGregaet et al., 1994); SG, specific gravity in Kg/L; H, Henry's constant (LaGregaet et al., 1994); VIS, viscosity in centipoises (Perry Chemical Engineers' Handbook).

表 3.3 實驗分析之 Nitrile 手套

Item	Thickness (mm)	Specific Gravity
Best, 8005XL	0.21±0.01	0.88±0.02
Best, 717-11	0.37±0.01	0.92±0.04
Best, 737-11	0.63±0.03	0.92±0.02
MAPA, A-18	0.83±0.03	0.77±0.02

The material of nitrile is copolymer of acrylonitrile and 1,3-butadiene.

Best Co., Menlo, GA, USA.

MAPA Co., Brunswick, OH, USA.

3.4 有機溶劑浸透高分子聚合物之質傳模式

有機溶劑浸透高分子聚合物薄膜可視為吸附、擴散及解吸三個質傳機制；當有機溶劑接觸到防護手套時，有機溶劑首先被手套表面所吸附，然後有機溶劑在手套中以分子型態擴散至與皮膚接觸的手套背面，最後有機溶劑再由手套背面解吸。一般因為有機溶劑對高分子聚合物表面的吸附與解吸速率較擴散作用快，所以假設緩慢的分子擴散乃成為決定其質傳過程之控制機制(controlling mechanism)。根據質傳理論，此擴散係數對於同一個材質及相同有機溶劑為定值常數，不因有機溶劑濃度或手套厚度而改變；因此以擴散係數為基礎之質傳模式較具實質之應用性。

當有機溶劑浸透高分子聚合物達到穩定狀況時，測試腔中有機溶劑經由擴散作用而浸透單位面積手套之質傳速率或穩定浸透速率 J ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$) 可用 Fick's Law 表示如下：

$$J = D \frac{(r - C)}{L} \quad \text{Eq.3.4.1}$$

式中 D 為有機溶劑在手套中的擴散係數(cm^2/min)； ρ 表示測試腔右側有機溶劑之密度(g/cm^3)； C 為測試腔左側採集介質中有機溶劑濃度(g/cm^3)； L 手套之厚度(cm)。

開放式迴路中，採集介質氮氣流入測試腔之前不含有機溶劑；因此有機溶劑由測試腔右側浸透手套，此乃造成採集介質中有機溶劑濃度增加之唯一質傳機制。若採集介質在測試腔左側內均勻混合，則以測試腔左側為控制體積(V)所建立之質量平衡式為：

$$V \left(\frac{dC}{dt} \right) = J \times A - Q \times C \quad \text{Eq.3.4.2}$$

式中 Q 為採集介質之流量($125 \text{ mL}/\text{min}$)； A 為測試腔中手套接觸

到有機溶劑之面積(18.08 cm²)。

當有機溶劑浸透手套達到穩定狀態時，dC=0；由 Eq. 3.4.2 得到 ASTM F739 標準試驗方法之穩定浸透速率計算公式：

$$J = \frac{Q \times C}{A} \quad \text{Eq.3.4.3}$$

因此，擴散係數 D 可由 Eq. 3.4.1 及 Eq. 3.4.3 推導得到下式：
利用 Eq.3.4.4 及測試實驗採樣分析之有機溶劑穩定浸透濃度 C

$$D = \frac{(Q \times C \times L)}{[A(\rho - C)]} \quad \text{Eq3.4.4}$$

可求得穩定狀況之擴散係數。

第四章 結果與討論

4.1 實驗之穩定浸透速率

圖 4.1 至圖 4.4 均為典型的浸透測試結果，利用 Eq. 2.2.1 得到之浸透速率，在開始時隨著時間緩慢增加，約經過四小時後達到穩定狀態。依據 ASTM F739 之分類，實驗所使用之有機溶劑在 nitrile 的浸透行為應屬 A 模式。同時，實驗中發現手套試驗前後，厚度之增加量低於 5 %，且比重未有顯著改變；因此手套接觸此有機溶劑應未產生材質上的化學變化。

有機溶劑對不同厚度之平均穩定浸透濃度及平均穩定浸透速率列於表 4.1，結果顯示苯浸透厚度 0.21 mm、0.36 mm、0.65 mm 及 0.83 mm 之手套，其穩定浸透速率分別為 2375.59、817.37、749.17 及 259.52 $\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$ 。Vahdat (1991) 在 25 之條件下，利用 ASTM F739 試驗苯浸透厚度 0.58 mm 之 nitrile 手套，所得到的穩定浸透速率為 800 $\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$ ，此與本研究結果頗為接近。同時，由表 4.1 發現手套厚度越厚則穩定浸透速率越低，防禦浸透之效果越佳；但是穩定浸透速率與手套厚度間並無線性之關係。

Nelson 等人(1981)利用類似圖 2.4 之隔膜腔測試厚度 0.35 mm 之 nitrile 手套，得到苯及甲苯之穩定浸透速率分別為 1.8 與 2.5 $\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$ ，其與本研究之結果相差數十倍；因此，不同之測試方法可能是造成其差異的主要原因。此外，Tsai 及 Que Hee (1996) 利用 ASTM F739 在 30 條件下，測試乙基苯浸透 0.38 mm 厚度之 nitrile 手套，其穩定浸透速率 228 $\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$ 。而本研究測試乙基苯浸透厚度 0.36 mm 之手套，得到穩定浸透速率 30.38 $\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$ ；此差異之原因為兩者測試溫度條件不同。

苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯之分子量依序為苯 78.11，甲苯 82.14，苯乙烯 104.15 及乙基苯 106.18，比較其浸透厚度 0.36 mm 手套之穩定浸透速率，其中以苯最大為 859.97 ug/cm²/min，乙基苯 30.09 ug/cm²/min 最小；結果顯示穩定浸透速率與有機溶劑之分子量成反比。Vahdat (1991)利用 ASTM F739 浸透測試腔，以開放式迴路及氮氣當作採集介質，在 25 之條件下探討苯、甲苯及 1,1,1-三氯乙烷浸透 nitrile 手套之穩定浸透速率，其結果亦有相同之趨勢。

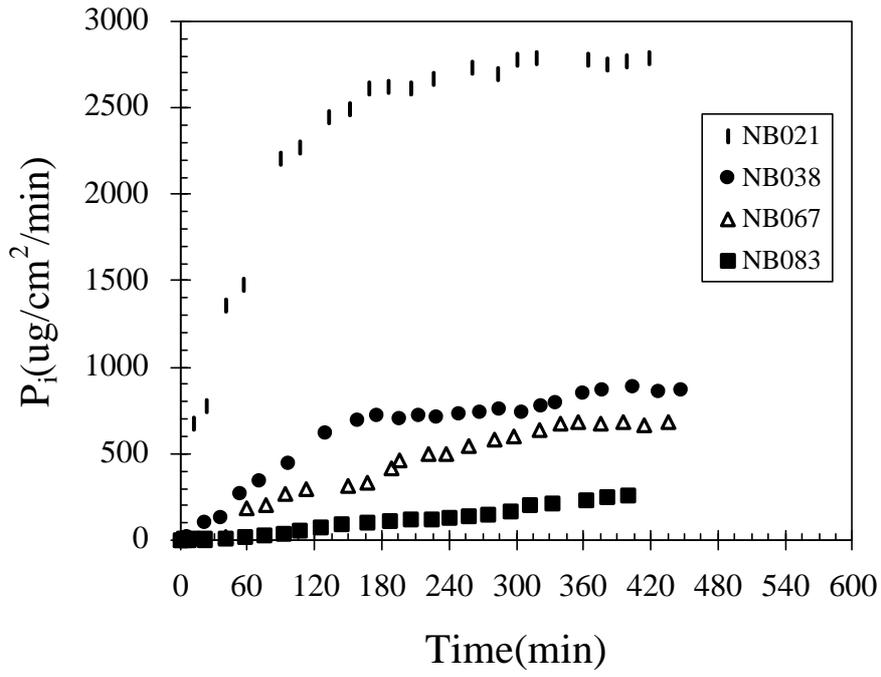


圖 4.1 苯浸透 Nitrile 手套之浸透速率

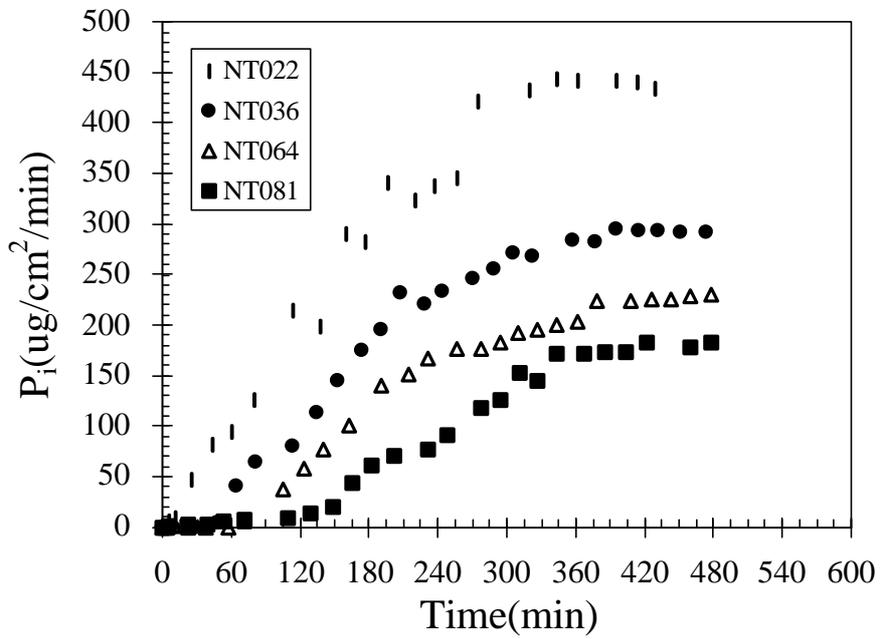


圖 4.2 甲苯浸透 Nitrile 手套之浸透速率

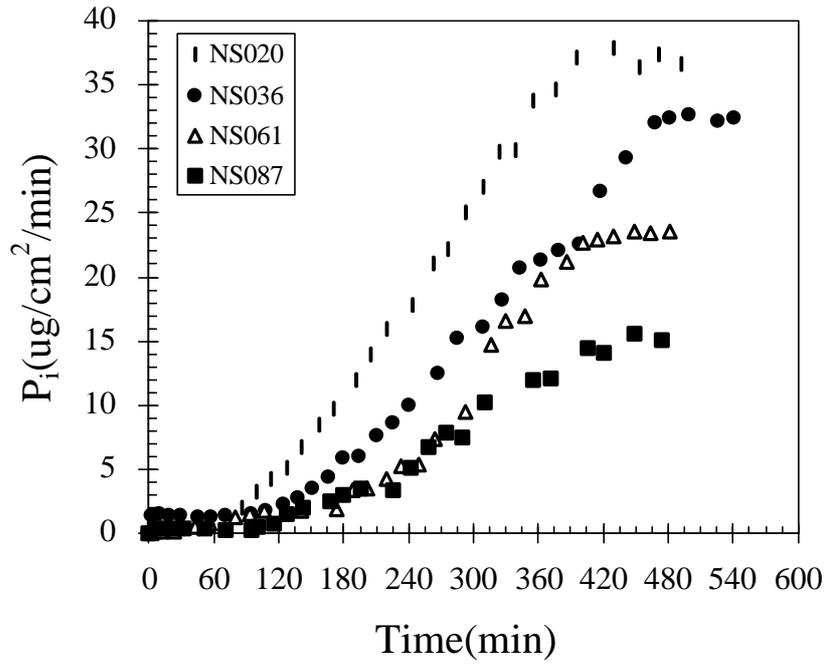


圖 4.3 苯乙烯浸透 Nitrile 手套之浸透速率

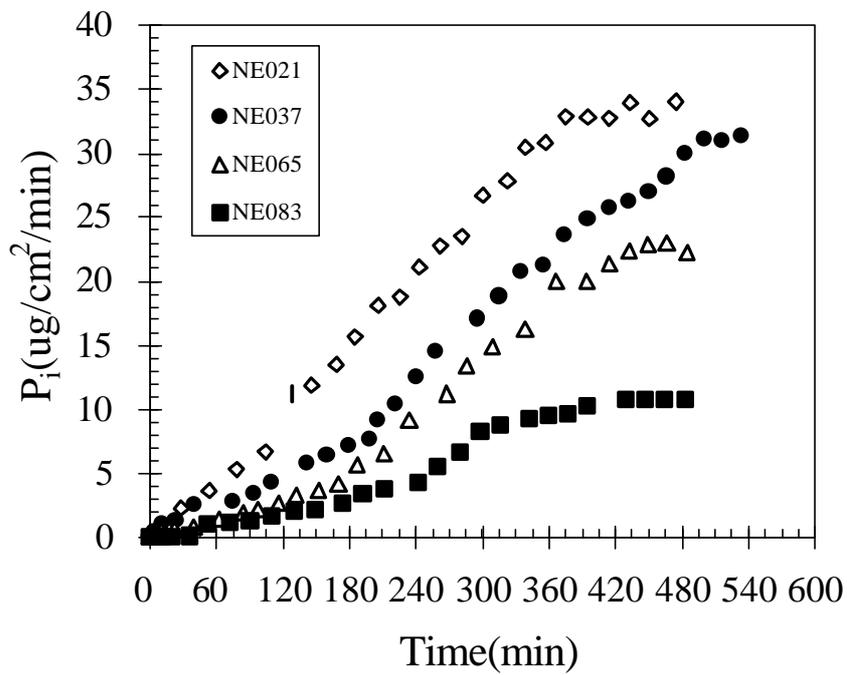


圖 4.4 乙基苯浸透 Nitrile 手套之浸透速率

表 4.1 有機溶劑浸透 Nitrile 手套(25)

有機溶劑	厚度 (mm)	平均穩定浸透速率 (ug/cm ² /min)	平均穩定浸透濃度 (ug/L)	厚度增加量 (%)
Benzene	0.21	2375.59	343727.43	4.69
	0.36	817.37	118265.32	3.58
	0.65	749.17	108398.47	2.13
	0.82	259.52	37551.24	1.96
Toluene	0.21	488.62	64911.57	3.17
	0.36	274.11	39661.45	1.41
	0.63	226.31	32744.84	1.20
	0.81	184.70	26723.95	1.23
Styrene	0.21	33.23	4807.15	3.33
	0.36	32.52	4705.22	1.80
	0.65	23.17	3177.50	1.21
	0.87	15.58	2290.16	1.15
Ethyl benzene	0.21	34.63	4677.58	4.37
	0.36	30.38	4395.43	1.94
	0.65	21.52	3114.22	1.51
	0.81	10.75	1555.72	1.61

4.2 有機溶劑於聚合物中之擴散係數

利用穩定狀態之浸透濃度及第三章所建立之質傳模式，以 Eq. 3.4.4 得到苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯在 nitrile 手套之擴散係數(10^{-6} cm^2/s)分別為 0.735 ± 0.242 、 0.257 ± 0.088 、 0.021 ± 0.007 與 0.020 ± 0.005 。Vahdat (1991) 利用與本研究相同之實驗條件，得到苯及甲苯浸透 nitrile 手套之穩定擴散係數分別為 0.412 和 0.253 (10^{-6} cm^2/s)，其結果與本研究極為接近。兩者所建立之擴散係數公式雖然不同，但模式均只利用浸透達到穩定狀態的實驗數據；而 Vahdat 假設採集介質中化學物質濃度可以忽略，此條件可能會造成擴散係數計算之差異。此外，Vahdat 模式須另外經由浸入實驗，得到有機溶劑在聚合物中之溶解度方可得到穩定擴散係數。

同時，將本研究之浸透試驗數據分別利用文獻之模式或經驗公式計算穩定擴散係數；如表 4.2 所示，以 Crank 質傳模式(1975)之擴散係數公式 $D=L^2/6t_1$ (Eq. 2.3.7) 得到苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯在 Nitrile 手套之擴散係數(10^{-6} cm^2/s)分別為 0.063 ± 0.043 、 0.046 ± 0.031 、 0.038 ± 0.035 及 0.040 ± 0.036 。其中苯乙烯及乙基苯之擴散係數與本研究質傳模式所得到之結果頗為接近，而苯及甲苯之擴散係數則約小 10 倍，造成其差異之可能原因如下：

- (1) Crank 模式假設浸透發生時，手套背面於任何時間內有機溶劑之濃度均為零；但此條件與實際的狀況有所差異。由實驗得知，只要當浸透發生破出現象後，採集介質中有機溶劑濃度會持續增加或累積。
- (2) Crank 模式所得到之擴散係數公式 $D=L^2/6t_1$ ，其乃忽略原式中某些指數項所獲得，因此經過修正後可能會低估實際之擴散係數。
- (3) Crank 模式建立於隔膜腔以測試有機溶劑蒸氣之浸透行為，

而假設化學物質在聚合物之溶解度係數 H 為常數,此初始邊界條件對於有機溶劑之液態浸透可能並不存在。

此外,因為利用 Crank 模式計算穩定擴散係數,需藉由累積浸透曲線得到延滯時間 t_1 , 值得注意的是化學物質累積浸透量會受到分析之偵測極限(Limit Detection Level, LDL)影響,可能高估延滯時間而產生誤差。本研究所建立之質傳模式的優點即在於其不易受儀器偵測極限所影響;同時,本浸透實驗之最小偵測極限(如表 3.1 所示),將可盡量減少累積浸透量對 Crank 模式所造成之偏差。

將本研究之實驗數據利用 Ziegel (1969)經驗公式 $D=L^2/7.199t_{1/2}$ (Eq. 2.3.1), 所得到的苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯在 nitrile 手套之擴散係數($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)分別為 0.065 ± 0.037 、 0.041 ± 0.027 、 0.031 ± 0.028 及 0.032 ± 0.029 ; 其與利用 Crank 模式所求得之擴散係數極為接近,但卻與本研究所建立之質傳模式所求出之擴散係數有所差異。

4.3 穩定擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性

利用本研究質傳模式所求得之穩定擴散係數(D)，探討其與分子量(MW)、水溶解度(WS)、辛烷與水分配係數(Kow)、比重(SG)、亨利常數(H)及黏滯係數(VIS)等物化性質之相關性。首先，經由統計軟體SPSS 8.1分析擴散係數與各物化性質之相關性。如表4.3所示之結果，穩定擴散係數與分子量成反相關且相關性最高($r=-0.885$ ， $p\text{-value}<0.05$)，而Schwope及Reid (1987)亦指出浸透擴散係數與化學物質之分子量間相關性最大。此外，水溶解度及Kow均與擴散係數有良好之相關性，其相關係數分別為0.880 ($p\text{-value}<0.05$)與-0.813 ($p\text{-value}<0.05$)。

由表4.3之結果顯示擴散係數與亨利常數之相關性低($r=0.363$ ， $p\text{-value}<0.05$)；同時，本研究發現穩定擴散係數與黏滯係數之相關係數僅0.179 ($p\text{-value}>0.05$)，與其他物化性質相比而言頗低。Southern及Thomas (1967)透過浸入實驗及動力學分析，發現化學物質浸透天然橡膠手套之擴散係數主要受液體黏度影響；然而，根據其研究理論可清楚瞭解Southern及Thomas所得到的不是穩定狀態之擴散係數。

將本研究所求出之穩定擴散係數與有機溶劑物化性質進行多變項回歸分析，對於95%信賴區間及0.05之臨界值，其逐步回歸分析結果顯示穩定擴散係數可以有機溶劑之分子量(MW)、黏滯係數(VIS)及亨利常數(H)表示成下式($r=0.970$ ， $p\text{-value}<0.05$)：

$$D = 10^{24.46} \times MW^{-13.27} \times VIS^{4.56} \times H^{-3.77} \quad \text{Eq.4.3.1}$$

Tsai及Que Hee (1996)利用ASTM F739浸透測試腔探討二甲苯異構物浸透聚合物手套之擴散係數，結果顯示在Nitrile手套中之擴散係數與黏滯係數及Kow之相關式為 $\ln D = -11.5 \text{VIS} / \text{LogKow} + 9.20$

($r=-0.858$, $p=0.119$)。因此將本研究之擴散係數進行統計分析，發現擴散係數與黏滯係數及 K_{ow} 之相關係數為0.585 ($p\text{-value}<0.05$)。Lin及Que Hee (1998a)利用ASTM F739測試腔探討馬拉松商業配方浸透nitrile手套之擴散係數，其指出擴散係數與分子量之相關式為 $D=10^{0.87}MW^{-0.17}$ ($r=-0.398$, $p=5.3\times 10^{-4}$)。因此，複回歸分析若僅包含有機溶劑之分子量，本研究發現穩定擴散係數可以表示成下式($r=-0.926$, $p<0.05$)：

$$D = 10^{22.42} \times MW^{-11.86} \quad \text{Eq.4.3.2}$$

Vahdat (1991)在與本研究相同條件之下，探討苯、甲苯及1,1,1-三氯乙烷對nitrile手套浸透所得到之擴散係數分別為0.412、0.253、0.221(參見表4.4)；將其與利用Eq. 4.3.1及Eq. 4.3.2所得到之預測值相比較。結果如圖4.5及圖4.6，發現Vahdat實驗之擴散係數與利用Eq. 4.3.1及Eq. 4.3.2預測模式所求之擴散係數相關性分別為0.737與0.686，因此，Eq. 4.3.1可以適當的推估有機溶劑在nitrile手套之穩定擴散係數。

表4.2 質傳模式推導之擴散係數比較

Solvent	Benzene	Toluene	Styrene	Ethyl benzene
D ^a	0.735±0.242	0.257±0.088	0.021±0.007	0.020±0.005
D ^b	0.412	0.253		
D ^c	0.063±0.043	0.046±0.031	0.038±0.035	0.040±0.036
D ^d	0.065±0.037	0.041±0.027	0.031±0.028	0.032±0.029

Diffusion Coefficient @25°C : Mean ±SD (10⁻⁶ cm²/s)

^a: estimating by the modeling equation $D = (J \times L) / (\rho - C)$

^b: from Vahdat, J. of Applied Polymer Science, 42, 3165-3171, 1991.

^c: calculated by the equation $D = L^2 / 6t_1$ from Crank , 1975.

^d: calculated by the equation $D = L^2 / 7.199t_{1/2}$ from Ziegel , 1969.

表 4.3 擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性

Variable	Correlation	r	p-value
MW	$D=2.785-0.027MW$	-0.885	<0.05
WS	$D=0.044-0.00044WS$	0.880	<0.05
Log Kow	$D=6.808-2.243LogKow$	-0.813	<0.05
SG	$D=7.556-8.177SG$	-0.426	<0.05
H	$D=0.0028-1.528H$	0.363	<0.05
VIS	$D=0.162-0.39VIS$	0.179	>0.05
MW, VIS, H*	$D=10^{24.46}MW^{-13.27}VIS^{4.56}H^{3.77}$	0.970	<0.05
VIS, LogKow	$LnD=17.982VIS/LogKow-4.458$	0.585	<0.05
MW	$D=10^{22.42} \times MW^{-11.86}$	-0.926	<0.05

*: Stepwise

Properties are @25 and abbreviations are as follows. MW, molecular weight; WS, water solubility in mg/L (LaGregaet et al., 1994); Kow, octanol-water partition coefficient (LaGregaet et al., 1994); SG, specific gravity in Kg/L; H, Henry's Constant (LaGregaet et al., 1994); VIS, viscosity in centipoises (Perry Chemical Engineers' Handbook).

表 4.4 Vaddat (1991)研究之擴散係數

	MW	WS	H	SG	LogKow	VIS	D
Benzene	78.11	1780	0.23	0.88	2.73	0.38	0.412
Toluene	92.14	515	0.27	0.87	2.95	0.56	0.253
1,1,1-trichloroethane	133.42	4400	0.69	1.33	2.51	0.81	0.221

Data from Nader Vahdat, 1991, J. Appl. Polym. Sci. 42:3165-3171.

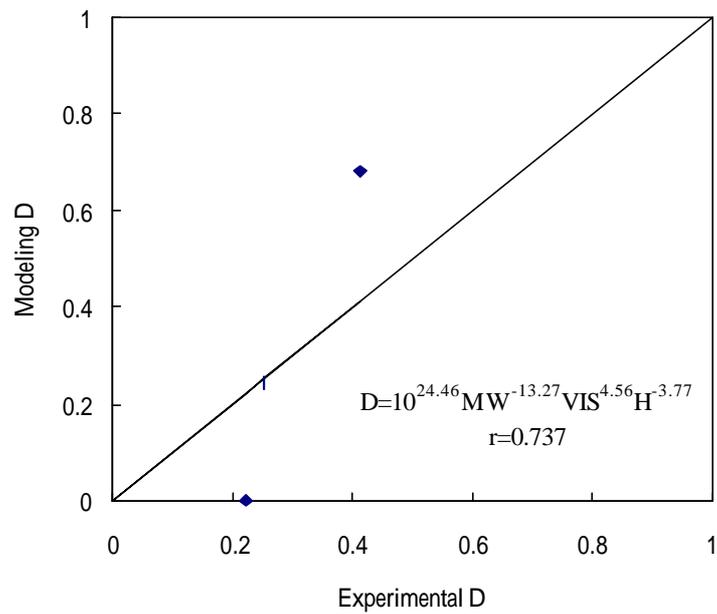


圖 4.5 擴散係數實驗值(Vahdat, 1991)與預測模式之比較(一)

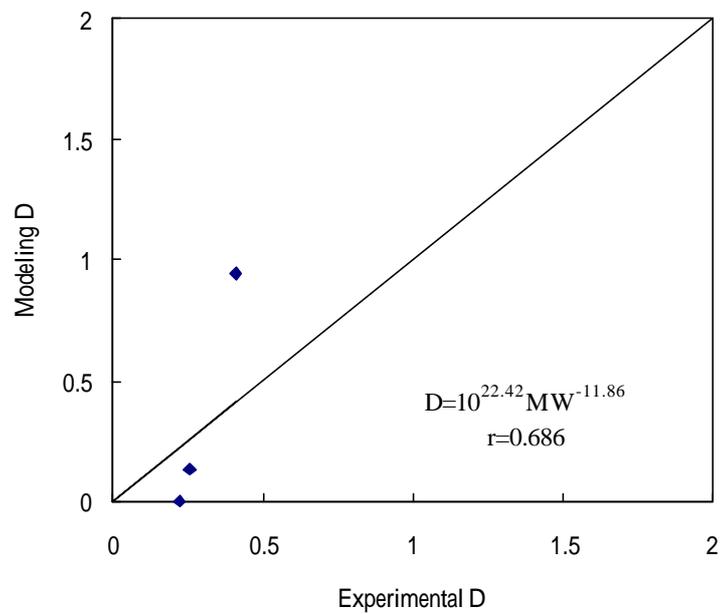


圖 4.6 擴散係數實驗值(Vahdat, 1991)與預測模式之比較(二)

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究應用美國 ASTM F739 標準方法探討有機溶劑在 nitrile 聚合物手套中之浸透現象，而且建立推導擴散係數之模式，並利用統計方法建立推估擴散係數之經驗公式。綜合本研究之結果歸納如下：

- (一) 本研究針對苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯浸透四種厚度(0.21 mm~0.87 mm)之 nitrile 防護手套，其苯的穩定浸透速率為 258.45~2774.02 ug/cm²/min；甲苯的穩定浸透速率為 181.33~488.04 ug/cm²/min；苯乙烯的穩定浸透速率為 14.79~37.06 ug/cm²/min；乙基苯的穩定浸透速率為 9.94~35.85 ug/cm²/min，結果顯示穩定浸透速率與手套之厚度成反比。
- (二) 苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯之分子量依序為苯 78.11，甲苯 82.14，苯乙烯 104.15 及乙基苯 106.18，比較其浸透厚度 0.36 mm 手套之穩定浸透速率，其中以苯最大為 859.97 ug/cm²/min，乙基苯 30.09 ug/cm²/min 最小；結果顯示穩定浸透速率與有機溶劑之分子量成反比。
- (三) 根據本研究建立之質傳模式得到苯、甲苯、苯乙烯及乙基苯在 nitrile 手套之穩定擴散係數(10⁻⁶ cm²/min)分別為 0.735±0.242、0.257±0.088、0.021±0.007 與 0.020±0.005；與文獻數據相近。
- (四) 本研究之擴散係數模式乃利用浸透達到穩定狀態之實驗數據，因此其較不易受到分析儀器之靈敏性對遲滯時間所造成之影響，及不須另作其他浸入試驗，因此可簡捷地得到有機溶劑在聚合物之擴散係數。
- (五) 統計分析發現擴散係數與有機溶劑之分子量、水溶解度及 Kow 之相關性良好；同時經由複回歸建立擴散係數之相關式為 $D=10^{24.46} MW^{-13.27} VIS^{4.56} H^{-3.77}$ ，其可以適當地推估文獻資料中有機溶劑在聚合物中之擴散係數。

5.2 未來研究方向

- (一) 所得到之擴散係數與其他模式之間的差異，仍需經由數學分析與實驗測試作深入之探討。
- (二) 本研究未來可針對同一族之有機溶劑進行浸透測試，探討有機溶劑之鍵結條件是否為浸透手套之影響因子。
- (三) 目前本研究雖只針對 nitrile 防護手套，未來將測試 PVC、neoprene、natural rubber 等材質防護手套，以建立更完整之擴散係數預測模式。
- (四) 將利用質傳模式以探討未達穩定狀態前之浸透現象，而可完整評估使用有機溶劑防護手套時雙手之暴露濃度。

參考文獻

- American Society for Testing and Materials, 1996. Resistance of protective clothing materials to permeation by liquids or gases under conditions of continuous contact. (ASTM F739-96). Philadelphia, PA.
- Berardinelli, S. P., R. L. Mickelsen and M. M. Roder, 1983. Chemical protective clothing: a comparison of chemical permeation test cells and direct-reading instruments. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44: 886-889.
- Crank, J. and G. S. Park, 1968. Diffusion in polymers. Academic Press, New York. p76-79.
- Cussler, E. L., 1984. Diffusion mass transfer in fluid systems. Cambridge University Press.
- Dillon, I. G. and Obasuyi, 1985. Permeation of hexane through butyl nomex. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46(5): 233-235.
- International standard (ISO 6529), 1990. Protective clothing-protection against liquid chemicals-determination of resistance of air-impermeable materials to permeation by liquids. First edition.
- Jencen, David and James K. Hardy, 1988. Method for the evaluation of the permeation characteristics of protective glove materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49(6): 293-300.
- Lin, Yu-Wen and Shane S. Que Hee, 1998a. Permeation of malathion formulation through nitrile gloves. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 13(5): 286-298.
- Lin, Yu-Wen and Shane S. Que Hee, 1998b. Permeation of malathion formulation through butyl gloves. *Journal of Hazardous Materials.* 60:

143-158.

Mansdorf, S. Z., 1987. Chemically resistant glove use helps prevent skin contamination. *Occup. Health Saf.* 56(2): 79-83.

Mikatavage, M., Shane S. Que Hee and H. E. Ayer, 1984. Permeation of chlorinated aromatic compounds through viton and nitrile glove materials. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45(9): 617-621.

Neolson, G. O., B. Y. Lum, G. J. Carlson, C. M. Wong and J. S. Johnson, 1981. Glove permeation by organic solvents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 42(3): 217-225.

Sansone, E. B. and Y. B. Tewari, 1978. The permeability of laboratory gloves to selected solvents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 39(2): 169-173.

Sansone, E. B. and Y. B. Tewari, 1980. The permeability of protective clothing materials to benzene vapor. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 41: 170-174.

Schwpoel, A. D., R. Goydan., R. C Reid. and S. Krishnamurthy, 1988. State-of-the art review of permeation testing and the interpretation of its results. *Am. Ind. Assoc. J.* 49(11): 557-565.

Southern, E. and A. G. Thomas, 1967. *Trans. Faraday Soc.*, 63:1913.

Tsai, C.H. and Shane S. Que Hee, 1996. Permeation of alkylbenzene isomers of molecular weight 120 through nitrile gloves. *J. Appl. Polymer. Sci.* 60: 833-843.

Tsai, S. W. and Shane S. Que Hee, 1997. Permeation of xylene isomers through nitrile gloves. *J. Appl. Polymer. Sci.* 63: 1713-1721.

Vahdat, Nader, 1987a. Permeation of polymeric materials by toluene. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 48(2): 155-159.

Vahdat, Nader, 1987b. Permeation of protective clothing materials by methylene chloride and perchloroethylene. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 48(7): 646-651.

Vahdat, Nader and Reginald Delaney, 1989. Decontamination of chemical protective clothing. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 50: 152-156.

Vahdat, Nader, 1991. Estimation of diffusion coefficient for solute-polymer systems. J. Appl. Polymer. Sci. 42: 3165-3171.

Vicyorial, Man, Vincent Bastecki, Grace Vandal and Alan P. Bentz, 1987. Permeation of protective clothing materials: Comparison of liquid contact, liquid splashes and vapors on breakthrough times. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 48(6):551-555.

Zellers, E. T., 1993. Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. modeling the solubility of organic solvents in viton gloves. Journal of Applied Polymer Science. 50: 513-530.

Zellers, E. T. and G. Z. Zhang, 1993. Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. II. modeling diffusion coefficients, break-through times, and steady-state permeation rates of organic solvents in viton gloves. Journal of Applied Polymer Science. 50: 531-540.