

摘要

本實驗探討芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯、對-二甲苯 (Benzene、Toluene、Ethyl benzene、*p*-Xylene)等混合有機溶劑在腈橡膠(Nitrile)及氯丁橡膠(Neoprene)手套之浸透現象，利用溶解度參數理論解釋混合有機溶劑之穩定浸透速率與破出時間之相關性，進一步瞭解混合有機溶劑之浸透行為模式。利用 ASTM F739 穩定浸透實驗數據，得到擴散係數與溶解度，並作數學模式模擬，且可以利用一簡單關係式，由單一純物質預測混合有機溶劑。

研究結果發現，純一溶劑之穩定浸透速率，與其 LogK_{ow} 成負相關，破出時間則與其 Logk_{ow} 值呈現正相關，利用溶解度參數理論解釋混合溶劑浸透手套之破出時間與穩定浸透速率。手套與溶劑之溶解度參數值愈接近，則此溶劑愈容易溶解手套，則此結果可能導致穩定浸透速率較大且破出時間較快。

對於混合有機溶劑之穩定浸透速率與溶解度參數與其莫耳分率有良好之相關性，在 Nitrile 手套之擴散係數並非常數，擴散係數會受到溶劑之莫耳分率影響。可利用 Fick's law 適切模擬 ASTM F739 混合溶劑浸透手套試驗。模擬結果並顯示，混合溶劑浸透 Nitrile 手套之過程，可能會受到吸附及脫附作用和膨脹現象影響。

關鍵字：ASTMF739 標準測試方法、浸透速率、擴散係數、溶解度、

溶解度參數理論

ABSTRACT

The object of this study was to investigate the permeation of organic solvent mixtures through Nitrile and Neoprene protective gloves. Diffusion coefficients and solubility of organic solvents, such as benzene, toluene, ethyl benzene and *p*-xylene, were estimated by ASTM F739 permeation experiments and Fick's Law. This study can be a fundamental work to assess the exposure of chemical mixtures as labors wearing the protective gloves for different processes.

The break through time and steady state permeation rates of pure solvents were found to be significantly correlated to their octanol-water partition coefficients. The results of mixture organic solvents can be interpreted using the solubility parameter theory. The organic solvents and gloves have the similar solubility parameters, and the organic solvent maybe dissolved into the gloves. This can be resulted in a greater permeation rate and shorter break through time.

For organic solvents mixtures, the steady state permeation rate and solubility were correlated well to their mole fractions. The diffusion coefficients were not constants and dependent on their mole fractions. The one-dimensional transient model was able to simulate the permeation concentrations and implied that equilibrium partition between organic solvent and gloves was not achieved during the initial permeation.

Keywords: ASTM F739, permeation rate, diffusion coefficient, solubility, solubility parameter theory

目錄

| 目次 | 頁次 |
|-------------------------|-----|
| 摘要..... | I |
| 目錄..... | III |
| 表目錄..... | V |
| 圖目錄..... | VI |
| | |
| 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..... | 4 |
| 2.2 化學物質於聚合物中之浸透機制..... | 8 |
| 2.3 溶解度參數理論..... | 12 |
| 2.4 化學物質於防護手套之浸性..... | 14 |
| | |
| 第三章 材料與方法 | |
| 3.1 研究架構..... | 20 |
| 3.2 浸透測試實驗模型..... | 22 |

| | |
|------------------------------|----|
| 3.3 實驗步驟..... | 26 |
| 3.4 實驗材料..... | 28 |
| 3.5 混合有機溶劑浸透高分子聚合物之質傳模式..... | 30 |

第四章 結果與討論

| | |
|----------------------------------|----|
| 4.1 純一溶劑之浸透..... | 32 |
| 4.2 混合溶劑之破出時間..... | 41 |
| 4.3 混合溶劑之浸透速率..... | 48 |
| 4.4 擴散係數與溶解度..... | 55 |
| 4.5 混合有機溶劑在 Neoprene 手套中之探討..... | 59 |
| 4.6 浸透實驗數據之數學模擬..... | 63 |

第五章 結論與建議

| | |
|-----------------|----|
| 5.1 結論..... | 74 |
| 5.2 未來研究方向..... | 76 |

| | |
|-----------|----|
| 參考文獻..... | 77 |
|-----------|----|

| | |
|------------|----|
| 符號對照表..... | 81 |
|------------|----|

表目錄

| 表次 | 頁次 |
|--|----|
| 表 3.1 實驗之有機溶劑物化性質 | 25 |
| 表 3.2 實驗手套之特性 | 29 |
| 表 4.1 純一溶劑之穩定浸透速率及破出時間 | 35 |
| 表 4.2 常用溶劑之 K_{ow} 與溶解度參數(δ) | 36 |
| 表 4.3 混合有機溶劑之破出時間 | 45 |
| 表 4.4 三成份混合溶劑之破出時間與溶解度參數之相關性 | 46 |
| 表 4.5 溶解度參數理論與破出時間之文獻探討 | 47 |
| 表 4.6 雙成分溶劑於 Nitrile 手套之穩定浸透速率、擴散係數及溶解度 | 50 |
| 表 4.7 三成分溶劑於 Nitrile 手套之穩定浸透速率、擴散係數及溶解度 | 51 |
| 表 4.8 擴散係數之對數與混合有機溶劑濃度之相關性 | 57 |
| 表 4.9 擴散係數與莫耳分率之相關性 | 57 |
| 表 4.10 純一溶劑於 Neoprene 手套之穩定浸透速率、擴散係數及溶解度 | 60 |
| 表 4.11 雙成分混合有機溶劑之有效擴散係數(D_E)及濃度(C_E) | 69 |
| 表 4.12 三成分混合有機溶劑之有效擴散係數(D_E)及濃度(C_E) | 70 |

圖目錄

| 圖次 | 頁次 |
|--|----|
| 圖 2.1 ASTM F739 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 | 11 |
| 圖 2.4 有機溶劑累積浸透曲線 | 11 |
| 圖 3.1 開放式迴路浸透實驗流程 | 21 |
| 圖 3.2 開放式迴路浸透實驗流程 | 24 |
| 圖 4.1 純一有機溶劑於採集介質之浸透濃度 | 37 |
| 圖 4.2 純一溶劑之穩定浸透速率與其 $\text{Log}K_{ow}$ 相關性 | 38 |
| 圖 4.3 純一溶劑之破出時間與其 K_{ow} 相關性 | 38 |
| 圖 4.4 純一溶劑之破出時間與手套溶解度參數($\Delta\delta$)相關性 | 39 |
| 圖 4.5 純一溶劑之穩定浸透速率與手套溶解度參數($\Delta\delta$)相關性 | 39 |
| 圖 4.6 溶劑之 K_{ow} 與溶解度參數(δ)之相關性 | 40 |
| 圖 4.7 三成分溶劑於採集介質中之浸透濃度 | 44 |
| 圖 4.8 不同比例之三成分溶劑於採集介質中浸透濃度 | 52 |
| 圖 4.9 混合有機溶劑中個別穩定浸透速率實驗值與預測值之相關性 | 53 |
| 圖 4.10 混合溶劑之穩定浸透速率與 $\Delta\delta$ 相關性 | 53 |

圖目錄

| 圖次 | 頁次 |
|--|----|
| 圖 4.11 混合有機溶劑總穩定浸透速率實驗值與預測值之相關性 ... | 54 |
| 圖 4.12 有機溶劑溶解度之實驗值與預測值相關性 | 58 |
| 圖 4.13 Neoprene 手套中混合有機溶劑中總穩定浸透速率實驗值與預測值之相關性 | 61 |
| 圖 4.14 Neopren 手套中有機溶劑溶解度實驗值與預測值相關性 | 62 |
| 圖 4.15 三成分混合有機溶劑中苯之不同比例莫耳濃度之模擬 | 65 |
| 圖 4.16 三成分混合有機溶劑中甲苯之不同比例莫耳濃度之模擬 ... | 66 |
| 圖 4.17 三成分混合有機溶劑中乙基苯之不同比例莫耳濃度之模擬 | 67 |
| 圖 4.18 三成分混合有機溶劑中苯濃度利用有效擴散係數之模擬 ... | 71 |
| 圖 4.19 三成分混合有機溶劑中甲苯濃度利用有效擴散係數之模擬 | 72 |
| 圖 4.20 三成分混合有機溶劑中乙基苯濃度利用有效擴散係數之模擬 | 73 |

第一章 前言

1.1 研究背景

根據美國工業衛生師學會(ACGIH)的報告，已訂有容許暴露濃度恕限值的有害化學物中，約有四分之一可經由皮膚進入人體造成危害，而其中絕大多數為有機溶劑。有機溶劑具揮發性、溶解性、毒性及致癌性，經由呼吸及皮膚接觸可能對人體健康產生不良的影響。在 1997 年美國 Dartmouth 學院 (New Hampshire) Karen Wetterhann 博士因不當使用防護手套，造成二甲基汞穿透手套，經由皮膚進入人體中毒死亡事件，不僅震撼學術界及職業安全衛生界，更再次突顯選用適當防護手套的重要性。

有機溶劑防護手套的材質一般有天然橡膠(乳膠)、矽膠、腈橡膠(Nitrile)、氯丁橡膠(Neoprene)、丁基橡膠(Butyl rubber)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚胺基甲酸酯(Polyurethane)等。各類防護手套因厚度、成分、材質及製程的差異，其防護效果也不盡相同。在安全的選擇防護手套時，除了要考慮其材質之強度、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)需具有防護的效果。而有機溶劑防護手套的防護效能主要考慮之因素為化學物質與手套接觸後，於手套內面偵測到化學物質的破出時間(breakthrough time)，以及當其浸透達到

平衡狀態之穩定浸透速率(Steady-state permeation rate)，而此為一般選擇防護之參考依據。

防護手套製造商應針對各種化學物質進行手套浸透性試驗，提供各種化學物質對防護手套的浸透速率及破出時間。許多因素會影響手套浸透性，例如手套厚度、有無內襯、添加物種類、混合溶劑的不同、混合物濃度等；而廠商所提供之浸透性數據，大多是針對單一有機溶劑所作的測試。因此為評估混合有機溶劑浸透手套對使用者之暴露危害，需要先利用浸透試驗，以決定穩定浸透速率及破出時間，作為選擇防護手套的參考。而此浩繁之測試工作，將限制浸透測試資料之應用性。

有機溶劑浸透聚合物薄膜的質傳過程以 Fick's Law 描述，而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質濃度梯度。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，以作為手部皮膚暴露評估之基礎，進而達到保護勞工作業安全與衛生之目的。

1.2 研究目的

本研究利用 ASTM F739 防護衣物浸透測試標準方法(Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases under Conditions of Continuous Contact)，並經由質傳理論及浸透實驗，以 Fick's Law 得到擴散係數，探討單一有機溶劑及五種比例之雙成分與三成分混合有機溶劑對防護手套之浸透性；

本研究主要之目的：

1. 探討苯、甲苯、乙基苯、對-二甲苯雙成分及三成分混合有機溶劑，在 Nitrile 與 Neoprene 手套之浸透性。
2. 探討溶解度參數理論與混合有機溶劑之穩定浸透速率和破出時間之相關性。
3. 利用 Fick's Law 得到混合有機溶劑之擴散係數及溶解度，並利用質傳模式模擬混合有機溶劑之浸透現象。

第二章 文獻探討

2.1 有機溶劑防護手套之浸透性測試

目前職業衛生用防護手套之浸透性能有 ASTM F739、ISO 6529、CNS 14384-3 及 AMK 等測試方法，其中較常用的是美國 ASTM F739 防護衣物浸透測試標準方法。ASTM F739 方法使用如圖 2.1 所示的標準測試腔將待測的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 (challenge chemical)，手套內側朝向左側的採集介質 (collection medium)。當手套外側化學物質開始浸透手套至左側採集介質中，計算其破出時間、標準化破出時間 (Standard breakthrough time) 及穩定浸透速率，以評估化學防護衣物對化學物質之阻抗浸透能力。

浸透測試腔所使用之採集介質可為液體或氣體，在選用採集介質時應該避免與化學物質產生化學變化，且採集介質可完全溶解或吸收化學物質，並在化學分析時不會產生干擾。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。

圖 2.2 為化學物質之浸透行為大致可分五種模式(Nelson et al. 1981)；

- (A)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，且此時為即為最大浸透速率。
- (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。
- (C)在浸透過程中，手套被化學物質溶解而造成化學物質浸透速率突然增加。
- (D)浸透速率在最後階段達到穩定，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。
- (E)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。

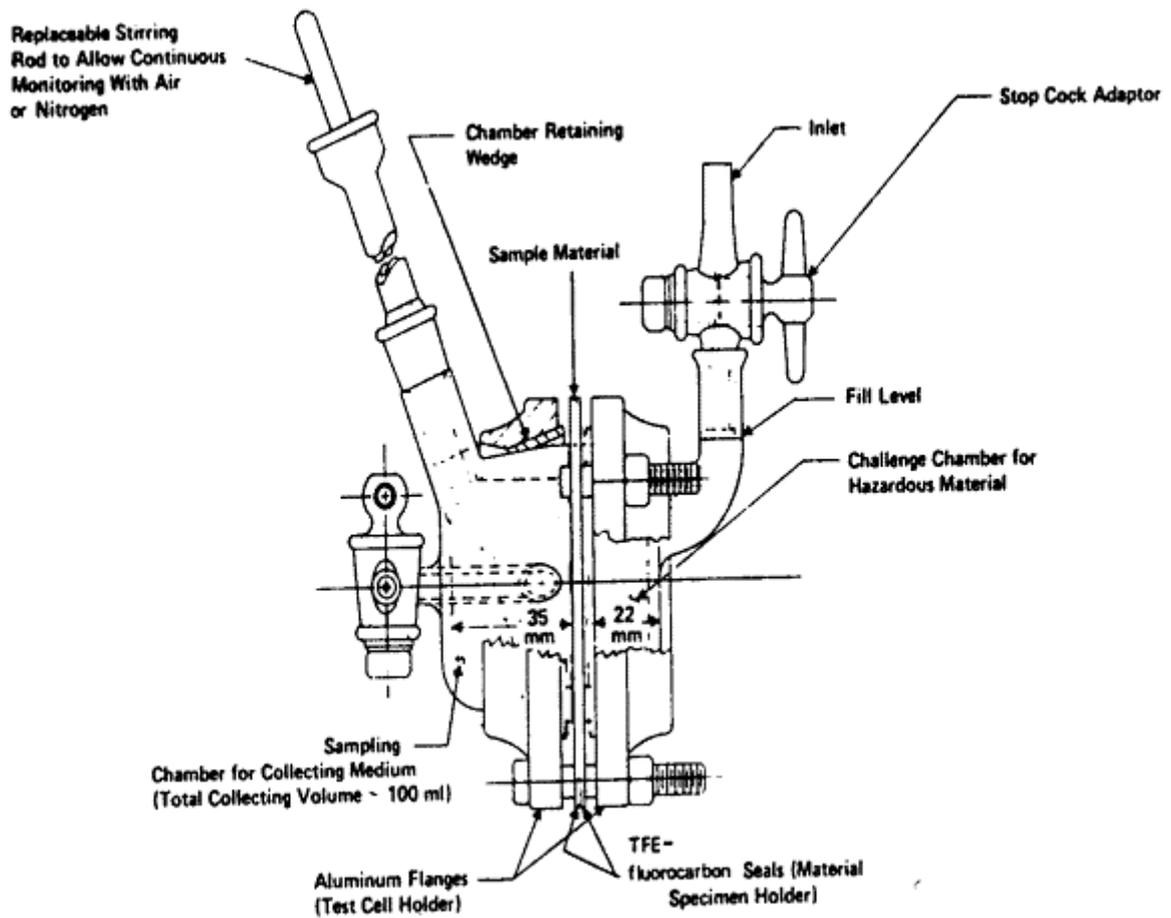


圖 2.1 ASTM F739 測試腔

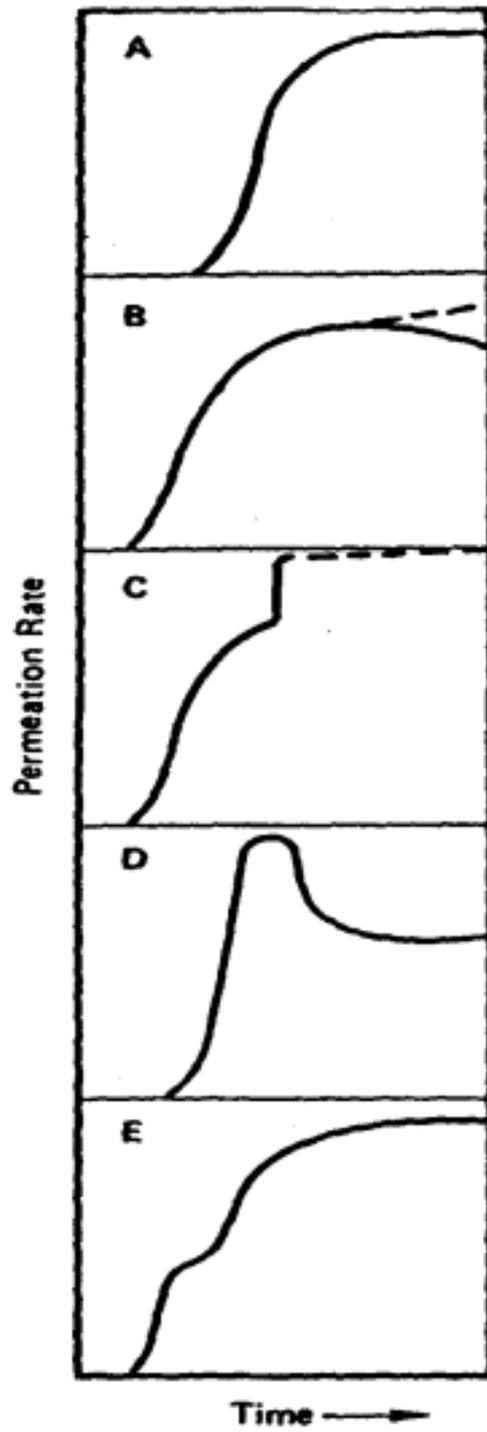


圖 2.2 化學物質浸透聚合物之模式

2.2 化學物質於聚合物中之浸透機制

化學物質浸透聚合物薄膜，如圖2.3所示，可分為吸收(sorption)、擴散(diffusion)及脫附(desorption)三個質傳機制(Sangam and Rowe 2001; Park et al. 1996; Park and Nibras 1993; Vergnaud 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。一開始這些被溶入的分子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，並從另一背面脫附而完成浸透。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; Dillon and Obasuyi 1985; Schwoppe et al. 1988; Vahdat 1991; Chao et al. 2003)。

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 $J(\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1})$ 可用Fick's first law表示如下(Chao et al. 2003; Sangam and Rowe 2001; Vahdat and Sullivan 2001; Britton et al. 1989; Crank 1975)：

$$J = -D \frac{\partial C_z}{\partial Z} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

式中 D 為有機溶劑浸透聚合物薄膜之擴散係數(L^2T^{-1})； C_z 為有機溶劑在聚合物薄膜中之濃度(ML^{-3})；Z 為薄膜內至薄膜外側表面之距離(L)。

許多研究認為擴散係數 D 不會因 C_Z 或薄膜厚度 L 而改變，即 D 可視為常數(Chao et al. 2003; Vahdat 1991; Crank 1975)。而有機溶劑分子大小、分子形狀及分子結構將會影響擴散係數(Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993)。

若聚合物薄膜厚度為 L ，則穩定浸透速率 J 依據 Eq. 2.2.1 表示如下：

$$J = D \frac{C_{Z=0} - C_{Z=L}}{L} \quad \text{Eq.2.2.2}$$

假設任何時間，有機溶劑在聚合物背面的濃度為零($C_{Z=L}=0$) (Chao et al. 2003; Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993; Crank 1975)，則 Eq. 2.2.2 可表示如下：

$$J = D \frac{C_{Z=0}}{L} \quad \text{Eq.2.2.3}$$

Eq. 2.2.4 為聚合物薄膜中 VOC 濃度 C_Z 在厚度方向 Z 之一維擴散微分方程式：

$$\frac{\partial C_Z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_Z}{\partial Z^2} \quad \text{Eq.2.2.4}$$

Crank (1975) 根據實驗狀況所假設 Eq.2.2.4 之邊界及初始條件如下：

- (1) 初始條件為浸透現象未發生前，薄膜中有機溶劑濃度為零 ($C_Z=0$)；

(2)在接觸有機溶劑之手套表面，其濃度($C_{Z=0}=C_0$)為有機溶劑之溶解度 S ；

(3)任何時間手套內另一面之有機溶劑濃度為零($C_{Z=L}=0$)。

依據 Eq.2.2.4 之解，Crank 得到 VOC 蒸氣於聚合物薄膜中穩定狀態之擴散係數如下：

$$D = \frac{L^2}{6t_l} \quad \text{Eq.2.2.5}$$

式中 t_l 乃一般定義之延滯時間(lag time)，利用圖 2.4 累積浸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_l ； L 為聚合物薄膜之厚度(L)。因在 Eq. 2.2.5 中，擴散係數之計算並不需溶解度 S 值，所以在 Crank (1975)的研究中，並沒有說明決定溶解度 S 之方法。

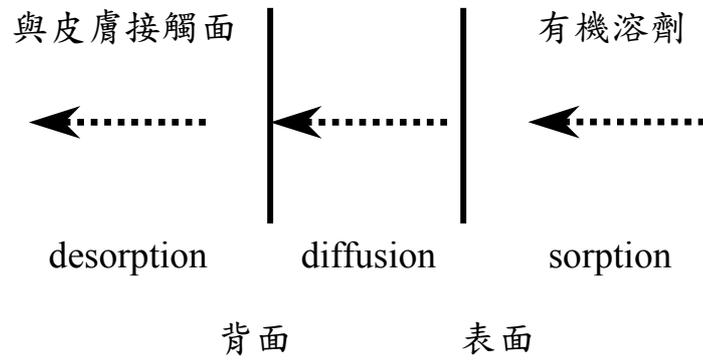


圖 2.3 有機溶劑浸透手套之質傳機制

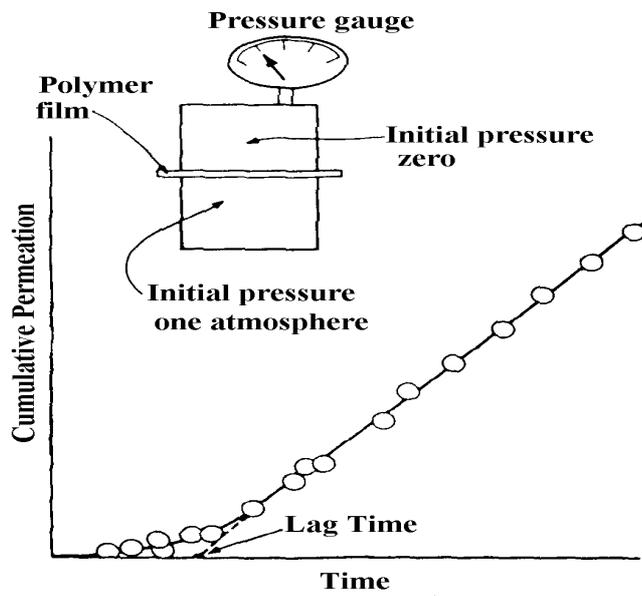


圖 2.4 有機溶劑累積浸透曲線(Crank, J. 1975)

2.3 溶解度參數理論

溶解度參數理論(solubility parameter theory)可以解釋溶劑溶解於聚合物之現象，針對溶質與溶劑分子無極性且不發生氫鍵，或溶質與溶劑分子之間不發生相互作用之溶液而言，其形成時所發生的內能變化(internal energy change) ΔE 為(Billmeyer Jr. 1970)：

$$\Delta E = v_s v_p (\delta_p - \delta_s)^2 = v_s v_p |\Delta\delta|^2 \quad \text{Eq.2.3.1}$$

式中 v 為體積分率； δ 為溶解度參數(solubility parameter, $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)；下標 s 及 p 分別表示溶劑與溶質(聚合體)。溶解度參數 δ 定義為：

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{MV} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{MV} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.2.3.2}$$

式中 CED (Cohesive Energy Density) 內聚能密度(cal/cm^3)為分離單位液體體積內之所有分子所需的能，亦可視為維繫分子於液態之分子間吸引力強度； ΔE_v 為莫耳蒸發能(molar energy of vaporization)(cal/mole)； ΔH_v 為莫耳汽化熱(molar heat of vaporization)(cal/mole)； MV 為莫耳體積(cm^3/mole)； R 為氣體常數($1.987 \text{ cal}/^\circ\text{K} \cdot \text{mole}$)； T 為絕對溫度($^\circ\text{K}$)。

若內能變化 ΔE 愈小，則溶劑較易溶解於聚合物；由 Eq.2.3.1 可得，知當溶劑與聚合物的溶解度參數愈接近， $\Delta\delta$ 及 ΔE 愈小則愈小。當聚合

物的 δ_p 值與溶劑的 δ_s 值相等時($\Delta\delta=0$)，聚合物最易溶解，且聚合物的膨脹程度最大。

混合溶劑之溶解度參數可由各溶劑之莫耳分率 X 決定：

$$\delta_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n} \right) \delta_i \quad \text{Eq.2.3.3}$$

由溶解度參數理論可知，極性溶劑有溶解極性聚合體的趨勢，非極性溶劑則會溶解非極性聚合體，此即為相似互溶原理(like dissolves like)。極性是指分子的結構中由於正電荷和負電荷分佈不均勻所形成，在溶液中可解離而導電；水及酒精具極性，而大多數碳氫化合物則為非極性物質。溶劑之辛醇與水分配係數(octanol-water partition coefficient, $\text{Log}K_{ow}$)對數值，可表示其極性， $\text{Log}K_{ow}$ 值較大者，其極性較小。

2.4 化學物質於防護手套之浸透性

Mickelson (1986)及其研究團隊，探討混合有機溶劑浸透 Nitrile 及 Viton 材質手套，依據破出時間及穩定浸透速率，配製三種不同混合配方之有機溶劑。

第一種情況：Methanol (穩定浸透速率小於 $10 \text{ mg/m}^2/\text{sec}$)及 n-Butyl acetate (穩定浸透速率大約 $100 \text{ mg/m}^2/\text{sec}$)之混合溶劑，浸透 0.38 mm 之 Nitrile 手套。100 % n-Butyl acetate 及 Methanol 之破出時間分別為 59 min 與 111 min ；對於 75% n-Butyl acetate 和 25% Methanol 混合之有機溶劑，由於 Methanol 與 n-Butyl acetate 相互影響，而導致 Methanol 及 n-Butyl acetate 的破出時間均提早至約 27 min 。

第二種情況：n-Hexane 及 Methyl ethyl ketone (穩定浸透速率大於 $1000 \text{ mg/m}^2/\text{sec}$)混合物，浸透 0.23 mm 之 Viton 手套。100 % n-Hexane 在 6 小時中並沒有破出，100 % Methyl ethyl ketone 之破出時間低於 10 min ；針對 90 % n-Hexane 與 10 % Methyl ethyl ketone 混合之有機溶劑，由於 n-Hexane 與 Methyl ethyl ketone 相互影響，而導致 n-Hexane 的破出時間提前為 38 min ，Methyl ethyl ketone 的破出時間延後為 40 min 。

第三種情況：Toluene 與 *p*-Xylene 混合溶劑，兩者之穩定浸透速率均約 $100 \text{ mg/m}^2/\text{sec}$ ，浸透 0.38 mm 之 Nitrile 手套。100 % Toluene 之破

出時間為 33 min，100 % *p*-Xylene 之破出時間為 50 min；對於 50 % Toluene 與 50 % *p*-Xylene 之混合溶劑，兩者破出 Nitrile 手套時間約為 35min。

Mickelson 等人認為：(1)溶劑經混合後，可能因減少破出時間而增加勞工暴露危害；(2)原本無法浸透手套之純溶劑，有可能受混合溶劑中另一物質之影響，而發生浸透現象；(3)混合溶劑之穩定浸透速率有可能高於純一溶劑之穩定速率。Mickelson 等人建議應依據混合有機溶劑之實際使用濃度及條件，進行防護手套浸透試驗。

Forsberg 及 Faniadis (1986)研究 Butyl alcohol 及 Toluene 等 20 種混合有機溶劑，浸透 13 種防護手套之破出時間，其中 Butyl rubber 和 PVA 材質手套有較長的破出時間。溶解度參數理論可以解釋純一溶劑之浸透性；例如 Butyl 及 PVA 之溶解度參數分別為 $15.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 與 $26 \text{ MPa}^{1/2}$ ，而 Toluene 之溶解度參數為 $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ ，由實驗結果發現 Toluene 浸透 Butyl 及 PVA 防護手套之破出時間分別為 17 min 與大於 4 hr。因此，有機溶劑與防護手套之溶解度參數差距愈大時，防護手套對於有機溶劑之防護效果較好。

Forsberg 等人之研究，僅探討溶劑之破出時間，並認為混合有機溶劑可能較純一溶劑更容易浸透手套；Forsberg 之研究因受限於分析儀

器，而未分析個別溶劑之浸透濃度，因此無法得到各溶劑的穩定浸透速率。

Menke 及 Chelton(1988)探討 30% EGDME (ethylene glycol dimethyl ether)與 70% PC (propylene carbonate)混合物浸透 22 mil 厚度之 Butyl 手套，純 EGDME 之破出時間約 150-160 min，混合後之破出時間超過 480 min，反而有可能降低其危害性。Menke 及 Chelton 認為 PC 會降低 EGDME 在 Butyl 手套表面之浸透性，但此研究僅探討破出時間之變化，未針對個別化學物及浸透速率作比較。

Harville 及 Que Hee (1989)研究 2,4-d Isooctyl ester 配方浸透 Neoprene、Nitrile 及 Tyvek 等材質之防護手套，發現混合有機溶劑中，若有浸透性較快之溶劑，會攜帶另一不會發生浸透或浸透性較慢之溶劑，而發生浸透現象，此稱為共溶劑效應(co-solvent effect)。因此，混合有機溶劑之危害性，可能較純一溶劑大。Que Hee 及 Harville 建議宜針對混合溶劑，直接藉由浸透實驗瞭解防護手套之效果。

Zellers 及其研究團隊(1992)針對半導體製程使用之 Glycol-ether 進行研究，結果發現隨著化合物混合重量百分比的增加，破出時間提前且穩定浸透速率增加。舉例來說，對於 Xylene 浸透 Nitrile 手套，Xylene (7.5%)破出時間為 129 min，穩定浸透速率為 9 ug/cm²/min；當 Xylene

之成分增加至 80~92%，破出時間則提前為 66 min 且穩定浸透速率增為 60 ug/cm²/min。而純一 Xylene (100%)之破出時間為 62 min，穩定浸透速率為 196 ug/cm²/min；因此溶劑經混合後，其危害性可能較純一溶劑低。

Renard (1992)及其研究團隊探討低蒸氣壓及低水溶解度之物質 HDDA (1,6-Hexanediol diacrylate)、EHA (2-Ethylhexyl acrylate)浸透 Natural rubber 防護手套，發現隨著混合溶劑中 EHA 成份增加，而導致 HDDA 穩定浸透速率亦增加；其原因可能是由於 EHA 之穩定浸透速率較大，其當作攜帶溶劑，而加速混合溶劑中 HDDA 之浸透性。

Lu 及 Que Hee (1998)探討農藥 Lannate L (97% Methomyl)及 Reconstituted 配方(Methomyl 溶在 Methanol/Isopropanol)對於 Sol-Vex Nitrile 手套之浸透性，結果發現由於 Methanol 及 Isopropanol 存在，而導致 Methomyl 的破出時間從 190~240 min 提前為 110~130 min，穩定浸透速率由 5.24±1 ug/cm²/min 增加為 19.7±4.3 ug/cm²/min。Methomyl、Methanol 及 Isopropanol 之辛醇與水分配係數 LogK_{ow} 分別為：0.93、-0.48 及 -0.16，因此 Methanol 及 Isopropanol 有較大的極性，而與 Methomyl 相互混合時，造成 Methomyl 破出時間提前且穩定浸透速率增加。化學物質與手套若皆為極性物質，則較易吸附在手套表面而進行擴散作用。

Lin 及 Que Hee (1998)探討 pure (Malathion 含量 MM 為 18.15g)、

Prent (MM=7.64g)、Aqua-Xyl (MM=7.99g)、Mala-Xyl (MM=7.26g)及 Prent-Aq (MM=0.813g)五種配方，浸透 Nitrile、Viton、Silver 與 Shieldn 四種不同防護手套。五種配方對 Nitrile 手套之穩定浸透速率($\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$)依序為 840 ± 450 ， 5.74 ± 2.65 ， 26 ± 13 ， 17 ± 1 及 8.3 ± 10 ；Lag time (min)分別為 66 ± 17 ， 215 ± 24 ， 81 ± 7 ， 7.43 ± 1 及 325 ± 54 。由此可知，Malathion 藉由水溶液稀釋或添加非極性物質(m-Xylene)，可降低其穩定浸透速率及延長破出時間。

Lin 及 Que Hee (1998)探討十二種主要成分之 Malathion 混合試劑對於 Nitrile 及 Butyl 兩種手套材質的浸透現象，結果顯示穩定浸透速率與該混合溶液成分之重量百分比、化學物分子體積及辛醇與水分配係數有顯著相關性。

Blayney (2001)認為化學物質浸透防護手套主要為擴散作用，並可以 Fick's law 或相似互溶原理解釋。在有機溶劑混合物中，其浸透速率及破出時間與單一有機溶劑的情況並不同；一般而言，混合溶劑的浸透性大於單一溶劑。

Purdham 等人 (2001) 針對 4-Chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)殺蟲劑配方，浸透 Natural rubber、Neoprene 73、Nitrile 37-145 及 Viton 四種防護手套，結果發現 Nitrile 防護效果最好，Neoprene 防

護效果最差。混合有機溶劑會因攜帶效應(carrier effect)及共溶劑效應導致物質之浸透速率有所改變。Purdham 利用實驗結果之 Lag time 來判斷防護手套之防護效果，發現 Nitrile 防護效果最好，其次為 Viton、Natural rubber、Neoprene，其實驗結果與利用 Perkins 之溶解度參數預測結果較相似。

Klingner 及 Boeniger (2002) 探討如何正確選擇防護手套，製造商對於混合有機溶劑，提供溶劑成分中較短之破出時間及較大的浸透速率，當作混合有機溶劑之浸透性。因為共溶劑效應，無法由純物質之浸透結果預測混合溶劑之狀況；因此，選擇適當防護手套存在許多不確定性。

第三章 材料與方法

3.1 研究架構

本研究利用 ASTM F739-96 防護衣物浸透測試標準方法，首先測試純一有機溶劑浸透 Nitrile 及 Neoprene 手套，以其結果進行數據分析及模擬，而之後測試混合溶劑浸透 Nitrile 手套之試驗，並利用其結果進行數據分析及模擬，利用上述之實驗結果，探討純一溶劑與混合溶劑之相關性。最後，利用混合溶劑浸透 Neoprene 手套模式驗證(圖 3.1)。

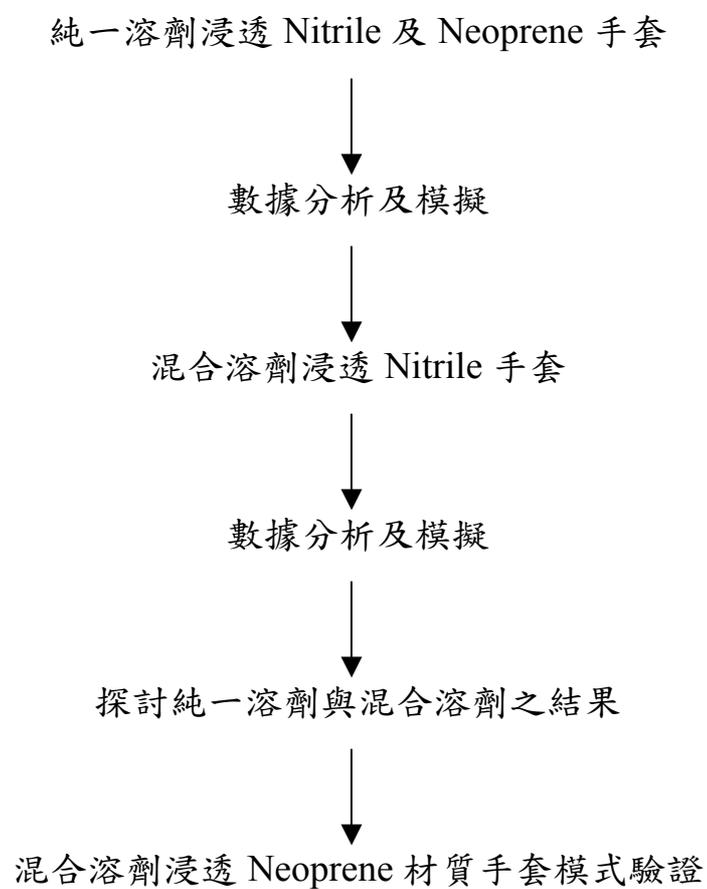


圖 3.1 研究架構

3.2 浸透測試實驗模型

本研究使用美國 ASTM F739-96 防護衣物浸透測試腔試驗槽(Pesce Laboratories, Kennett Square, PA, USA)由兩個直徑為 51 mm 的腔室所組成(圖 2.1)，右側為放置化學物質之腔室體積為 75 mL，左側為流通採集介質的腔室體積為 100 mL。裁好的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，內層朝向採集介質。

實驗流程如圖 3.2 所示，採用 ASTM F739 之開放式路徑，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 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 恆溫水槽中，氮氣由微量調節閥及調節式浮子流量計(No. 03216-50, Cole-Parmer, USA)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由鐵弗龍管線連接 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, PE Auto-system XL)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°C 一分鐘後，以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇溫至 150°C

°C 且持續一分鐘。GC 注入口及偵測器的溫度分別為 200°C 與 250°C，載流氣體氮氣的流速為 30 mL/min。空氣樣本之 GC 檢量線值均大於 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)。

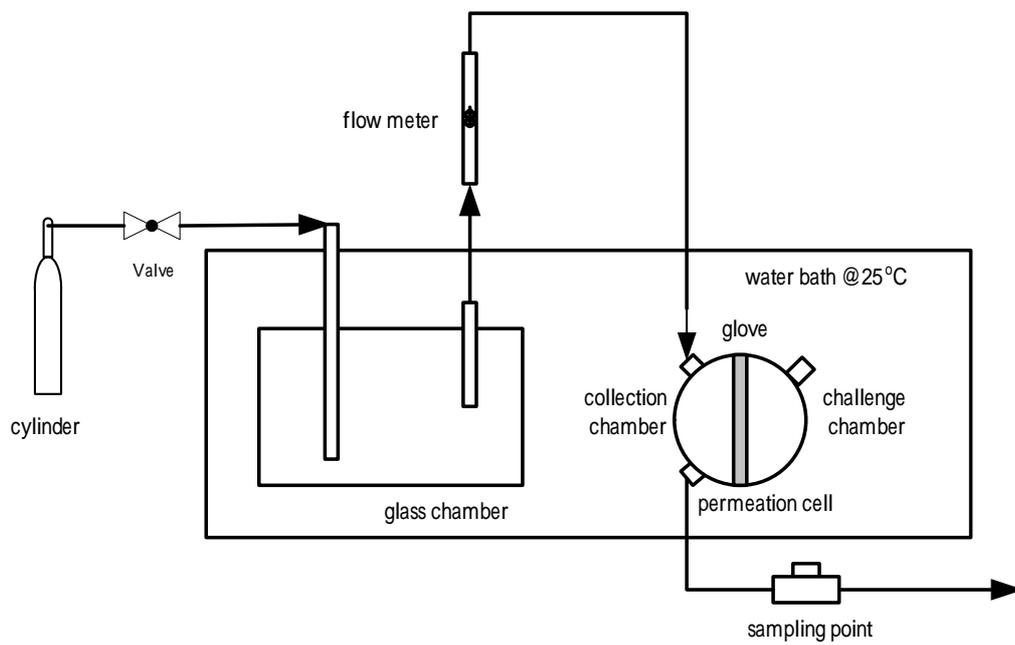


圖 3.2 開放式迴路浸透實驗流程

表 3.1 實驗之有機溶劑物化性質

| Solvent | Benzene | Toluene | Ethyl benzene | <i>p</i> -Xylene |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Formula | C ₆ H ₆ | C ₇ H ₈ | C ₈ H ₁₀ | C ₈ H ₁₀ |
| Grade | GR | GR | GC | GR |
| Purity (%) | 99% | 99% | 98% | 99.8% |
| MW | 78.1 | 92.1 | 106.2 | 106.2 |
| MV | 89.06 | 106.59 | 122.46 | 123.49 |
| ΔH _v | 8089 | 9080 | 10098 | 10128 |
| δ | 9.2 | 8.9 | 8.8 | 8.8 |
| Log Kow | 2.12 | 2.73 | 3.15 | 3.15 |
| WS | 1780 | 515 | 187 | 198 |
| SG | 0.88 | 0.87 | 0.87 | 0.86 |
| H | 0.23 | 0.27 | 0.34 | 0.30 |
| VIS | 0.73 | 0.55 | 0.60 | 0.70 |
| LDL | 0.06 | 0.75 | 0.31 | 0.04 |

Properties are @ 25°C and abbreviations are as follows.

MW, molecular weight (g/mole); MV, molar volume (cm³); ΔH_v, molar heat of vaporization (cal/mole) (Perry Chemical Engineers' Handbook); δ, solubility parameter ((cal/cm³)^{1/2}) was determined using Eq.2.3.2 ; 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) ;LDL, Limit Detection Level(mg/L).

3.3 實驗步驟

本研究實驗步驟主要參考 ASTM F739 之內容，其步驟詳述於下：

1. 手套以去離子水洗淨擦乾，於手掌平坦部位裁取測試所需面積之手套後，放置恆溫恆濕箱(25°C, 35%)24 小時。
2. 手套經電子天秤(AG245, Mettler Toledo, Switzerland)秤重 3 次後(精確值 0.1 mg)，以厚薄計(No.SM-112, Teclock, Japan)量測其 5 點厚度 (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再放置烘箱烘乾。
4. 手套裁好適當面積後由兩個鐵氟龍三角板固定於兩個腔室中間，兩腔室及手套用螺絲以 12.5 磅扭力扳手(No. 5063797, Onpin, USA)組裝。
5. 將鐵氟龍管線連接至浸透腔及 T 字型採樣點。
6. 將有機溶劑依其比例均勻混合取 75ml，迅速倒入測試腔右側，使手套表面全部接觸到有機溶劑，並立刻將測試腔右側端倒入口密封以避免有機溶劑於空氣中揮發。
7. 將測試腔放入 25±1°C 恆溫水槽，紀錄室溫及相對溼度。
8. 用浮子流量計(No. 03216-50, Cole-Parmer, USA)控制氮氣流量為 125 ml/min。
9. 此時即開始計算測試時間，並立即於採樣點取樣 50 μL，直接注入氣相層析儀中分析有機溶劑濃度。

10.每隔 10 分鐘連續採樣二小時，之後每隔 15 分鐘連續採樣至樣本中有

機溶劑濃度達到穩定狀態。

11.手套取下擦乾後，立刻稱重及測量厚度。

3.4 實驗材料

本實驗所使用的有機溶劑包括苯(Benzene, Merck, 101783)、甲苯(Toluene, Merck, 108325)、乙基苯(Ethyl benzene, Merck, 801372) 及對-二甲苯(p-Xylene, Merck, 108681)，其物化性質列於表 3.1。苯、甲苯及對-二甲苯均為分析級且純度>99%；乙基苯純度為 98%之 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 最大。由表 3.1 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，苯具有最大黏滯係數 0.73 及最小 $\text{Log}k_{ow}$ 2.12。各溶劑之溶解度參數 δ 則利用 ΔH_v 及 Eq.2.3.2 決定。

本研究使用二種不同有機溶劑防護手套，包括腈橡膠(Nitrile)及氯丁橡膠(Neoprene)，其特性列於表3.2。二種手套均為無支撐及無襯裡材質。

表 3.2 實驗手套之特性

| Glove | Brand | Thickness (mm) | Specific gravity (g/cm ³) | Solubility parameter [†] (cal/cm ³) ^{1/2} |
|----------|-------------------|-------------------|--|--|
| Nitrile | Best 737-11 (USA) | 0.57±0.02 | 1.30±0.09 | 11.2 |
| Neoprene | MAPA-414319 (USA) | 0.95±0.04 | 1.52±0.05 | 10.1 |

[†] Data from Perkins and Tippit, 1985

3.5 混合有機溶劑浸透高分子聚合物之質傳模式

若採用 ASTM F739 開放系統得到各有機溶劑之浸透濃度 C ，則可由下式計算手套單位元面積之浸透速率 J ($\text{ug}/\text{cm}^2/\text{min}$)：

$$J = \frac{CQ}{A} \quad \text{Eq.3.4.1}$$

式中 Q 為採集介質流量($125 \text{ mL}/\text{min}$)； A 為測試腔中手套接觸到有機溶劑之面積(20.4 cm^2)。當浸透達到穩定狀況時，浸透速率將趨於定值，此即為穩定浸透速率 J_s (Steady state permeation rate)。

ASTM F739 定義浸透速率達 $0.1 \text{ ug}/\text{cm}^2/\text{min}$ 時，所需要的時間為標準化破出時間。本研究基於方法偵測極限之因素，定義浸透濃度達 $10 \text{ ug}/\text{cm}^3$ 時，所需時間為標準化破出時間，簡稱為破出時間 (BT)(breakthrough time)。

各有機溶劑在手套之擴散係數 D 可由 Crank(1975)所得到之 Eq.2.2.5 式決定，並如同 Crank 假設有機溶劑在手套表面之濃度 $C_{z=0}$ 為其溶解度 S ；因此，將擴散係數 D 及穩定浸透速率 J_s 代入 Eq.2.2.3 可得到溶解度 S 如下式：

$$S = J_s \frac{L}{D} \quad \text{Eq.3.4.2}$$

Chao et. al(2003)利用 ASTM F739 浸透測試腔，研究單一有機溶劑浸透防護手套之質傳現象；假設浸透達到穩定狀況時，有機溶劑在接觸手套之表面濃度 C_0 為其有效濃度 C_E (ML^{-3})，且有機溶劑在手套背面之濃度 $C_{Z=L}$ 為其浸透濃度 C (ML^{-3})，則利用穩定浸透速率 J_s 及 Eq. 2.2.2 可決定其有效擴散係數 D_E (Effective diffusion coefficient, L^2T^{-1})如下：

$$D_E = J_s \frac{L}{C_0 - C} = J_s \frac{L}{C_E - C} \quad \text{Eq.3.4.3}$$

本研究之浸透物質為混合有機溶劑，各溶劑在手套表面之有效濃度 C_E 可由其密度 ρ_i (ML^{-3}) 決定如下：

$$C_E = \rho_i V_i \quad \text{Eq.3.4.4}$$

式中 V_i 為混合有機溶劑中，各溶劑之體積分率(dimensionless)。

第四章 結果與討論

4.1 純一溶劑之浸透

浸透實驗結束後，檢視 Nitrile 及 Neoprene 手套，外觀上無破損、穿透 (penetration)、變形或材質變化等現象；但是測得手套浸透後均產生膨脹，Nitrile 及 Neoprene 厚度分別平均增加約 20% 與 35%，其中 Neoprene 手套膨脹程度較大。圖 4.1 為四種純一有機溶劑於採集介質中得到之浸透濃度，依據圖 2.2 ASTM F739 之分類，四種有機溶劑在 Nitrile 及 Neoprene 手套之浸透行為屬於 A 型模式。

表 4.1 為四種純一有機溶劑於防護手套之穩定浸透速率及破出時間，Nitrile 手套的穩定浸透速率最小且破出時間較長，因此其防護效果較佳。BTEX 四種有機溶劑之穩定浸透速率為：苯 > 甲苯 > 乙基苯 > 對-二甲苯，其中苯的 $\text{Log}k_{ow}$ 2.13 最小，對-二甲苯 $\text{Log}k_{ow}$ 3.26 最大；圖 4.2 顯示溶劑對於二種手套之穩定浸透速率，均與其 $\text{Log}K_{ow}$ 成負相關，且相關性非常顯著 ($p < 0.05$)。

表 4.1 發現四種有機溶劑之破出時間大致為：對-二甲苯 > 乙基苯 > 甲苯 > 苯，與穩定浸透速率之趨勢相反；圖 4.3 顯示有機溶劑之破出時間，均與其 $\text{Log}k_{ow}$ 值呈現正相關 ($p < 0.1$)。如圖 4.2 及 4.3 所示，有機溶劑之

$\text{Log}k_{ow}$ 對其在防護手套的浸透性有顯著影響，而 $\text{Log}k_{ow}$ 值較小之溶劑，可視為極性物質。依據相似互溶原理可知，極性溶劑易溶解於極性聚合體。由於手套為極性材質，因此 $\text{Log}k_{ow}$ 值較小之極性溶劑可能會有較大之浸透性。所以就純一溶劑而言，手套對於 $\text{Log}k_{ow}$ 值大之非極性溶劑的將防護性效果較佳。

Nitrile 及 Neoprene 手套之溶解度參數(δ)分別為 11.2 與 10.1 (cal/cm^3)^{1/2} (參見表 3.2)，苯、甲苯、乙基苯及對-二甲苯之溶解度參數詳列於表 3.1，圖 4.4 顯示純一溶劑與二種材質手套之 $|\Delta\delta|$ 值，和其破出時間成正相關($p < 0.5$)。由溶解度參數理論可知， $|\Delta\delta|$ 值愈小則有機溶劑較易溶解於高分子聚合體中；因此，可能導致較快的破出時間。Forsberg 及 Faniadis (1986) 研究 Toluene 浸透 Butyl 及 PVA 防護手套，發現 $|\Delta\delta|$ 值愈大，則有機溶劑浸透防護手套之破出時間較長；其結果與本研究有相同現象，但其並未討論穩定浸透速率與 $|\Delta\delta|$ 之相關性。

圖 4.5 顯示純一溶劑與二種材質手套之 $|\Delta\delta|$ 值，和其穩定浸透速率成負相關($p < 0.5$)。因為 $|\Delta\delta|$ 值愈小，則有機溶劑較易溶解於高分子聚合體中，所以可能導致較大的浸透速率。由純一溶劑之浸透結果可推測，當手套與溶劑之溶解度參數值愈接近，則此溶劑之穩定浸透速率較大且破出時間較快；換言之，防護效果較差。

本研究針對純一溶劑在防護手套之浸透性，發現溶劑的 $\text{Log}k_{ow}$ 值及 $|\Delta\delta|$ 值均與其穩定浸透速率和破出時間有相關性；換言之，相似互溶原理及溶解度參數理論可解釋純一溶劑在防護手套之浸透性。表 4.2 為一般常用溶劑之 $\text{Log}K_{ow}$ 及 δ 值，由圖 4.6 發現兩者有顯著相關性 ($p < 0.001$)，因此相似互溶原理及溶解度參數理論應為相同之學理基礎；但是溶劑之 K_{ow} 值為常用物化參數，所以相似互溶原理較具應用性。

表 4.1 純一溶劑之穩定浸透速率及破出時間

| Glove | Benzene | | Toluene | | Ethyl benzene | | <i>p</i> -Xylene | |
|----------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| | J_s (ug/cm ² /min) | BT (min) |
| Nitrile | 819 | 14 | 551 | 31 | 233 | 52 | 167 | 61 |
| Neoprene | 1191 | 20 | 912 | 21 | 328 | 27 | 285 | 27 |

J_s (ug/cm²/min), steady state permeation rate ; BT, breakthrough time

表 4.2 常用溶劑之 K_{ow} 與溶解度參數(δ)

| Solvent | δ^* ((cal/cm ³) ^{1/2}) | Log K_{ow}^\dagger |
|-----------------------|--|----------------------|
| Dichloromethane | 10.0 | 1.25 |
| 1,2-Dichloroethane | 10.0 | 1.45 |
| Chloroform | 9.2 | 1.97 |
| Trichloroethylene | 9.3 | 2.53 |
| Benzene | 9.2 | 2.12 |
| Toluene | 8.9 | 2.73 |
| Styrene | 9.3 | 2.95 |
| Ethyl benzene | 8.8 | 3.15 |
| Xylene | 8.8 | 3.15 |
| Methanol | 14.4 | -0.77 |
| 1,1,2-Trichloroethane | 9.9 | 2.17 |
| Carbon tetrachloride | 8.6 | 2.64 |
| Ethanol | 12.7 | -0.32 |
| Methyl ethyl ketone | 9.3 | 0.26 |

* solubility parameter (cal/cm³)^{1/2}

† Log K_{ow} , octanol-water partition coefficient

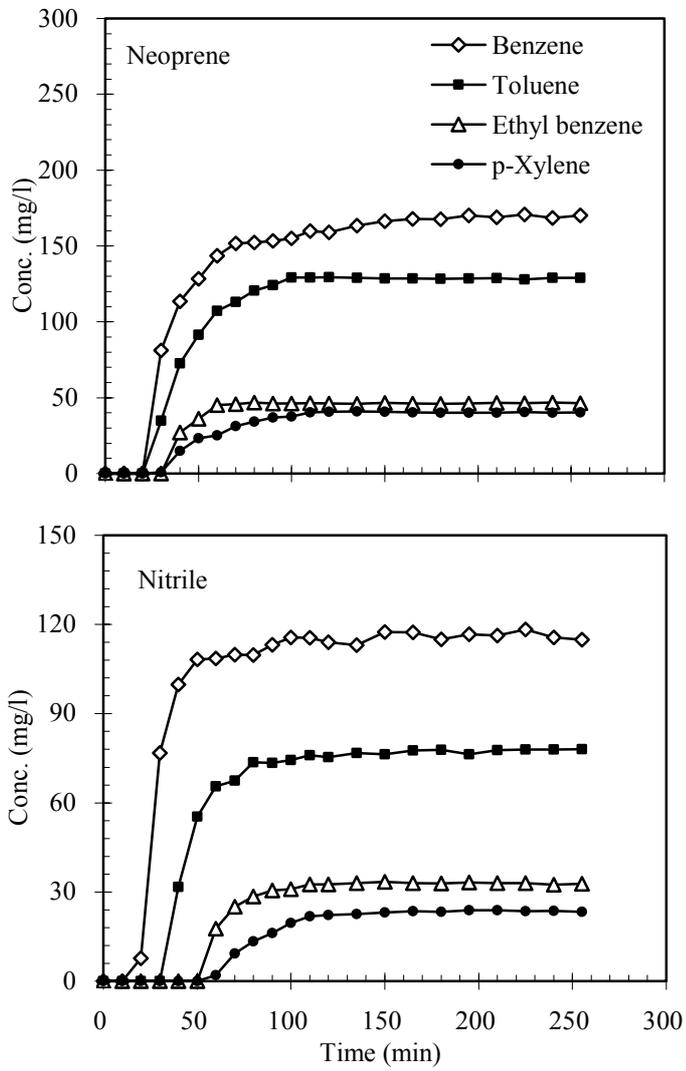


圖 4.1 純一有機溶劑於採集介質之浸透濃度

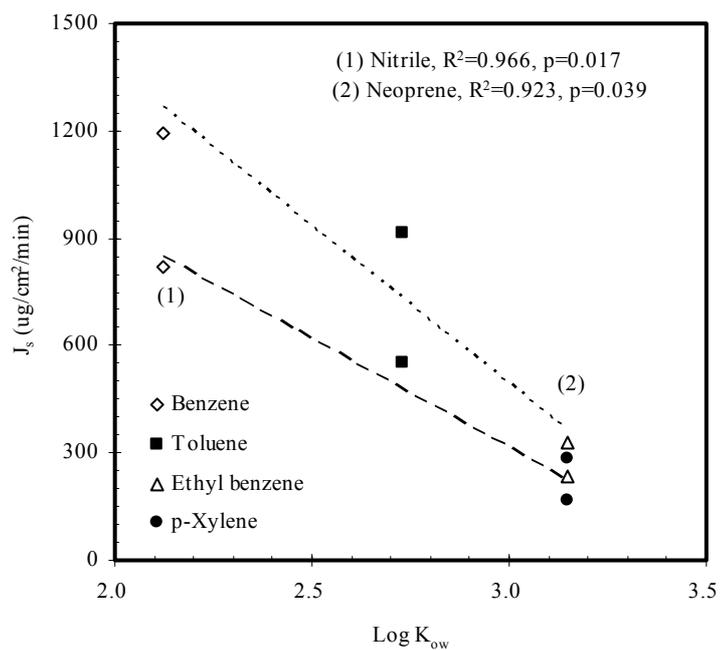


圖 4.2 純一溶劑之穩定浸透速率與其 $\text{Log}K_{ow}$ 相關性

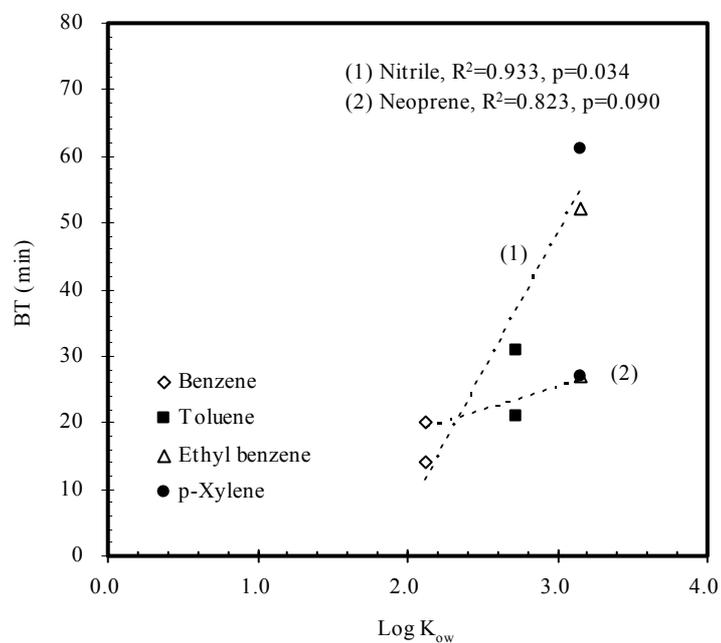


圖 4.3 純一溶劑之破出時間與其 K_{ow} 相關性

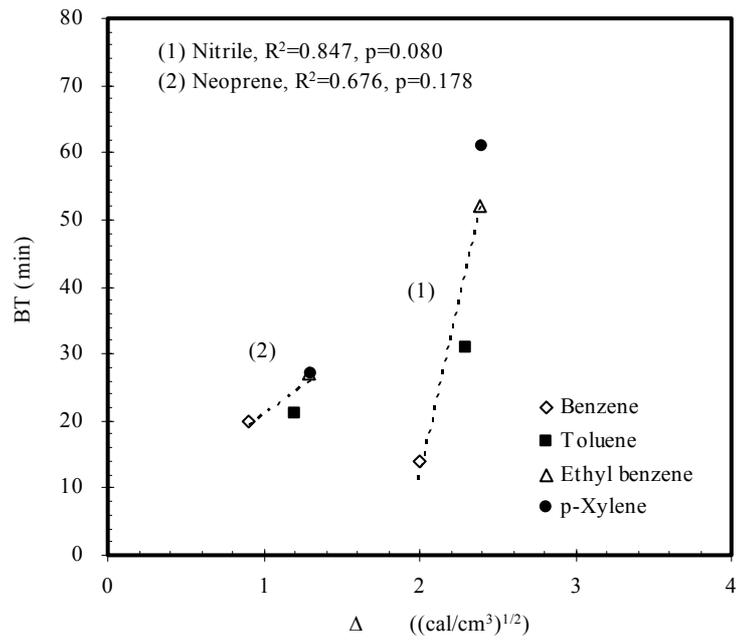


圖 4.4 純一溶劑之破出時間與手套溶解度參數($\Delta\delta$)相關性

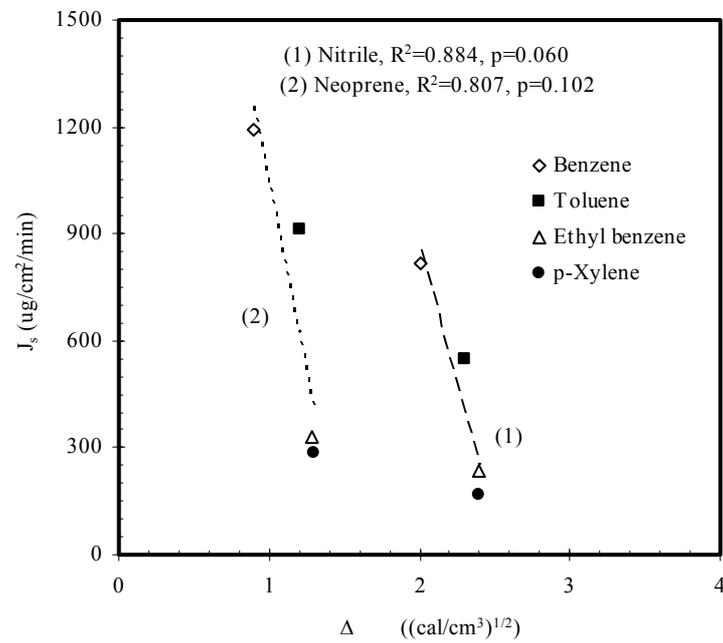


圖 4.5 純一溶劑之穩定浸透速率與手套溶解度參數($\Delta\delta$)相關性

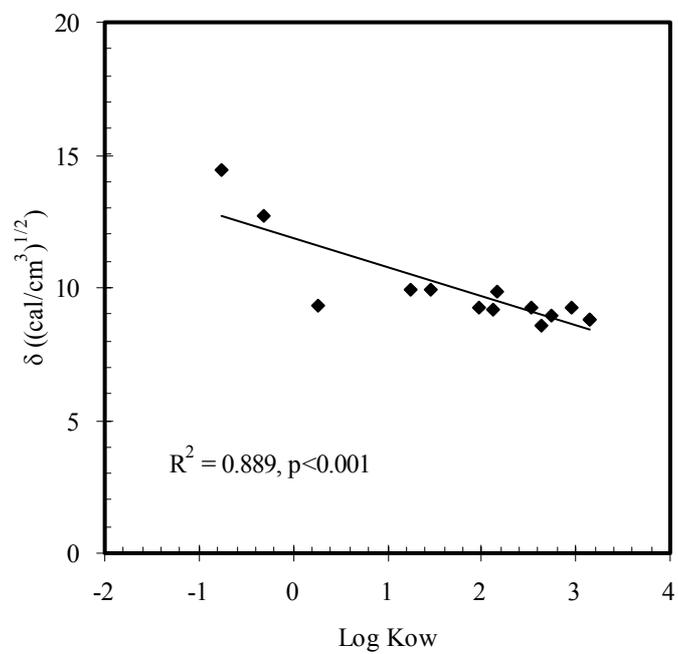


圖 4.6 溶劑之 K_{ow} 與溶解度參數(δ)之相關性

4.2 混合溶劑之破出時間

混合溶劑以不同比例浸透 Nitrile 手套，圖 4.7 為等體積苯、甲苯及乙基苯混合後，於採集介質中得到之浸透濃度變化；苯及乙基苯在混合溶劑中的莫耳分率(X_i)為 0.39 與 0.28，而其穩定浸透濃度分別約為 44 和 14 mg/L，混合溶劑在 Nitrile 手套之浸透行為亦屬於 A 型模式。

許多研究發現有機溶劑經過混合後，有可能較純一溶劑提早破出防護手套，此即共溶劑效應(Mickelson et al. 1986; Forsberg and Faniadis 1986; Que Hee et al. 1998)。本研究混合溶劑浸透試驗結果顯示(參見表 4.3)，混合溶劑之個別破出 Nitrile 手套時間，均介於個別溶劑之最大與最小破出時間內。舉例來說，在苯/甲苯/乙基苯混合溶劑中，最小及最大之純一溶劑破出時間分別為苯 14 min 與乙基苯 52 min；如表 4.3 所示，三個溶劑混合之破出時間均介於 14~52 min。

針對純一溶劑浸透試驗，發現溶劑破出手套時間與其 $\text{Log}K_{ow}$ 值呈正相關。表 4.3 混合溶劑浸透試驗結果顯示，溶劑 $\text{Log}K_{ow}$ 值最大者，混合後會較純一浸透試驗提早破出手套，而 $\text{Log}K_{ow}$ 值最小之溶劑則破出時間延後。至於三成份混合中， $\text{Log}K_{ow}$ 值居中的甲苯，其破出時間無法藉由溶劑之 $\text{Log}K_{ow}$ 值作比較。

Que Hee 等人(1998)探討農藥 Lannate L (97% Methomyl) 及其 Reconstituted 配方(Methomyl 溶於 Methanol/Isopropanol)，對於 Sol-Vex Nitrile 手套的浸透性。結果發現由於添加 Methanol 及 Isopropanol，而導致 Methomyl 的破出時間從 190~240 min 提前為 110~130 min，其中 Methomyl、Methanol 及 Isopropanol 之 $\text{Log}K_{ow}$ 分別為 0.93、-0.48 及 -0.16，因 Methanol 及 Isopropanol 有較大的極性，而與 $\text{Log}K_{ow}$ 值最大之 Methomyl

混合時，造成 Methomyl 破出時間提前。

Forsberg 及 Faniadis (1986) 研究中，探討 Ethanol 與 Methanol 浸透 PVC 防護手套，其中 Ethanol 及 Methanol 之破出時間分別為 100 min 與 1 min。若 Ethanol 與 Methanol 混合後，浸透 PVC 手套之破出時間均超過 4 hr，並未介於 1~100 min 之間，其結果未符合前述溶劑 $\text{Log}K_{ow}$ 值的推論。

Mickelson (1986) 及其研究團隊，探討 Methanol 及 n-Butyl acetate 混合溶劑浸透 Nitrile 手套，100 % 之 n-Butyl acetate 與 Methanol 之破出時間分別為 59 min 和 111 min。對於 75% n-Butyl acetate 與 25% Methanol 混合溶劑，Methanol 及 n-Butyl acetate 之破出時間均分別提早至約 28 與 30 min，此結果亦不符合前述之推論。

本研究利用溶解度參數理論探討混合溶劑浸透手套之破出時間，首先計算混合溶劑之溶解度參數 (δ_{mix})，並分別得到各別溶劑及混合溶劑與手套之溶解度參數的差值 ($|\Delta\delta|$ 和 $|\Delta\delta_{mix}|$)；比較各別溶劑之 $|\Delta\delta|$ 與混合溶劑之 $|\Delta\delta_{mix}|$ ， $|\Delta\delta_{mix}|$ 較 $|\Delta\delta|$ 大者，其混合後的破出時間將增加，反之亦然。以表 4.4 苯(29%)、甲苯(50%)及乙基苯(21%)三成分混合試驗為例，混合溶劑之 δ_{mix} 為 $8.95 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，其與手套的 $|\Delta\delta_{mix}|$ 為 $2.25 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，苯與手套之 $|\Delta\delta|$ 較 $|\Delta\delta_{mix}|$ 小；因此，苯在此混合溶劑中的破出時間，由 14 min 延至 33 min。目前文獻中尚未有利用溶解度參數理論，探討混合溶劑破出時間之研究。

表 4.5 為應用前述溶解度參數理論於 Mickelson 等人(1986)之研究結果，對於三個混合溶劑配方分別浸透 Nitrile 及 Viton 防護手套，其破出時間均符合溶解度參數之推論。例如 75% n-Butyl acetate 與 25% Methanol 混合溶劑浸透 Nitrile 手套，Methanol 及 n-Butyl acetate 之 $|\Delta\delta|$ 均大於

$|\Delta\delta_{\text{mix}}|$ ，因此其破出時間均提早。未來可持續探討溶解度參數理論，於混合溶劑之應用性。

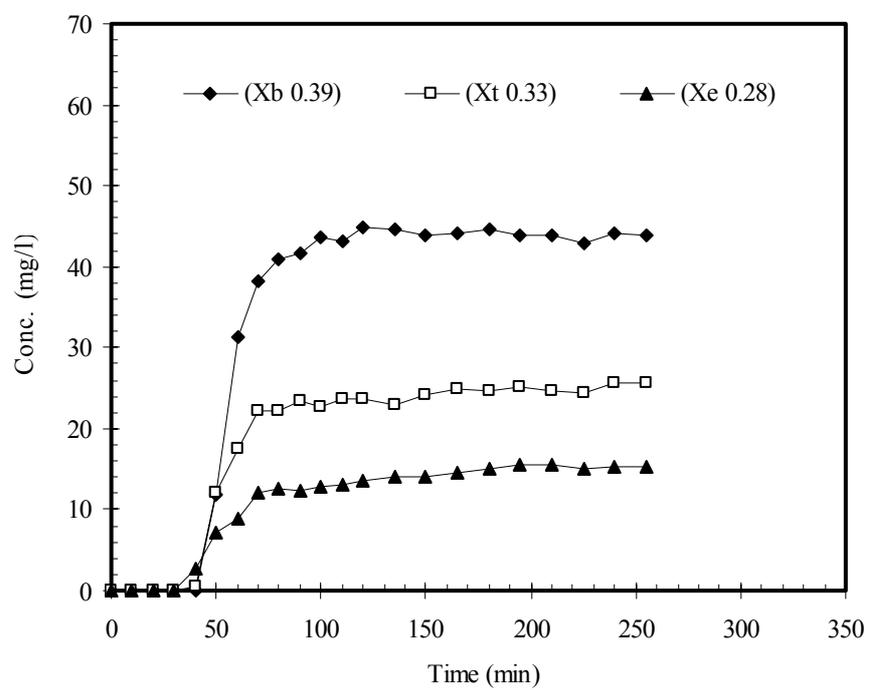


圖 4.7 三成分溶劑於採集介質中之浸透濃度

表 4.3 混合有機溶劑之破出時間

| Benzene | | Toluene | | | |
|---------|---------|------------------|---------|---------------|---------|
| X_b | BT(min) | X_t | BT(min) | | |
| 0.23 | 44 | 0.77 | 36 | | |
| 0.37 | 31 | 0.63 | 31 | | |
| 0.54 | 34 | 0.46 | 29 | | |
| 0.70 | 24 | 0.30 | 26 | | |
| 0.83 | 24 | 0.17 | 28 | | |
| 1 | 14 | 1 | 31 | | |
| Benzene | | Ethyl benzene | | | |
| X_b | BT(min) | X_e | BT(min) | | |
| 0.26 | 54 | 0.74 | 52 | | |
| 0.41 | 37 | 0.59 | 43 | | |
| 0.58 | 35 | 0.42 | 43 | | |
| 0.73 | 23 | 0.27 | 34 | | |
| 0.85 | 23 | 0.15 | 36 | | |
| 1 | 14 | 1 | 52 | | |
| Toluene | | Ethyl benzene | | | |
| X_t | BT(min) | X_e | BT(min) | | |
| 0.22 | 88 | 0.78 | 44 | | |
| 0.37 | 48 | 0.63 | 50 | | |
| 0.54 | 44 | 0.46 | 44 | | |
| 0.70 | 34 | 0.30 | 37 | | |
| 0.82 | 32 | 0.18 | 40 | | |
| 1 | 31 | 1 | 52 | | |
| Toluene | | <i>p</i> -Xylene | | | |
| X_t | BT(min) | X_x | BT(min) | | |
| 0.23 | 83 | 0.77 | 59 | | |
| 0.37 | 43 | 0.63 | 40 | | |
| 0.54 | 43 | 0.46 | 44 | | |
| 0.70 | 34 | 0.30 | 39 | | |
| 0.82 | 44 | 0.18 | 49 | | |
| 1 | 31 | 1 | 61 | | |
| Benzene | | Toluene | | Ethyl benzene | |
| X_b | BT(min) | X_t | BT(min) | X_e | BT(min) |
| 0.24 | 26 | 0.59 | 30 | 0.17 | 46 |
| 0.29 | 33 | 0.50 | 30 | 0.21 | 36 |
| 0.30 | 44 | 0.25 | 30 | 0.45 | 46 |
| 0.39 | 32 | 0.33 | 31 | 0.28 | 40 |
| 0.66 | 26 | 0.18 | 32 | 0.16 | 36 |
| 1 | 14 | 1 | 31 | 1 | 52 |

X_i , mole fraction; BT, breakthrough time; Subscript means the organic solvent.

表 4.4 三成份混合溶劑之破出時間與溶解度參數之相關性

| Solvent [†] | δ_s | $ \Delta\delta $ ($ \delta_p - \delta_s $) | δ_{mix} (Eq.2.3.3) | $ \Delta\delta_{mix} $ ($ \delta_p - \delta_{mix} $) | BT (min) | |
|----------------------|------------|---|------------------------------|---|----------|---------|
| | | | | | Pure | Mixture |
| Benzene (29%) | 9.2 | 2 | | | 14 | 33 |
| Toluene (50%) | 8.9 | 2.3 | 8.95 | 2.25 | 31 | 30 |
| Ethyl benzene (21%) | 8.8 | 2.4 | | | 52 | 36 |

[†] % (X_i)

* δ (cal/cm³)^{1/2}

Nitrile ($\delta_p=11.2$)

表 4.5 溶解度參數理論與破出時間之文獻探討

| Solvent [†] | δ | $\Delta\delta$ | δ_{mix} | $\Delta\delta_{\text{mix}}$ | BT(min) | |
|--|----------|----------------|-----------------------|-----------------------------|----------|---------|
| | | | | | Pure | Mixture |
| <i>Case I (Nitrile ($\delta_p=11.2$))</i> | | | | | | |
| Methanol (25%) | 14.5 | 3.3 | 9.98 | 1.22 | 111 | 28 |
| n-Butyl acetate (75%) | 8.3 | 2.9 | | | 59 | 30 |
| <i>Case II (Viton ($\delta_p=10.1$))</i> | | | | | | |
| n-Hexane (90%) | 7.2 | 2.9 | 7.41 | 2.69 | ∞ | 38 |
| Methyl ethyl ketone (10%) | 9.3 | 0.8 | | | 5 | 40 |
| <i>Case III (Nitrile ($\delta_p=11.2$))</i> | | | | | | |
| Toluene (50%) | 8.9 | 2.3 | 8.85 | 2.35 | 33 | 33 |
| p-Xylene (50%) | 8.8 | 2.4 | | | 53 | 35 |

Date from Mickelson et al. (1986)

[†] % (W/W)

* δ (cal/cm³)^{1/2}

4.3 混合溶劑之浸透速率

圖 4.8 為苯、甲苯及乙基苯以不同比例混合所得到之浸透濃度，結果顯示各別溶劑之穩定浸透濃度，與其在混合溶劑中的莫耳分率(X_i)成正相關；而且溶劑經過不同比例混合後之浸透濃度，均較其純一溶劑($X_i=1$)的浸透濃度低。因此，混合溶液中個別溶劑浸透防護手套，對勞工手部皮膚可能暴露之濃度，可能較其純一溶劑為低。

表 4.6 及 4.7 為不同莫耳分率(X_i)之混合有機溶劑，浸透 Nitrile 手套的穩定浸透速率，結果發現相同溶劑配方以不同比例混合時，個別溶劑之穩定浸透速率與其莫耳分率(X_i)有顯著相關。以表 4.1 單一純溶劑之穩定浸透速率($J_{i,p}$)乘以其莫耳分率(X_i)，得到其在混合溶劑中之預測穩定浸透速率($J_{i,pred}$)：

$$J_{i,pred} = X_i J_{i,p} \quad \text{Eq.4.3.1}$$

圖 4.9 顯示預測之個別穩定浸透速率與表 4.6 及 4.7 的實驗值，有顯著相關性($R^2=0.94$ ， $p<0.001$)，而且回歸式之斜率趨近於 1，表示預測值非常接近於實驗值。因此，混合溶劑之總穩定浸透速率(J_{pred})可利用個別溶劑的莫耳分率(X_i)推估：

$$J_{pred} = \sum_{i=1}^n X_i J_{i,p} \quad \text{Eq.4.3.2}$$

不同比例混合溶劑之溶解度參數值可利用 Eq.2.3.3 計算，並可得到混合溶劑與 Nitrile 手套之 $|\Delta\delta|$ 值；

$$\delta_{mix} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n} \right) \delta_i \quad \text{Eq.2.3.3}$$

圖 4.10 顯示 $|\Delta\delta_{\text{mix}}|$ 值與混合溶劑之總穩定浸透速率成負相關 ($p < 0.05$)，此與純一溶劑有相同的趨勢；因此，溶解度參數理論應可適於解釋混合溶劑之浸透現象。由表 4.6 及 4.7 可知，本研究所試驗之 BTEX 混合溶劑，其總穩定浸透速率大致介於其純一溶劑的最大與最小穩定浸透速率值之間。例如：苯、甲苯及乙基苯三成分混合試驗中，最大及最小之純一溶劑穩定浸透速率，分別為苯 $819 \text{ ug/cm}^2/\text{min}$ 與乙基苯 $233 \text{ ug/cm}^2/\text{min}$ ，三成分混合之總穩定浸透速率均介於 $233 \sim 819 \text{ ug/cm}^2/\text{min}$ ，此現象可利用溶解度參數理論解釋。因為由 Eq.2.3.3 得到混合溶劑之溶解度參數 $|\Delta\delta_{\text{mix}}|$ 值，其介於純一溶劑之 δ 最大值(苯 $9.2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)與最小值(乙基苯 $8.8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)之間。

溶解度參數理論亦可說明 Eq.4.2.2 總穩定浸透速率(J_{pred})關係式，比較 Eq.2.3.3 及 Eq.4.2.2，發現本研究所配置之各成分比例，其莫耳分率(X_i)與 $\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n}$ 相關性非常高 ($R^2 = 0.961, p < 0.001$)，且回歸關係式的斜率非常接近 1。若以 $\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n}$ 取代 Eq.4.3.2 之 X_i ，總穩定浸透速率(J_{pred})關係式如下：

$$J_{\text{pred}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n} \right) J_{i,p} \quad \text{Eq.4.3.3}$$

圖 4.11 為利用 Eq.4.3.3 得到之混合總穩定浸透速率(J_{pred})與實驗結果比較，兩者有顯著相關性 ($R^2 = 0.914, p < 0.001$)，且預測值非常趨近於實驗值。莫耳分率(X_i)與溶解度參數理論之 $\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n}$ ，其物化相關性尚不明瞭，未來宜深入研究兩者之理論意義，並於不同材質手套及溶劑作探討。

表 4.6 雙成分溶劑於 Nitrile 手套之穩定浸透速率、擴散係數及溶解度

| Benzene | | | | Toluene | | | |
|---------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|
| X_b | J_b | D_b | S_b | X_t | J_t | D_t | S_t |
| 0.23 | 130 | 1.20 | 0.68 | 0.77 | 539 | 1.33 | 2.56 |
| 0.37 | 378 | 1.27 | 1.72 | 0.64 | 390 | 1.28 | 1.76 |
| 0.54 | 493 | 1.27 | 2.32 | 0.46 | 244 | 1.34 | 1.10 |
| 0.70 | 651 | 1.51 | 2.55 | 0.30 | 167 | 1.54 | 0.64 |
| 0.83 | 727 | 1.67 | 2.57 | 0.17 | 80 | 1.52 | 0.31 |
| 1 | 819 | 1.58 | 2.74 | 1 | 551 | 1.17 | 2.68 |
| Benzene | | | | Ethyl benzene | | | |
| X_b | J_b | D_b | S_b | X_e | J_e | D_e | S_e |
| 0.26 | 137 | 0.83 | 0.95 | 0.74 | 189 | 0.85 | 1.29 |
| 0.41 | 261 | 0.92 | 1.58 | 0.59 | 150 | 0.97 | 0.86 |
| 0.58 | 429 | 1.23 | 2.00 | 0.42 | 131 | 1.04 | 0.72 |
| 0.73 | 541 | 1.29 | 2.34 | 0.27 | 89 | 1.27 | 0.40 |
| 0.85 | 621 | 1.31 | 2.66 | 0.15 | 55 | 1.31 | 0.24 |
| 1 | 819 | 1.58 | 2.74 | 1 | 233 | 0.89 | 1.47 |
| Toluene | | | | Ethyl benzene | | | |
| X_t | J_t | D_t | S_t | X_e | J_e | D_e | S_e |
| 0.22 | 42 | 0.60 | 0.40 | 0.78 | 191 | 0.91 | 1.17 |
| 0.37 | 187 | 0.78 | 1.30 | 0.63 | 138 | 0.65 | 1.14 |
| 0.54 | 238 | 0.91 | 1.47 | 0.46 | 128 | 0.97 | 0.74 |
| 0.70 | 425 | 1.05 | 2.22 | 0.30 | 112 | 1.10 | 0.56 |
| 0.82 | 489 | 1.23 | 2.30 | 0.18 | 50 | 1.32 | 0.22 |
| 1 | 551 | 1.17 | 2.68 | 1 | 233 | 0.89 | 1.47 |
| Toluene | | | | <i>p</i> -Xylene | | | |
| X_t | J_t | D_t | S_t | X_x | J_x | D_x | S_x |
| 0.23 | 59 | 0.71 | 0.49 | 0.77 | 146 | 0.84 | 1.03 |
| 0.37 | 188 | 0.81 | 1.20 | 0.63 | 136 | 0.96 | 0.74 |
| 0.54 | 302 | 0.92 | 1.84 | 0.46 | 94 | 1.00 | 0.52 |
| 0.70 | 511 | 1.02 | 2.56 | 0.30 | 69 | 1.03 | 0.35 |
| 0.82 | 540 | 1.26 | 2.66 | 0.18 | 41 | 1.08 | 0.24 |
| 1 | 551 | 1.17 | 2.68 | 1 | 167 | 0.73 | 1.31 |

X_i , mole fraction; J_i ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$), steady state permeation rate; D_i ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$), diffusion coefficient; S_i (g/cm^3), solubility; Subscript means the organic solvent.

表 4.7 三成分溶劑於 Nitrile 手套之穩定浸透速率、擴散係數及溶解度

| Benzene | | | | Toluene | | | | Ethyl benzene | | | |
|---------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| X_b | J_b | D_b | S_b | X_t | J_t | D_t | S_t | X_e | J_e | D_e | S_e |
| 0.24 | 201 | 1.21 | 0.95 | 0.59 | 395 | 1.02 | 2.21 | 0.17 | 49 | 1.12 | 0.25 |
| 0.29 | 244 | 1.09 | 1.30 | 0.50 | 307 | 1.03 | 1.74 | 0.21 | 69 | 1.13 | 0.36 |
| 0.30 | 219 | 1.10 | 1.16 | 0.25 | 105 | 0.93 | 0.66 | 0.45 | 137 | 0.97 | 0.82 |
| 0.39 | 311 | 1.28 | 1.43 | 0.33 | 174 | 1.14 | 0.90 | 0.28 | 108 | 0.76 | 0.84 |
| 0.66 | 584 | 1.30 | 2.51 | 0.18 | 83 | 1.00 | 0.46 | 0.16 | 58 | 1.20 | 0.27 |
| 1 | 819 | 1.58 | 2.74 | 1 | 551 | 1.17 | 2.68 | 1 | 233 | 0.89 | 1.47 |

X_i , mole fraction; J_i ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$), steady state permeation rate; D_i ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$), diffusion coefficient; S_i (g/cm^3), solubility; Subscript means the organic solvent.

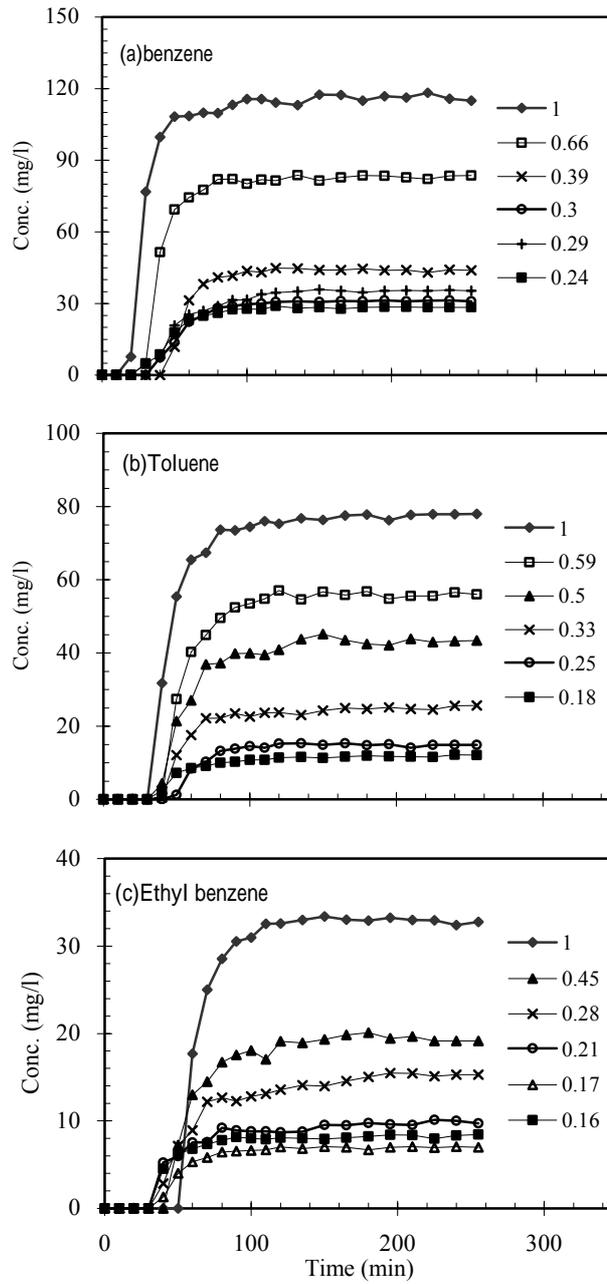


圖 4.8 不同比例之三成分溶劑於採集介質中浸透濃度

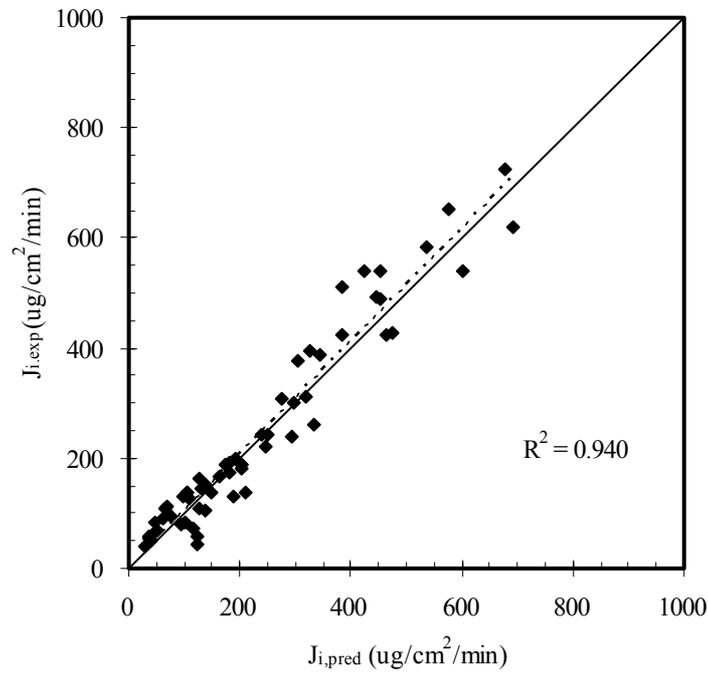


圖 4.9 混合有機溶劑中個別穩定浸透速率實驗值與預測值之相關性

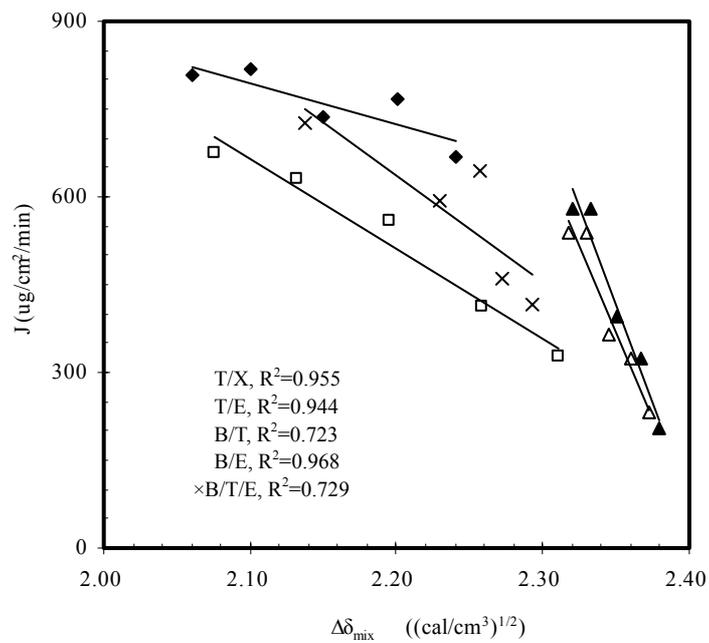


圖 4.10 混合溶劑之穩定浸透速率與 $\Delta\delta$ 相關性

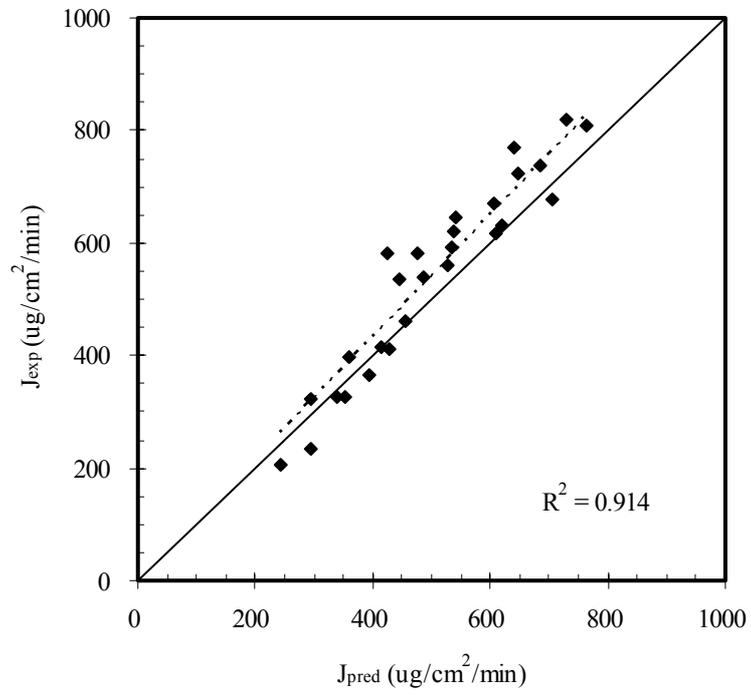


圖 4.11 混合有機溶劑總穩定浸透速率實驗值與預測值之相關性

4.4 擴散係數與溶解度

利用累積浸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 ，以 Eq.2.2.5 及 Eq.3.4.2 分別計算混合配方中個別溶劑在 Nitrile 手套之擴散係數 D ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$)與溶解度 S (g/cm^3) (見表 4.6 及表 4.7)。許多文獻研究認為溶劑在聚合物材質手套中之擴散係數可視為常數(Chao et al. 2003; Aminabhavi et al. 1996; Vahdat 1991; Crank 1975)。本研究結果發現苯、甲苯、乙基苯及對-二甲苯在不同配方中，其擴散係數之變異係數(%)分別為 17、24、18 與 14，因此溶劑之擴散係數並非為一常數。由表 4.6 及 4.7 發現溶劑在同一配方中，其擴散係數受到莫耳分率影響。

Zellers 等人(1993)研究中指出，混合有機溶劑之擴散係數並非一定值常數，而某些溶劑之擴散係數與其混合濃度、混合體積呈現指數相關；表 4.8 為本研究各溶劑之 $\text{Log}D$ 值與其混合溶劑濃度的相關性，發現僅對-二甲苯($R^2=0.844$)及苯($R^2=0.539$)的相關性較高。

有機溶劑浸透 Nitrile 手套之文獻中，指出擴散係數與溶劑之 $\text{Log}K_{ow}$ 有相關性(Chao et al. 2003；Tsai and Que Hee 1996)。本研究發現，在混合溶劑配方中， $\text{Log}K_{ow}$ 值較小的溶劑，其擴散係數(D)與莫耳分率(X_i)呈現正相關；而 $\text{Log}K_{ow}$ 值最大者，則其擴散係數與莫耳分

率呈現負相關(參見表 4.9)。換言之，極性小的溶劑在混合配方中，其擴散係數隨混合比例增加而降低。

表 4.6 及 4.7 亦顯示溶劑在同一配方中，其溶解度與莫耳分率呈現正相關。如同穩定浸透速率之 Eq.4.3.1，單一純溶劑之溶解度($S_{i,p}$)乘以其莫耳分率(X_i)，得到其在混合配方中之預測溶解度($S_{i,pred}$)：

$$S_{i,pred} = X_i S_{i,p} \quad \text{Eq.4.4.1}$$

圖 4.12(a)顯示預測之混合配方中的溶劑溶解度($S_{i,pred}$)與表 4.6 及 4.7 的實驗值，有顯著相關性($R^2=0.929$ ， $p<0.001$)，而且預測值非常接近實驗值。此外，溶劑在 Nitrile 手套之溶解度應可利用溶解度參數理論解釋，因此以 $\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n}$ 取代 Eq.4.4.1 中之 X_i 項，可得到另一預測溶解度($S_{i,pred}$)；圖 4.12(b)顯示此預測之溶劑溶解度與實驗值亦有顯著相關性($R^2=0.874$ ， $p=0.001$)。

表4.8 擴散係數之對數與混合有機溶劑濃度之相關性

| Organic Solvent | Correlation | R ² |
|------------------|---------------------------------|----------------|
| Benzene | $\text{Log}D_b=0.288C_b-5.029$ | 0.539 |
| Toluene | $\text{Log}D_t=-0.219C_t-4.904$ | 0.150 |
| Ethyl benzene | $\text{Log}D_e=-0.249C_e-4.895$ | 0.310 |
| <i>p</i> -Xylene | $\text{Log}D_x=0.187C_x-5.089$ | 0.844 |

$C_i(\text{mg/l})=C_E(\text{mg/l})$, concentration of mixture solvent; D_i ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$), diffusion coefficient.

表4.9 擴散係數與莫耳分率之相關性

| Solvent Mixture | Correlation | R ² |
|-------------------------------|--|----------------|
| Benzene/Toluene | $D_b=0.447(X_b)(\%)D_{b,100\%}+1E-05$ | 0.869 |
| | $D_t=-0.36(X_t)(\%)D_{t,100\%}+2E-05$ | 0.730 |
| Benzene/Ethyl benzene | $D_b=1.61(X_b)(\%)D_{b,100\%}+9E-06$ | 0.915 |
| | $D_e=-1.06(X_e)(\%)D_{e,100\%}+2E-05$ | 0.966 |
| Toluene/Ethyl benzene | $D_t=0.858(X_t)(\%)D_{t,100\%}+4E-06$ | 0.990 |
| | $D_e=-0.928(X_e)(\%)D_{e,100\%}+1E-05$ | 0.662 |
| Toluene/ <i>p</i> -Xylene | $D_t=0.93(X_t)(\%)D_{t,100\%}+5E-06$ | 0.944 |
| | $D_x=-0.482(X_e)(\%)D_{x,100\%}+1E-05$ | 0.900 |
| Benzene/Toluene/Ethyl benzene | $D_b=0.348(X_b)(\%)D_{b,100\%}+1E-05$ | 0.523 |
| | $D_t=0.255(X_t)(\%)D_{t,100\%}+9E-06$ | 0.162 |
| | $D_e=-0.619(X_e)(\%)D_{e,100\%}+1E-05$ | 0.279 |

X_i (%), percentage of mole fraction; D_i ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$), diffusion coefficient;

Subscript means the organic solvent.

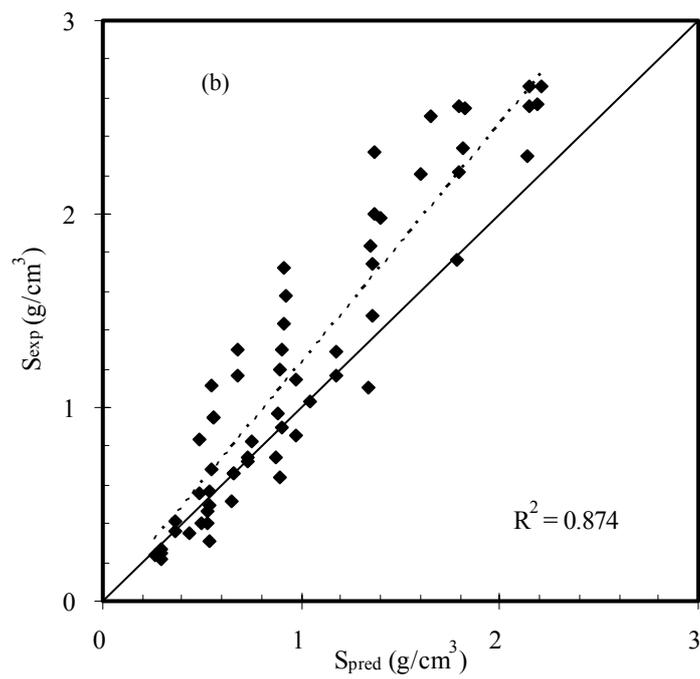
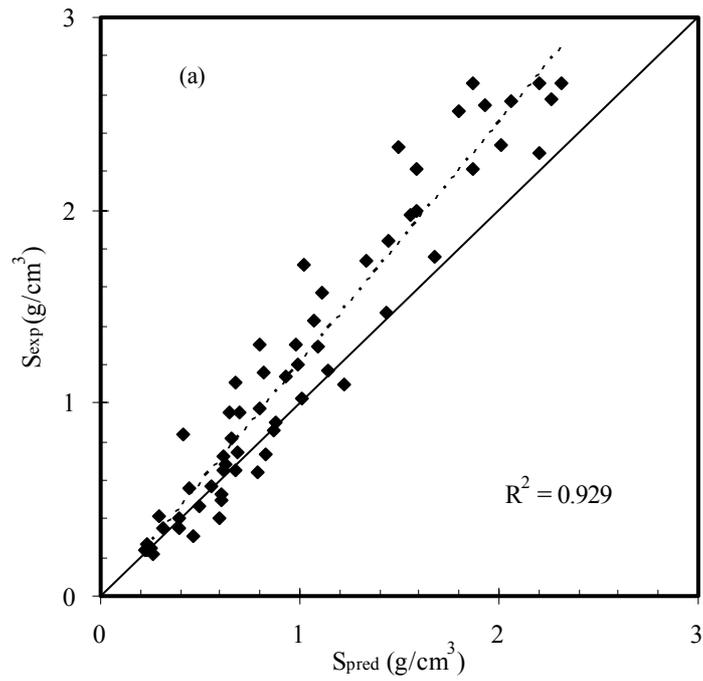


圖 4.12 有機溶劑溶解度之實驗值與預測值相關性

4.5 混合有機溶劑在 Neoprene 手套中之探討

本研究針對苯、甲苯、乙基苯及對-二甲苯混合溶劑，浸透 Neoprene 材質手套，以探討穩定浸透速率及溶解度推估理論之應用性；表 4.10 為其穩定浸透速率、擴散係數及溶解度。如圖 4.13 所示，利用 Eq.4.3.2 及 Eq.4.3.3 得到 Neoprene 手套之總穩定浸透速率預測值，與表 4.10 實驗值均有顯著相關性($p < 0.01$)。

圖 4.14 亦顯示利用 Eq.4.4.1 得到之溶解度預測值與表 4.10 實驗值有顯著相關 ($R^2 = 0.869$, $p < 0.001$)。此外，若以

$\frac{X_i MV_i}{X_1 MV_1 + X_2 MV_2 + \dots + X_n MV_n}$ 取代 Eq.4.4.1 中之 X_i 項，所得到之混合溶

劑個別溶解度預測值與實驗值，亦有顯著相關性 ($R^2 = 0.796$, $p < 0.001$)。因此，以混合溶劑莫耳分率或溶解度參數理論，可評估 Nitrile 及 Neoprene 手套對於 BTEX 混合配方的防護性。

表 4.10 溶劑於 Neoprene 手套之穩定浸透速率、擴散係數及溶解度

| Organic solvent | X_i | J ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$) | D ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{min}$) | S (g/cm^3) |
|--------------------------------------|-------|---|--|---------------------------------|
| <i>Pure</i> | | | | |
| Benzene | | 1191 | 4.02 | 2.72 |
| Toluene | | 912 | 3.67 | 2.28 |
| Ethyl benzene | | 328 | 4.21 | 0.79 |
| <i>p</i> -Xylene | | 285 | 3.27 | 0.85 |
| <i>Benzene/Toluene</i> | | | | |
| Benzene | 0.54 | 616 | 3.42 | 1.68 |
| Toluene | 0.46 | 405 | 3.72 | 1.01 |
| <i>Benzene/Ethyl benzene</i> | | | | |
| Benzene | 0.58 | 759 | 3.21 | 2.21 |
| Ethyl benzene | 0.42 | 200 | 4.58 | 0.41 |
| <i>Toluene/Ethyl benzene</i> | | | | |
| Toluene | 0.54 | 403 | 4.19 | 0.97 |
| Ethyl benzene | 0.46 | 200 | 5.56 | 0.36 |
| <i>Toluene/p-Xylene</i> | | | | |
| Toluene | 0.54 | 372 | 3.12 | 1.07 |
| <i>p</i> -Xylene | 0.46 | 95 | 3.44 | 0.25 |
| <i>Benzene/Toluene/Ethyl benzene</i> | | | | |
| Benzene | 0.39 | 392 | 3.19 | 1.15 |
| Toluene | 0.33 | 206 | 3.22 | 0.60 |
| Ethyl benzene | 0.28 | 170 | 5.11 | 0.31 |

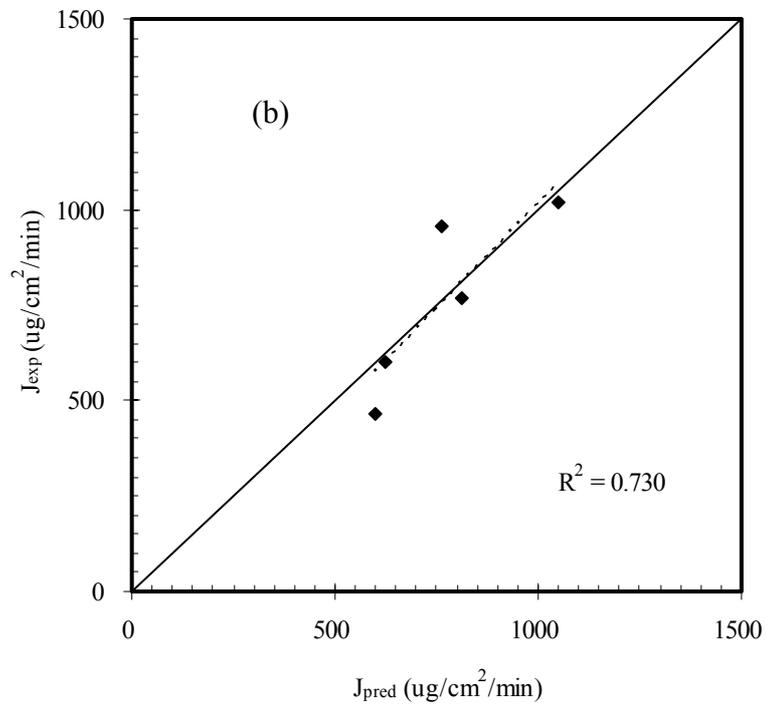
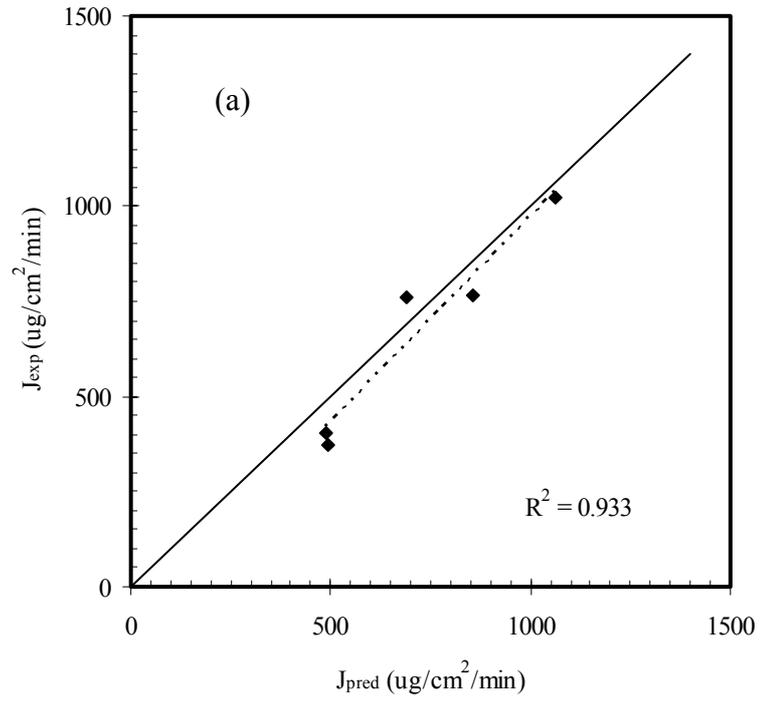


圖 4.13 Neoprene 手套中混合有機溶劑中總穩定浸透速率實驗值與預測值之相關性

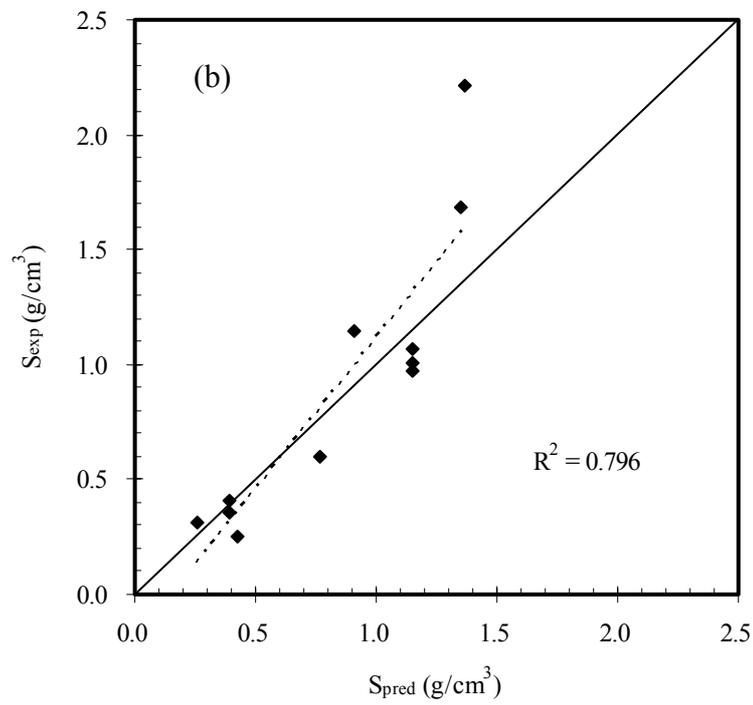
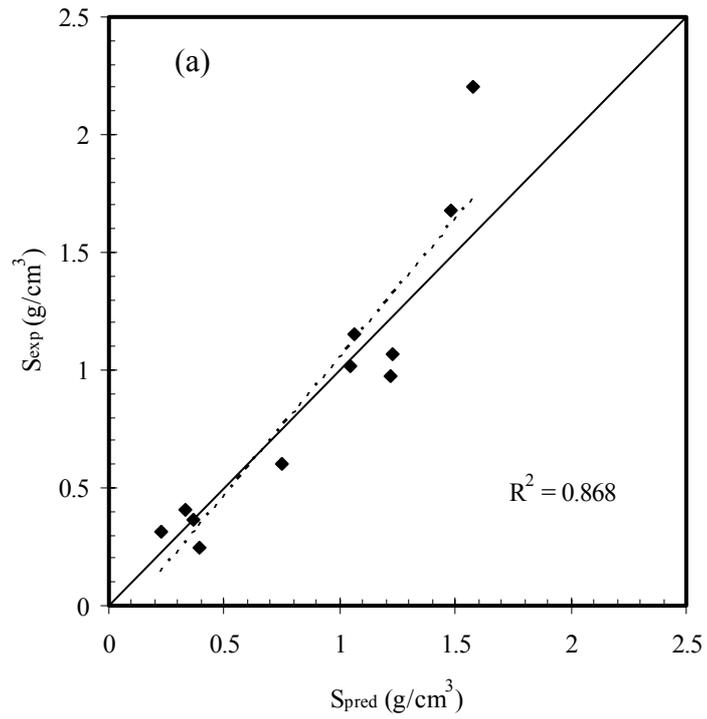


圖 4.14 Neopren 手套中有機溶劑溶解度實驗值與預測值相關性

4.6 浸透實驗數據之數學模擬

有機溶劑經由擴散作用浸透厚度 L 之防護手套，依據實驗條件可合理假設有機溶劑未浸透前，手套中有機溶劑濃度為零，而在手套表面之濃度為 C_0 。因此，Fick's second law 之一維擴散微分方程式(Eq.2.2.4)的邊界及初始條件如下，並得到有機溶劑在手套內之濃度 C_z ：

$$\begin{aligned} \text{B.C.} \quad & \begin{cases} C_z(0, t) = S & t > 0 \\ C_z(L, t) = 0 & t > 0 \end{cases} \\ \text{I.C.} \quad & C_z(Z, 0) = 0 \end{aligned}$$

$$C_z(Z, t) = C_0 \left(1 - \frac{Z}{L}\right) - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0}{n\pi} \exp\left(-D \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t\right) \sin\left(n\pi \frac{Z}{L}\right) \quad \text{Eq.4.6.1}$$

本研究所使用之開放式迴路中，採集介質氮氣的有機溶劑背景濃度為零；因此，有機溶劑由測試腔右側浸透手套，此乃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所建立之質量平衡式為：

$$V \left(\frac{dC}{dt}\right) = -AD \frac{\partial C_z(Z, t)}{\partial Z} \Big|_{z=L} - QC \quad \text{Eq.4.6.2}$$

式中 V 為採集介質的腔室體積(100 ml)。因 Eq.4.6.2 之初始條件 $C(0)=0$ ，可得到採集介質中有機溶劑浸透濃度 C 如下式：

$$C = D \frac{A}{V} \left[\int^t \left(\frac{C_0}{L} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0}{L} e^{-D(n\pi/L)^2 t} \right) e^{(Q/V)t} dt \right] e^{(-Q/V)t} \quad \text{Eq.4.6.3}$$

假設各有機溶劑在手套表面之濃度 C_0 等於其溶解度 S ，將混合有機溶劑實驗所得之單一物質的擴散係數 D 及 S 代入 Eq.4.6.3，利用 Maple

電腦軟體(Waterloo Maple Inc, Waterloo, Ontario, Canada)模擬混合有機溶劑在採集介質中之濃度。

圖 4.15、4.16 及 4.17 分別為三成分混合溶劑中，苯、甲苯、乙基苯在採集介質中之模擬濃度，結果顯示 Crank 所提出之 Eq.2.2.5 擴散係數 D 及 Eq.3.4.2 溶解度 S ，可利用 Eq.4.6.3 適切模擬 ASTM F739 混合溶劑浸透手套試驗。模擬結果在初始階段，均略高於浸透實驗之濃度，這可能是受到有機溶劑在手套表面吸附及脫附作用的影響(Chao et al. 2003)；此外，有機溶劑浸透 Nitrile 手套後，其厚度平均增加約 20%，而膨脹作用也可能導致溶劑浸透濃度降低。

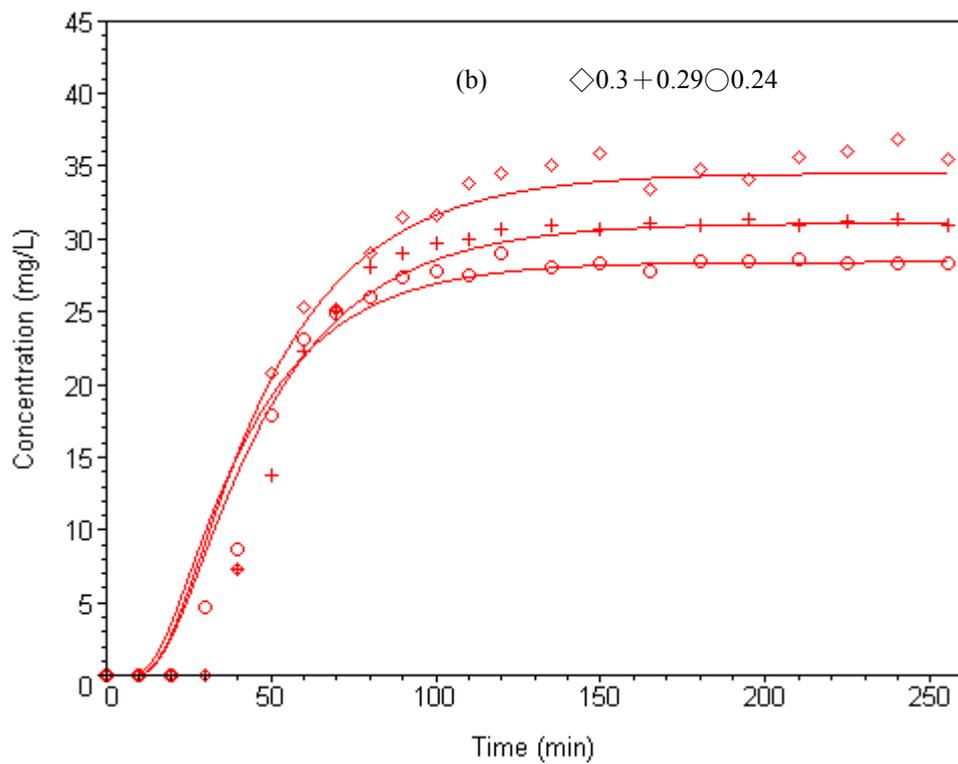
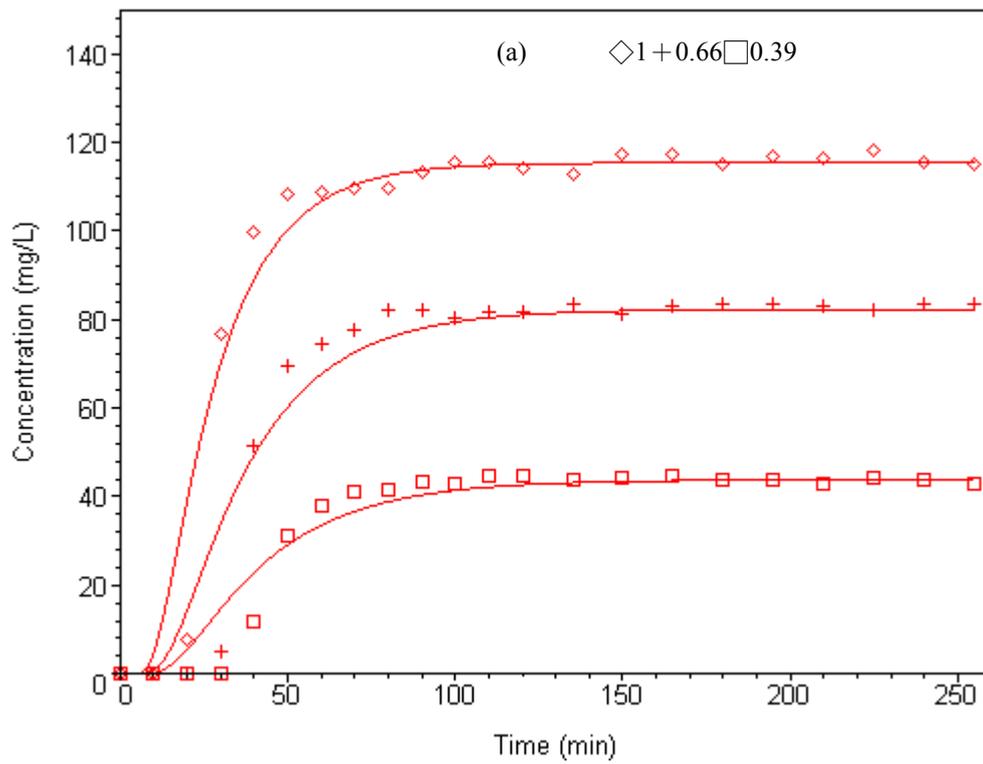


圖 4.15 三成分混合有機溶劑中苯之不同比例莫耳濃度之模擬

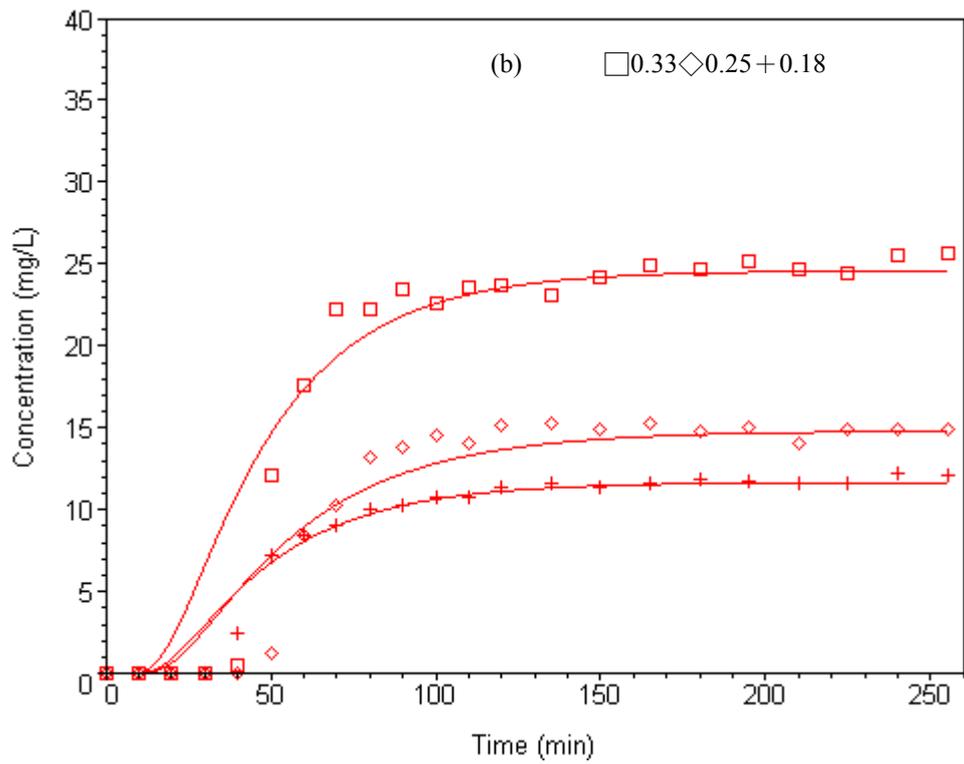
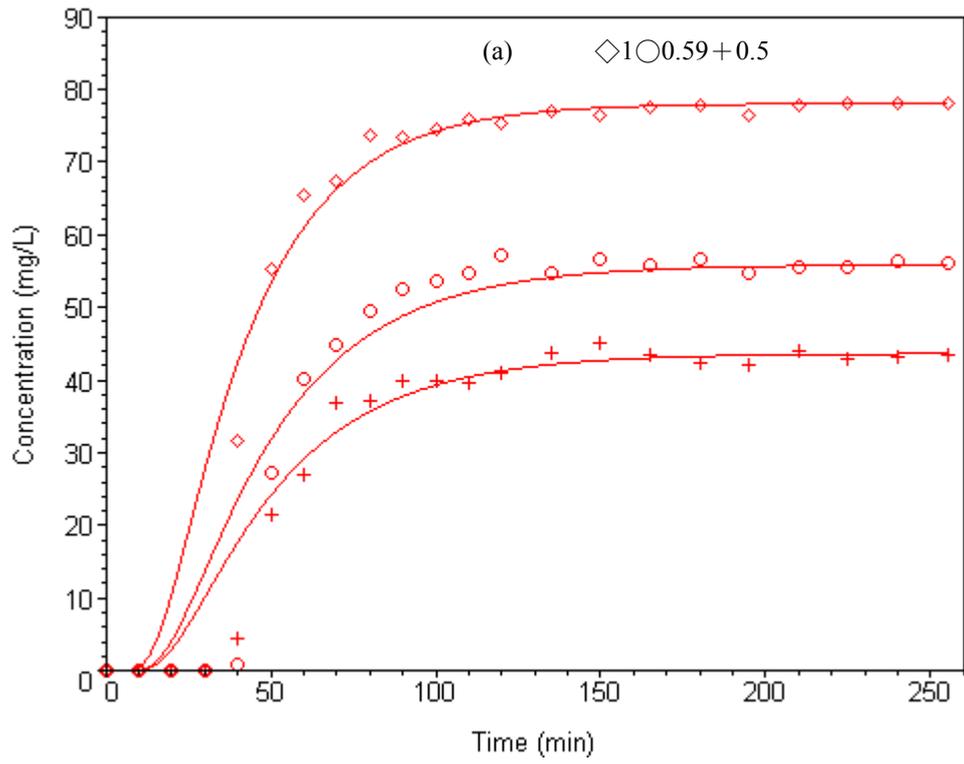


圖 4.16 三成分混合有機溶劑中甲苯之不同比例莫耳濃度之模擬

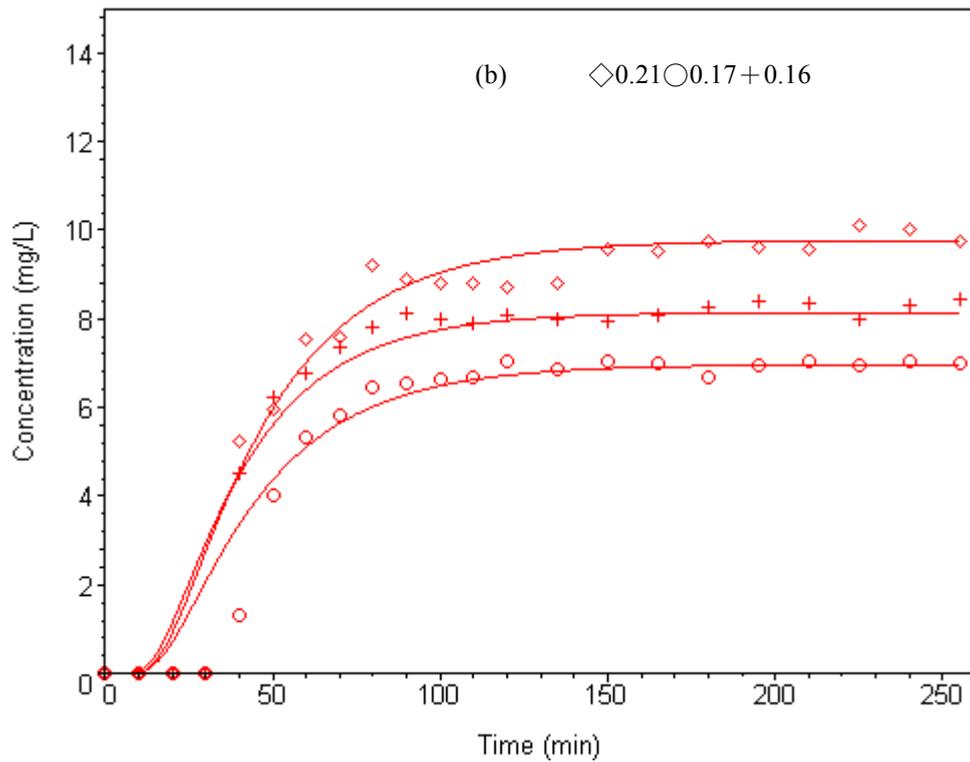
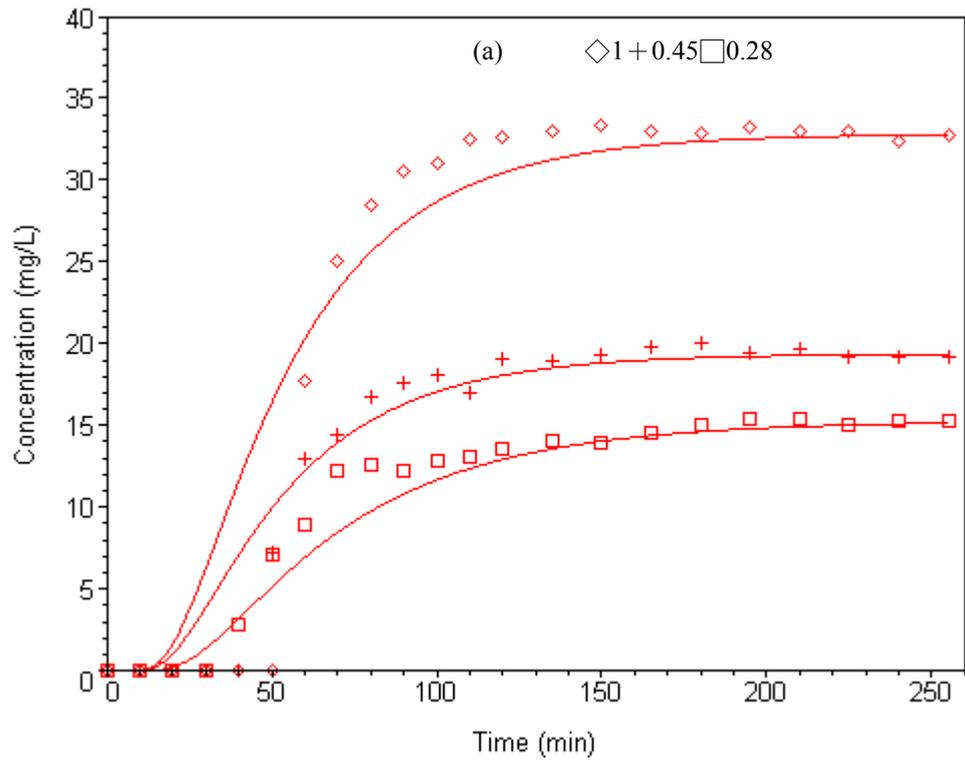


圖 4.17 三成分混合有機溶劑中乙基苯之不同比例莫耳濃度之模擬

Chao et al. (2003)提出有效擴散係數理論於手套浸透研究，表 4.11 及 4.12 為利用 Eq.3.4.3，所得之 Nitrile 手套有效擴散係數 D_E 。圖 4.18、4.19 及 4.20 乃假設各有機溶劑在手套表面之濃度 C_0 等於其有效濃度 C_E ，利用 D_E 以 Eq.4.6.3 模擬三成分溶劑在採集介質之濃度；結果僅能模擬穩定浸透濃度，而浸透初始階段則均高於實驗值。在評估勞工穿戴防護手套之手部暴露濃度時，以職業安全角度而言，高估值可達到保護勞工之目的；而且，有效擴散係數理論之 D_E 及 C_E 值較易求得，故有效擴散係數理論仍具應用性。

表 4.11 雙成分混合有機溶劑之有效擴散係數(D_E)及濃度(C_E)

| Benzene/Toluene | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X_b | D_b | C_b | X_t | D_t | C_t |
| 0.23 | 4.67 | 0.18 | 0.77 | 4.88 | 0.70 |
| 0.37 | 7.47 | 0.29 | 0.64 | 3.87 | 0.58 |
| 0.54 | 6.72 | 0.44 | 0.46 | 3.37 | 0.44 |
| 0.70 | 6.55 | 0.59 | 0.30 | 3.37 | 0.29 |
| 0.83 | 6.10 | 0.70 | 0.17 | 2.73 | 0.17 |
| 1 | 4.93 | 0.88 | 1 | 3.61 | 0.87 |
| Benzene/Ethyl benzene | | | | | |
| X_b | D_b | C_b | X_e | D_e | C_e |
| 0.26 | 4.44 | 0.18 | 0.74 | 1.54 | 0.70 |
| 0.41 | 4.93 | 0.29 | 0.59 | 1.42 | 0.58 |
| 0.58 | 5.57 | 0.44 | 0.42 | 1.73 | 0.44 |
| 0.73 | 5.16 | 0.59 | 0.27 | 1.70 | 0.29 |
| 0.85 | 4.94 | 0.70 | 0.15 | 1.77 | 0.17 |
| 1 | 4.93 | 0.88 | 1 | 1.50 | 0.87 |
| Toluene/Ethyl benzene | | | | | |
| X_t | D_t | C_t | X_e | D_e | C_e |
| 0.22 | 1.36 | 0.17 | 0.78 | 1.54 | 0.70 |
| 0.37 | 3.37 | 0.29 | 0.63 | 1.28 | 0.58 |
| 0.54 | 3.06 | 0.44 | 0.46 | 1.63 | 0.44 |
| 0.70 | 4.02 | 0.58 | 0.30 | 2.05 | 0.29 |
| 0.82 | 3.92 | 0.70 | 0.18 | 1.61 | 0.17 |
| 1 | 3.61 | 0.87 | 1 | 1.50 | 0.87 |
| Toluene/ <i>p</i> -Xylene | | | | | |
| X_t | D_t | C_t | X_x | D_x | C_x |
| 0.23 | 2.00 | 0.17 | 0.77 | 5.01 | 0.17 |
| 0.37 | 3.38 | 0.29 | 0.63 | 2.47 | 0.29 |
| 0.54 | 3.89 | 0.44 | 0.46 | 1.22 | 0.43 |
| 0.70 | 4.67 | 0.58 | 0.30 | 6.33 | 0.57 |
| 0.82 | 4.81 | 0.70 | 0.18 | 3.71 | 0.69 |
| 1 | 3.61 | 0.87 | 1 | 1.11 | 0.86 |

X_i , mole fraction; D_i ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{min}$); effective diffusion coefficient; C_i (mg/l), solubility, Subscript means the organic solvent.

表 4.12 三成分混合有機溶劑之有效擴散係數(D_E)及濃度(C_E)

| X_b | D_b | C_b | X_t | D_t | C_t | X_e | D_e | C_e |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.24 | 6.51 | 0.18 | 0.59 | 4.32 | 0.52 | 0.17 | 1.61 | 0.17 |
| 0.29 | 6.55 | 0.22 | 0.50 | 4.04 | 0.44 | 0.21 | 1.86 | 0.22 |
| 0.30 | 5.86 | 0.22 | 0.25 | 2.84 | 0.21 | 0.45 | 1.81 | 0.44 |
| 0.39 | 6.25 | 0.29 | 0.33 | 3.55 | 0.29 | 0.28 | 2.20 | 0.29 |
| 0.66 | 6.19 | 0.53 | 0.18 | 2.67 | 0.17 | 0.16 | 1.86 | 0.17 |
| 1 | 4.93 | 0.88 | 1 | 3.61 | 0.87 | 1 | 1.50 | 0.87 |

X_i , mole fraction; D_i ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{min}$); effective diffusion coefficient; C_i (mg/l), solubility, Subscript means the organic solvent.

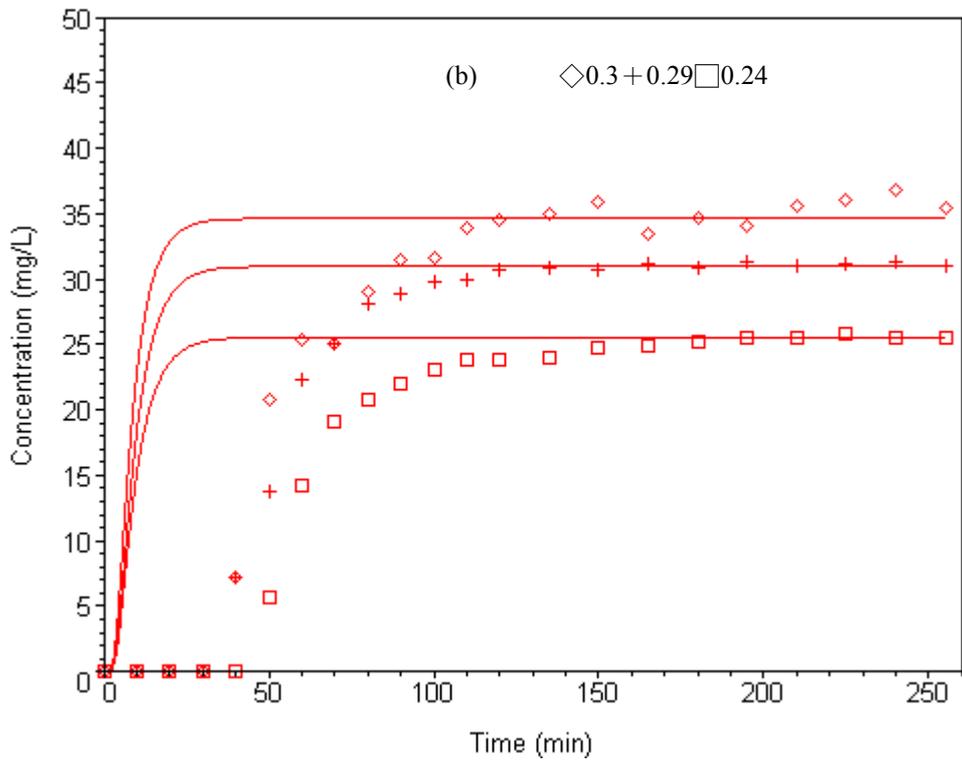
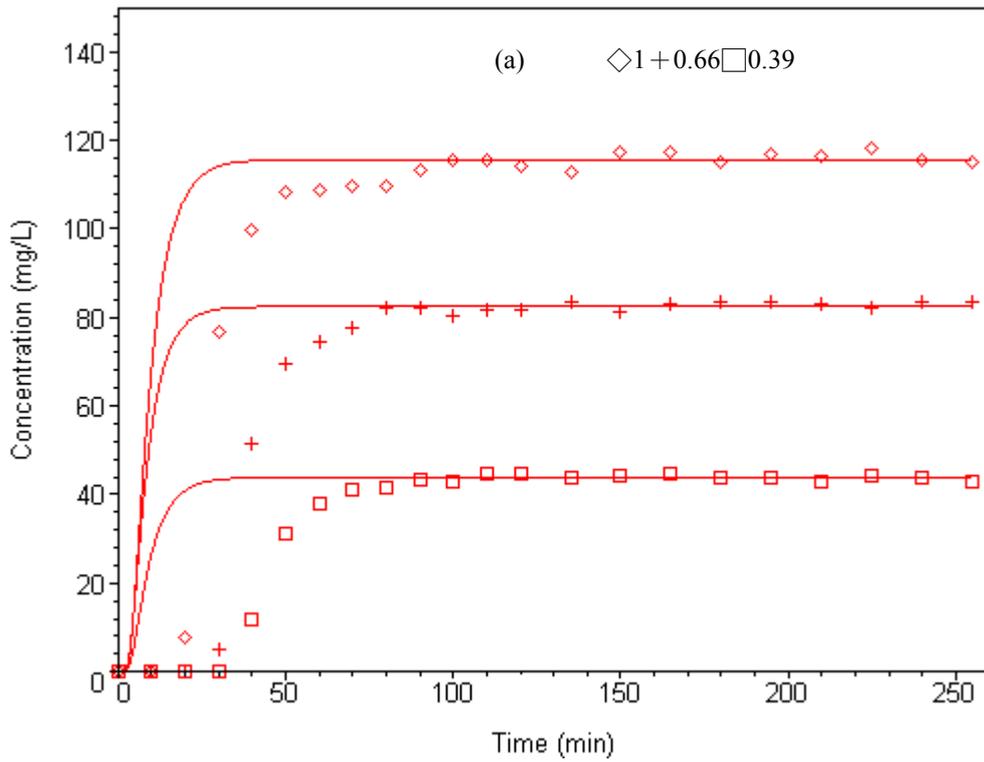


圖 4.18 三成分混合有機溶劑中苯濃度利用有效擴散係數之模擬

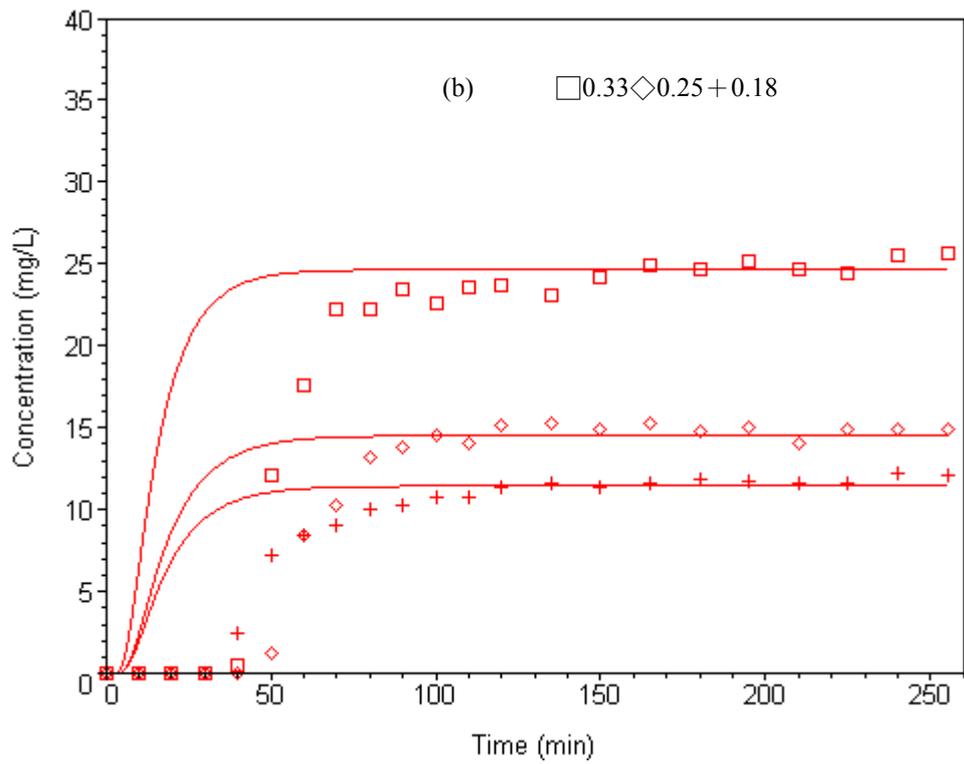
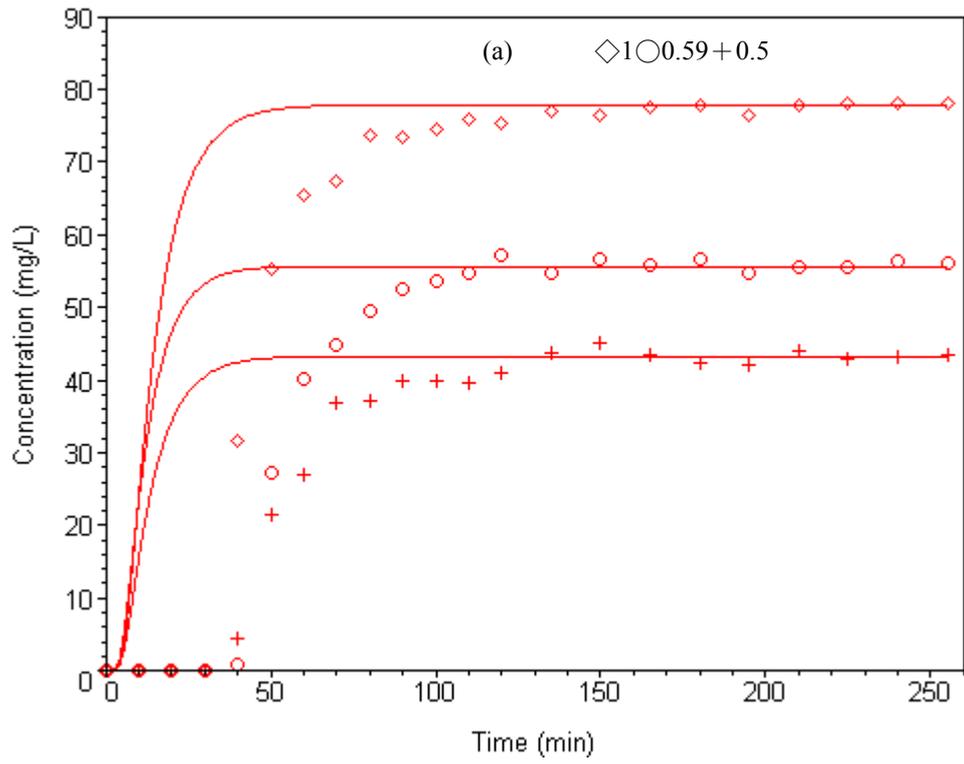


圖 4.19 三成分混合有機溶劑中甲苯濃度利用有效擴散係數之模擬

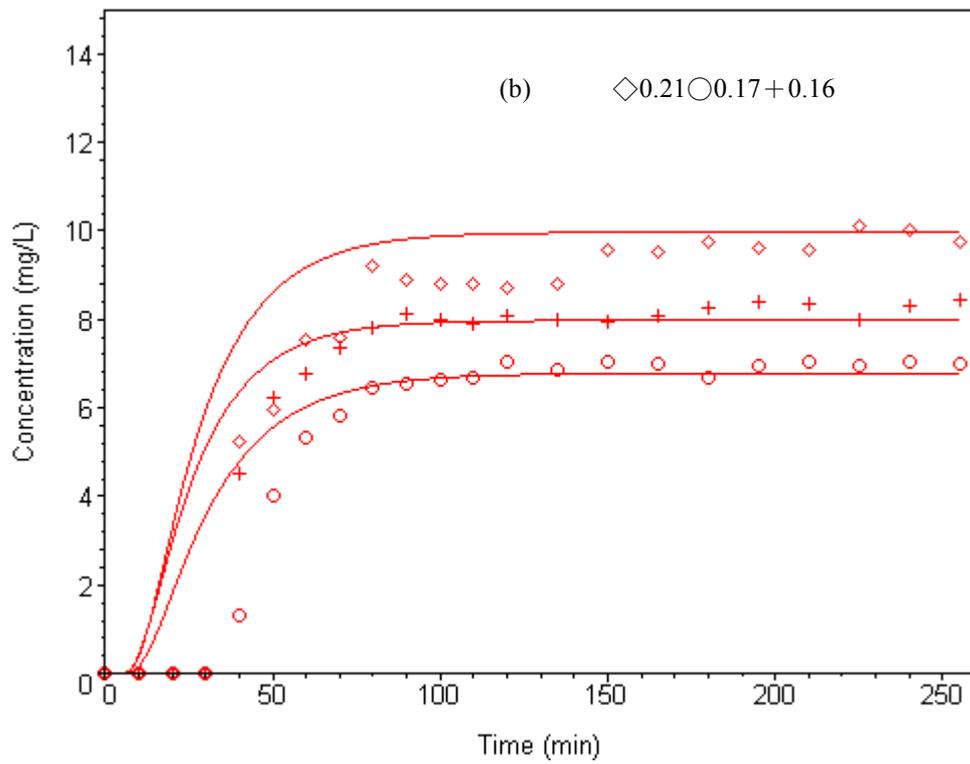
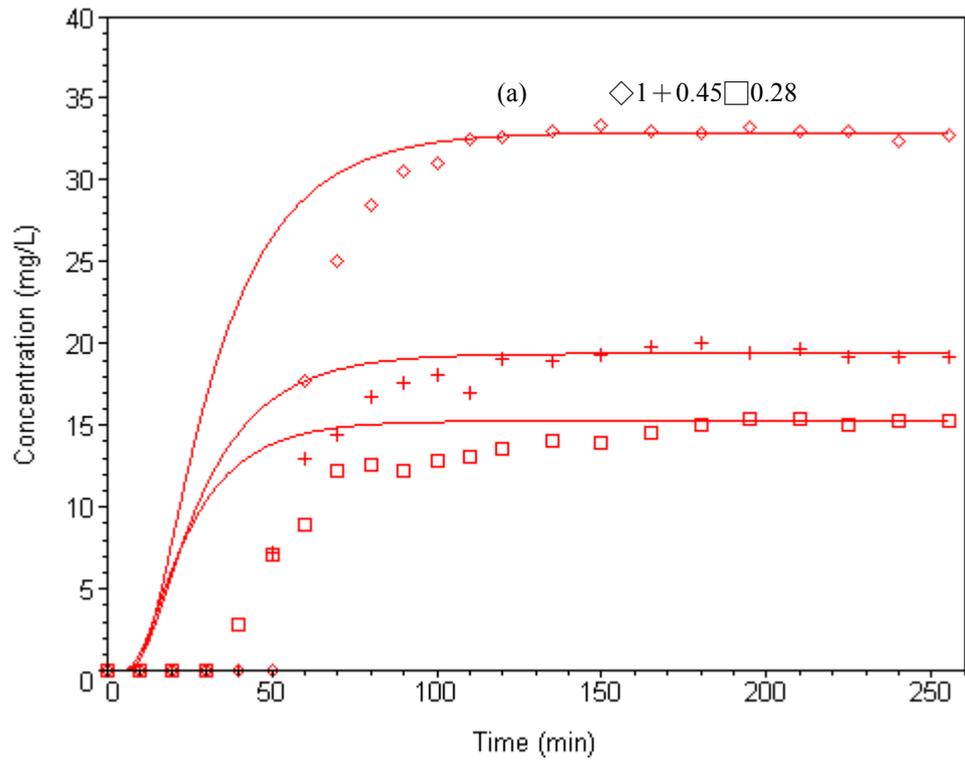


圖 4.20 三成分混合有機溶劑中乙基苯濃度利用有效擴散係數之模擬

第五章 結論與建議

5.1 結論

本實驗探討芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯、對-二甲苯(BTEX)等混合有機溶劑在 Nitrile 及 Neoprene 手套之浸透現象，利用溶解度參數理論解釋混合有機溶劑之穩定浸透速率與破出時間之相關性，進一步瞭解混合有機溶劑之浸透行為模式。

利用 ASTM F739 穩定浸透實驗數據，得到擴散係數與溶解度，並作數學模式模擬，且可以利用一簡單關係式，由單一純物質預測混合有機溶劑。綜合本研究之結果可以獲致以下結論：

1. 純一溶劑之穩定浸透速率，與其 LogK_{ow} 成負相關($p < 0.05$)，破出時間則與其 Logk_{ow} 值呈現正相關($p < 0.5$)。依據相似互溶原理可知，手套對於 Logk_{ow} 值較大之純一溶劑，將較有防護性。
2. 純一溶劑浸透結果發現，溶劑與手套之 $|\Delta\delta|$ 值和其破出時間成正相關($p < 0.5$)，而和其穩定浸透速率成負相關($p < 0.5$)；由溶解度參數理論可知，當手套與溶劑之溶解度參數值愈接近，則此溶劑之穩定浸透速率較大且破出時間較快；換言之，防護效果較差。
3. 混合溶劑之個別破出 Nitrile 手套時間，均介於個別溶劑之最大與最小破出時間內。溶劑 LogK_{ow} 值最大者，混合後會較純一浸透試驗提早破出手套，而 LogK_{ow} 值最小之溶劑則破出時間延後。

4. 利用溶解度參數理論探討混合溶劑浸透手套之破出時間，分別得到各別溶劑及混合溶劑與手套之溶解度參數的差值 ($|\Delta\delta|$ 和 $|\Delta\delta_{\text{mix}}|$)；溶劑之 $|\Delta\delta|$ 較混合溶劑之 $|\Delta\delta_{\text{mix}}|$ 小，則其混合後的破出時間將增加，反之亦然。
5. BTEX 混合溶劑浸透 Nitrile 及 Neoprene 手套之穩定浸透速率，結果發現相同溶劑配方以不同比例混合時，個別溶劑之穩定浸透速率與其莫耳分率 (X_i) 成正相關 ($p < 0.01$)；且可利用溶解度參數理論為基礎，推估總穩定浸透速率。
6. BTEX 混合溶劑浸透 Nitrile 及 Neoprene 手套，可以個別溶劑之最大穩定浸透速率及最短破出時間，作為暴露評估之基礎。
7. 研究發現 BTEX 不同配方，在 Nitrile 手套之擴散係數並非常數，而在同一配方中，擴散係數受到溶劑之莫耳分率影響。Log K_{ow} 值較小的溶劑，其擴散係數 (D) 與莫耳分率 (X_i) 呈現正相關；而 Log K_{ow} 值最大者，則其擴散係數與莫耳分率呈現負相關。
8. BTEX 溶劑相同配方，在 Nitrile 及 Neoprene 手套之溶解度與溶劑莫耳分率呈現正相關 ($p < 0.001$)。
9. Crank 所提出之擴散係數 D ，可利用 Fick's law 適切模擬 ASTM F739 混合溶劑浸透手套試驗。模擬結果並顯示，混合溶劑浸透 Nitrile 手套之過程，可能會受到吸(脫)附作用及膨脹現象影響。

5.2 未來研究方向

1. 本研究限探討之 BTEX 溶劑，其極性非常相似 ($\text{LogK}_{\text{ow}}2.12\sim3.15$)，未來可針對極性較大之溶劑(例如 Methanol、Ethanol 及 MEK)探討其浸透行為。
2. 進一步探討防護手套與有機溶劑之 $|\Delta\delta|$ 與有機溶劑浸透防護手套之穩定浸透速率值之相關性。
3. 手套重複使用對滲透行為的影響。
4. 手套使用後經由淨化(去汙)條件對手套生命週期的影響。
5. 以工業製程中混合溶劑(例如合成皮及 DMF 作業)，進行浸透手套的浸透試驗，以瞭解混合溶劑浸透手套可能之危害。

參考文獻

- 中國國家標準 CNS 83.140.01 (1999). 化學藥品及微生物防護手套-抗化學藥品滲透性之測定。
- 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.
- Billmeyer Jr., F.W. (1970). *Text Book of Polymer Science*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Blayney, M.B. (2001). “The need for empirically derived permeation data for personal protective equipment: the death of Dr. Karen E. Wetterhahn.” *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 16(2), 233-236.
- Britton, L.N., Ashman, R.B., Aminabhavi, T.M., and Cassidy, P.E. (1989). “Permeation and diffusion of environmental pollutants through flexible polymers.” *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 227-236.
- Chao, K.P., Lee, P.H., and Wu, M.J. (2003). “Organic Solvents Permeation through Protective Nitrile Gloves.” *Journal of Hazardous Materials*, 99(2), 191-201.
- Crank, J. (1975). “*The mathematics of diffusion*.” Oxford Clarendon Press.
- Dillon, I.G., and Obasuyi, E. (1985). “Permeation of hexane through butyl nomex.” *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 46(5), 233-235.
- Forsberg, K., and Faniadis, S. (1986). “The permeation of multi-component liquids through new and pre-exposed glove materials.” *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 47(3), 189-193.
- Haxo, H.E., and Lahey, T.P. (1988). “Transport of dissolved organics from dilute aqueous solutions through flexible membrane liners.” *Hazardous Waste &*

Hazardous Materials, 5(4), 275-294.

- Harville, J., and Que Hee, S.S. (1989). "Permeation of a 2,4-D isooctyl ester formulation through neoprene, nitrilr, and tyvek[®] protection materials." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 50(8), 438-446.
- Klingner, T.D., and Boeniger, M.F. (2002) "A Critique of Assumptions About Selecting Chemical-Resistant Gloves: A Case for Workplace Evaluation of Glove Efficacy." *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 17(5), 360-367.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., and Evans, J.C. (1994). " *Hazardous Waste Management*." McGraw-Hill Inc., New York, NY.
- Lin, Y.W., and Que Hee, S.S. (1998). "Permeation of malathion through butyl gloves. " *Journal of Hazardous Materials*, 60, 143-158.
- Lin, Y.W., and Que Hee, S.S. (1998). "Permeation of malathion through glove materials." *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 13(3), 158-165.
- Lin, Y.W., and Que Hee, S.S. (1998). "Permeation of malathion formulation through nitrile glove." *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 13(5), 286-298.
- Lu, X., and Que Hee, S.S. (1998). "Permeation of methomyl in Lannate LTM through nitrile gloves." *Journal of Hazardous Materials*, 59, 279-285.
- Menke, R., and Chelton, C.F. (1988). "Evaluation of glove material resistance to ethylene glycol dimethyl ether permeation." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 49(8), 386-389.
- Mickelsen, R.L., Roder, M.M., and Berardinelli, S.P. (1986) "Permeation of chemical protective clothing by therr binary solvent mixtures." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 47(4), 236-240.
- Neolson, G.O., Lum, B.Y., Carlson, G.J., Wong, C.M., and Johnson, J.S. (1981). "Glove permeation by organic solvents." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 42(3), 217-225.

- Park, J.K., and Nibras, M. (1993). "Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes." *Water Environmental Research*, 65, 227-237.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). "Transport of organic compounds in thermoplastic geomembranes. I: mathematical model." *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122(9), 807-813.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). "Transport of aqueous organic compounds in thermoplastic geomembranes. II: mass flux estimates and practical implications." *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122(9), 800-806.
- Perkins, J.L., and Tippit, D. (1985). "Use of Three-Dimensional Solubility Parameter to Predict Glove Permeation." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 46(8), 455-459.
- Perry, R.H., and Chilton, C.H. (1973). "*Chemical engineer's handbook*." McGraw-Hill Inc., New York, NY.
- Renard, E.P., Goydan, R., and Stolki, T. (1992). "Permeation of multifunctional acrylates through selected protective glove materials." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 53(2), 117-123.
- Purdham, J.T., Menard, B.J., Bozek, P.R., and Sass-Kortsak, A.M. (2001). "MCPA Permeation Through Protective Gloves." *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 16(10), 961-966.
- Sangam, H.P., and Rowe, R.K. (2001). "Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes." *Geotextiles and Geomembranes*, 19, 329-357.
- Schwoppe, A. D., Goydan, R., Ehntholt, D., Frank, U., and Nielsen, A. (1992). "Permeation resistance of glove materials to agricultural pesticides." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 53(6), 352-361.

- Schwoppe, A. D., Goydan, R., Reid, R.C., and Krishnamurthy, S. (1988). "State-of-the art review of permeation testing and interpretation of its results." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 49(11), 557-565.
- Tsai, C.H., and Que Hee, S.S. (1996). "Permeation of alkylbenzene isomers of molecular weight 120 through nitrile gloves." *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 833-843.
- Vahdat, N. (1991). "Estimation of diffusion coefficient for solute-polymer systems." *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 3165-3171.
- Vahdat, N., and Sullivan, V.D. (2001). "Estimation of permeation rate of chemicals through elastometric materials." *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1265-1272.
- Vergnaud, J.M. (1991). "*Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications.*" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Zellers, E.T., Ke, H., Smigiel, D., Patrash, S.J., Han, M., and Zhang, G.Z. (1992). "Glove permeation by semiconductor processing mixtures containing glycol-ether derivatives." *Am. Ind. Hyg. Assoc. J*, 53(2), 105-116.
- Zellers, E.T., and Zhang, G.Z. (1993). "Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. . Modeling diffusion coefficients, breakthrough times, and steady-state permeation rates of organic solvents in viton[®] gloves." *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 531-540.

符號對照表

A：手套接觸到有機溶劑之面積(L²)

BT：破出時間(T)

BT_i：破出時間(T)，下標 $i = b, t, e, x$ 分別為 benzene, toluene, ethyl benzene 及 *p*-xylene

C：採集介質中有機溶劑浸透濃度(M/L³)

C_i：採集介質中有機溶劑浸透濃度(M/L³)，下標 $i = b, t, e, x$ 分別為 benzene, toluene, ethyl benzene 及 *p*-xylene

C_E：有效濃度，有機溶劑在接觸手套之表面濃度=C₀ (ML⁻³)

C_Z：有機溶劑在聚合物薄膜中之濃度(ML⁻³)

C_{Z=0}、C₀：有機溶劑在聚合物薄膜表面之濃度(ML⁻³)

C_{Z=L}：有機溶劑在聚合物薄膜背面之濃度(ML⁻³)

D：有機溶劑浸透聚合物薄膜之擴散係數(L²T⁻¹)

D_E：有效擴散係數(L²T⁻¹)

△E：內聚能密度(internal energy change)(ML⁻¹T⁻²)

△E_v：莫耳蒸發能

△H_v：莫耳汽化熱

MV：莫耳體積(L³)

MV_i：莫耳體積(L³)，下標 $i = b, t, e, x$ 分別為 benzene, toluene, ethyl

benzene 及 *p*-xylene

J : 單位面積聚合物薄膜之浸透速率($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)

J_i : 混合溶劑中之穩定浸透速率($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)，下標 $i = \text{b, t, e, x}$ 分別為

benzene, toluene, ethyl benzene 及 *p*-xylene

$J_{i,\text{pred}}$: 混合溶劑中之預測純一溶劑穩定浸透速率($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)

$J_{i,\text{p}}$: 單一純溶劑之穩定浸透速率($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)

J_{pred} : 混合溶劑之總穩定浸透速率($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)

J_s : 純一溶劑之穩定浸透速率($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)

L : 聚合物薄膜之厚度(L)

Q : 採集介質流量(LT^{-1})

S : 有機溶劑在聚合物薄膜之溶解度(ML^{-3})

$S_{i,\text{pred}}$: 混合溶劑中之預測純一溶劑溶解度(ML^{-3})

$S_{i,\text{p}}$: 單一純溶劑之溶解度(ML^{-3})

T : 絕對溫度(θ)

t_i : 延滯時間(T)

V : 採集介質之腔室體積(L^3)

V_i : 混合有機溶劑中，各溶劑之體積分率(dimensionless)

X_i : 有機溶劑之莫耳分率，下標 $i = \text{b, t, e, x}$ 分別為 benzene, toluene,

ethyl benzene 及 *p*-xylene

Z : 薄膜內至薄膜外側表面之距離(L)

ρ_i : 有機溶劑密度(ML^{-3})

δ : 溶解度參數(solubility parameter, ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$)^{1/2})

δ_{mix} : 混合有機溶劑之溶解度參數($(\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2})^{1/2}$)

δ_s : 溶劑溶解度參數(solubility parameter, ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$)^{1/2})

δ_p : 聚合物溶解度參數(solubility parameter, ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$)^{1/2})

$|\Delta\delta|$: 純一溶劑與防護手套之溶解度參數差 ($(\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2})^{1/2}$)

$|\Delta\delta_{\text{mix}}|$: 混合溶劑與防護手套之溶解度參數差 ($(\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2})^{1/2}$)