

Effect of ionizing radiation on the properties of materials used as visors of personal protective equipment

Wpływ promieniowania jonizującego na właściwości materiałów stosowanych jako wizjer środków ochrony indywidualnej



56 Samples cut from polycarbonate (PC) visors used in personal protective equipment used by firefighters in radiation hazard situations were exposed to gamma and beta radiation (doses of 1, 10 and 100 kGy). Changes in light transmittance, light diffusion, microhardness, chem. structure and surface morphol. of the PC visors were studied. Thermal properties were detd. based on the results of TGA. Increasing the radiation dose led to significant changes in the optical and mech. properties of the visors, which may affect their protective performance and user safety. These changes were particularly pronounced at higher doses, suggesting the need for regular assessment of visors used in radiation hazard environments.

Keywords: personal protective equipment (PPE), polycarbonate, ionizing radiation, physicochemical properties

Zbadano wpływ promieniowania jonizującego na właściwości fizyczno-chemiczne materiałów stosowanych jako wizjer w środkach ochrony indywidualnej (ŚOI) stosowanych przez straż pożarną w sytuacjach zagrożenia radiacyjnego. Badano zmianę przepuszczalności światła, rozpraszania światła, mikrotwardości, struktury chemicznej oraz morfologii powierzchni poliwęglanowych wizjerów poddanych różnym dawkom promieniowania gamma i beta. Określono właściwości termiczne na podstawie wyników analizy TGA. Zwiększenie dawki promieniowania prowadziło do istotnych zmian właściwości optycznych i mechanicznych wizjerów, co może wpływać na ich skuteczność ochronną i bezpieczeństwo użytkowników. Zmiany te są jednak szczególnie widoczne przy większych dawkach, sugerując konieczność regularnej oceny wizjerów użytkowanych w środowisku promieniowania.

Słowa kluczowe: środki ochrony indywidualnej, poliwęglan, promieniowanie jonizujące, właściwości fizyczno-chemiczne

Źródła promieniowania jonizującego są powszechnie wykorzystywane w takich sektorach, jak medycyna, przemysł i nauka. Ich stosowanie, nawet w warunkach kontrolowanych, niesie ze sobą ryzyko wystąpienia niekorzystnych zdarzeń radiacyjnych. W związku z tym niezbędne jest wdrażanie procedur prewencyjnych oraz zapewnienie wysokiego poziomu bezpieczeństwa szczególnie dla specjalistycznych służb ratowniczych, w tym jednostek straży pożarnej, które jako pierwsze podejmują działania¹⁾.

W przypadku zaistnienia zdarzeń radiacyjnych czynności ratownicze prowadzone przez straż pożarną obejmują m.in. rozpoznanie i identyfikację źródeł promieniowania, dotarcie do poszkodowanych, ich ewakuację poza strefę zagrożenia, a także ograniczenie rozprzestrzeniania się zagrożeń oraz prowadzenie wstępnej dekontaminacji. W trakcie tych czynności ratownicy wyposażeni są w środki ochrony indywidualnej (ŚOI), odpowiednio dobrane do warunków zagrożenia. Zazwyczaj stosowane są standardowe zestawy ŚOI przeznaczone do ochrony przed zagrożeniami che-



Mgr inż. Elżbieta PAWEŁCZYK (ORCID: 0009-0001-2496-845X) w roku 2024 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest członkiem grupy roboczej WG5 komitetu technicznego Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego. Obecnie zajmuje stanowisko specjalisty inżynierjno-technicznego w Pracowni Ochrony Oczu i Twarzy w Zakładzie Środków Ochrony Oczu i Twarzy Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Łodzi. Specjalność – środki ochrony oczu i twarzy, materiały polimerowe, badania właściwości optycznych materiałów przeziernych.



Dr inż. Tomasz GOZDEK (ORCID: 0000-0003-4756-8499) w roku 2017 ukończył studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest adiunktem w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ, gdzie zajmuje się badaniem powierzchni polimerów, procesami zachodzącymi w materiałach polimerowych oraz ich wpływem na uwalnianie substancji zapachowe (VOCs). Specjalność – badanie materiałów elastomerowych, termoplasty oraz kompozyty dentystyczne.

* Adres do korespondencji:

Zakład Środków Ochrony Indywidualnej, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul Wierzbowa 48, 90-133 Łódź, tel.: (42) 648-02-39, e-mail: elpaw@ciop.lodz.pl

Table 1. Test results of visors using nanoindentation method

Tabela 1. Wyniki badania wizjerów metodą nanoindentacji

Dawka promieniowania, kGy	Mikrotwardość, MPa	Maksymalna głębokość GM, nm	Głębokość odkształcenia plastycznego GOP, nm	GOP/GM, %
0	263,6±11	2184,8	1760,9	80,60
1 β	278±15	2139,5	1715,3	80,17
10 β	266,9±23	2170,1	1752,5	80,76
100 β	240,3±22	2262,9	1847,8	81,66
1 γ	271,2±23	2147,7	1738,5	80,95
10 γ	273,1±13	2146,9	1730,5	80,60
100 γ	260±14	2204,4	1773,5	80,45

micznymi i biologicznymi, obejmujące izolujące ubiory ochronne, sprzęt ochrony układu oddechowego, rękawice i obuwie ochronne. Izolująca odzież ochronna wyposażona jest w wizjery, których przeznaczeniem jest ochrona oczu i twarzy przed szkodliwymi czynnikami mechanicznymi, chemicznymi i biologicznymi.

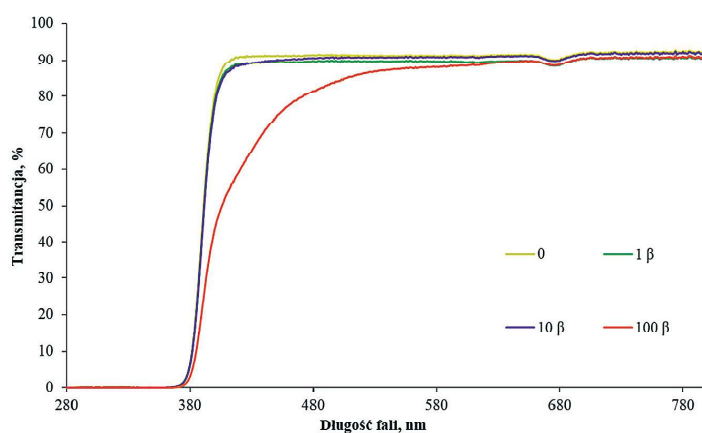
W skład przykładowego zestawu środków ochrony indywidualnej wchodzi m.in. kombinezony całogumowe zgodne z wymaganiami normy²⁾. Kombinezony te wykonane są najczęściej z tkaniny poliestrowej powlekanej poli(chlorkiem winylu) i wyposażone są w wizjery wykonane z poliwęglanu. Zastosowanie poliwęglanu uzasadnione jest małą masą, wysoką odpornością na zarysowania i uderzenia, dobrą przejrzystością optyczną oraz stabilnością wymiarową³⁾. Tak jak inne termoplasty, do których zalicza się ester kwasu węglowego, jest on nieodporny na procesy starzeniowe wynikające z działania promieniowania UV⁴⁾, podwyższonej temperatury⁵⁾, jednoczesnego działania podwyższonej temperatury i tlenu⁶⁾ oraz promieniowania jonizującego⁷⁾.

Środki ochrony indywidualnej muszą spełniać zasadnicze wymagania w zakresie bezpieczeństwa i ergonomii określone w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady⁸⁾, a ich ocena odbywa się na podstawie badań laboratoryjnych przeprowadzanych na nowych, nieużywanych egzemplarzach. Tymczasem w praktyce użytkowej środki te mogą być narażone na wielokrotne oddziaływanie nie tylko promieniowania jonizującego, ale także agresywnych substancji chemicznych, np. stosowanych w procesach dekontaminacji.

Zmiany, które mogą nastąpić w strukturze materiałów konstrukcyjnych środków ochrony indywidualnej pod wpływem tych czynników, choć nie są zwykle zauważalne organoleptycznie, mogą wpływać na ich właściwości ochronne. Z punktu widzenia bezpieczeństwa strażaków kluczowe jest więc określenie, w jakim stopniu promie-

niowanie jonizujące wpływa na parametry funkcjonalne wizjerów, takie jak optyczna przejrzystość i odporność mechaniczna.

a)



b)

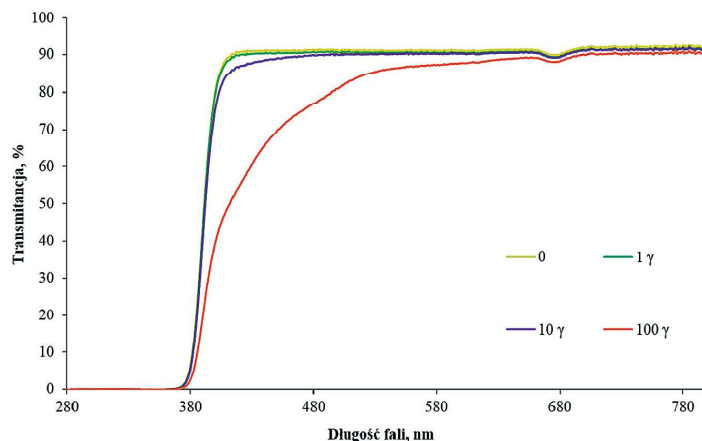


Fig. 1. Transmittance spectra of samples after a) beta and b) gamma radiation with doses of 0, 1, 10, and 100 kGy

Rys. 1. Widma transmitancji próbek po napromieniowaniu a) beta i b) gamma dawką 0, 1, 10 i 100 kGy



Dr inż. Katarzyna KLAJN (ORCID: 0000-0002-6965-8287) w roku 2019 ukończyła studia doktoranckie w dyscyplinie nauki chemiczne, realizowane w Interdyscyplinarnej Szkole Doktorskiej Politechniki Łódzkiej, prowadząc swoje badania w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników. Obecnie pracuje w tym instytucie jako specjalista naukowo-techniczny. Specjalność – różnego rodzaju dodatki do elastomerów, a także analiza powierzchni oraz badanie składu chemicznego polimerów.



Dr inż. Milena LESZCZYŃSKA (ORCID: 0000-0002-6141-232X) w roku 2011 ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym, a w 2012 r. studia II stopnia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2021 r. uzyskała stopień doktora w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa na tym samym wydziale. Jest adiunktem w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych PW. Specjalność – materiały polimerowe, szczególnie synteza i analiza materiałów poliuretanowych i ich kompozytów otrzymywanych z surowców odnawialnych.

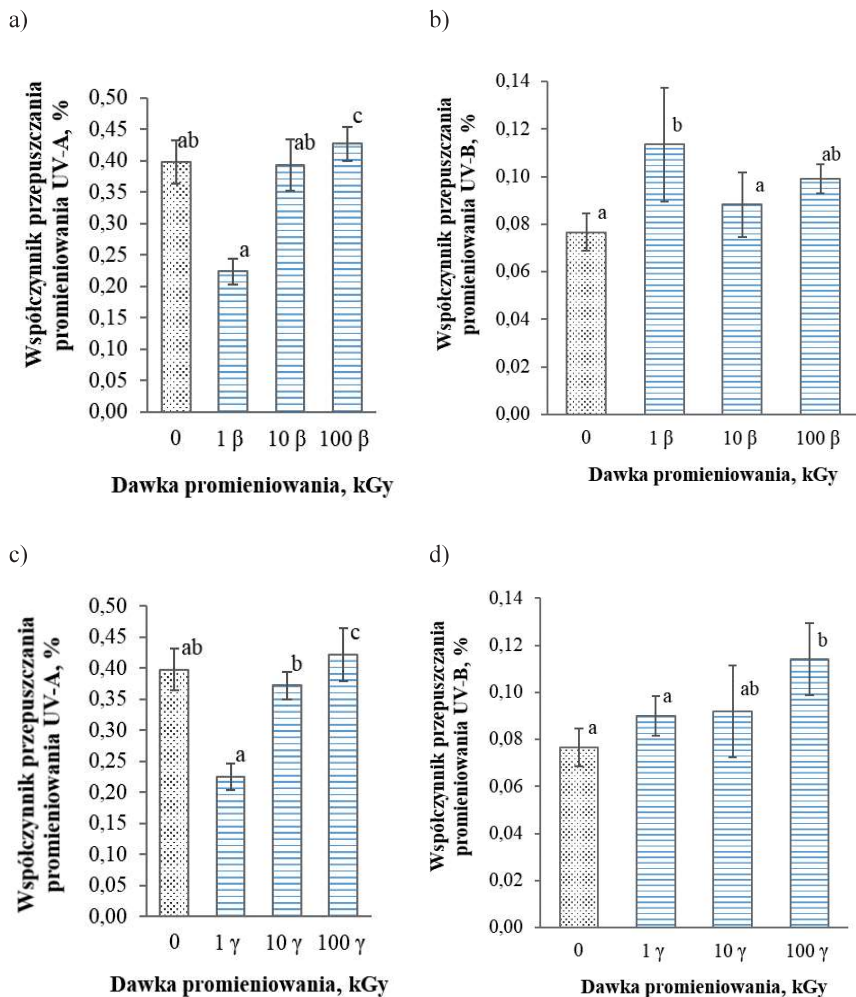


Fig. 2. UV-A and UV-B transmission coefficients depending on the dose of beta (a and b) and gamma (c and d) radiation

Rys. 2. Współczynniki przepuszczania UV-A i UV-B w zależności od dawki promieniowania beta (a i b) i gamma (c i d)

Wpływ promieniowania jonizującego na tworzywa sztuczne jest dobrze udokumentowany, zwłaszcza w kontekście ich zastosowania w medycynie, przemyśle i pakowaniu żywności. Badania koncentrują się głównie na degradacji materiałów polimerowych, takich jak polipropylen, polietylen i polilaktyd, poddawanych sterylizacji promieniowaniem gamma, rentgenowskim lub wiązką elektronów⁹⁾. Promieniowanie to przyspiesza oksydegradację, prowadząc do pęknięcia łańcuchów polimerowych i tworzenia grup funkcyjnych, co powoduje zmianę barwy, zwiększoną kruchość i obniżoną odporność materiałów. Podobne efekty obserwowano w przypadku poliwęglanu¹⁰⁾, w którym pod wpływem promieniowania gamma, UV i korpuskularnego dochodzi do rozpadu wiązań chemicznych, powstawania wolnych rodników i degradacji struktury, co ogranicza trwałość użytkową¹¹⁾.

W literaturze brakuje szczegółowych analiz dotyczących odporności poliwęglanu stosowanego w wizjerach kombinezonów ochronnych dla straży pożarnej, szczególnie w kontekście parametrów istotnych dla bezpieczeństwa ich użytkowania w środowisku skażonym promieniowaniem jonizującym. Choć rzeczywiste dawki pochłaniane podczas działań ratowniczych są stosunkowo małe, w praktyce środki ochrony indywidualnej mogą być eksploatowane wielokrotnie, co prowadzi do kumulacji dawek promieniowania w materiale. Z tego względu podjęto badania oceniające odporność materiału na skrajne, modelowe dawki promieniowania (rzędu dziesiątek i setek kGy), w celu określenia granicznego progu degradacji. Choć dawki te przekraczają wartości możliwe do przeżycia przez człowieka, umożliwiają ocenę zapasu bezpieczeństwa materiału oraz jego stabilności podczas długotrwałej, powtarzalnej ekspozycji.

Celem pracy była ocena wpływu promieniowania jonizującego na właściwości fizyczno-chemiczne materiałów stosowanych w ŚOI przeznaczonych dla straży pożarnej.

Część doświadczalna

Materiały

Przedmiotem badań było 56 próbek poliwęglanowego wizjera (4 × 4 cm, grubość ok. 1 mm) wyciętych wyrzynarką i zapakowanych w szczelne opakowania PE/PET. Próbkę poddano działaniu promieniowania gamma i beta (dawki 1, 10 oraz 100 kGy).

Metody badań

Dla promieniowania beta próbki naświetlano wiązką elektronów przyspieszonych w akceleratorze liniowym Elektronika ELU-6. Próbkę w opakowaniach ustawiano w odległości 160 cm od okna akceleratora. Napromienianie przeprowadzono za pomocą wiązki elektronów o energii 6 MeV, z częstotliwością impulsów 20 Hz oraz czasem trwania jednego impulsu równym 4 μs. Średnia szybkość dawkowania, zmierzona za pomocą dozymetru alaninowego, wynosiła 5,8 kGy/min ± 6%.



Dr inż. Magdalena PŁOCIŃSKA (ORCID: 0000-0003-2335-2490) w roku 2004 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2009 r. uzyskała stopień doktora na tym samym wydziale. Od 2024 r. jest specjalistą w Pracowni Mikroskopii Elektronowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie. Specjalność – skaningowa mikroskopia elektronowa.



Dr Małgorzata OKRASA (ORCID: 0000-0003-4980-0909) jest kierownikiem Pracowni Ochrony Oczu i Twarzy w Zakładzie Ochrony Osobistych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego. Jest członkiem komitetu sterującego International Society of Respiratory Protection i członkiem zarządu Polskiego Towarzystwa Towaroznawczego. Specjalność – badania w zakresie metod badania oraz konstrukcji innowacyjnych środków ochrony indywidualnej z wykorzystaniem zaawansowanych narzędzi informatycznych służących do modelowania i analizy procesów fizycznych.

Table 2. Results of thermogravimetric analysis obtained for Lexan sight glass fragment samples

Tabela 2. Wyniki analizy termogravimetrycznej otrzymane dla próbek fragmentów wizjerów Lexan

Dawka promieniowania, kGy	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	Pozostałość w 800°C, %	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C	$T_{\max 3}$, °C
0	456	519	0,6	492	518	598
100 β	456	518	0,7	490	519	599
100 γ	467	529	1,2	493	527	607

W przypadku promieniowania gamma próbki poddano działaniu promieniowania γ ze źródła ^{60}Co (energia kwantów γ 1,17 i 1,33 MeV), o połowicznym czasie rozpadu wynoszącym 5,272 lat. Źródło stanowił spiek metaliczny umieszczony w szczelnych, dwuściennych kapsułkach ze stali kwasoodpornej, osadzonych w ramowym zasobniku zbiorczym otoczonym warstwą betonu. Średnia moc dawki promieniowania γ emitowana przez źródło, zmierzona za pomocą dozymetru alaninowego, wynosiła 2,0 kGy/h.

Badanie współczynników przepuszczania światła przeprowadzono za pomocą spektrofotometru CARY 5E (Varian Inc., Australia) z interwałem pomiaru wynoszącym 1 nm. Pomiar wykonywano dla zakresu długości fali wynoszącego 280–800 nm, przy średnim czasie interwału 0,1 s oraz z szybkością skanowania 600 nm/min. Do pomiaru wykorzystano kulę całkującą, co miało na celu uśrednić wiązkę promieniowania padającego prostopadłe na powierzchnię próbki. Na podstawie uzyskanych widm obliczono wartość współczynnika przepuszczania UV-A oraz UV-B¹²⁾.

Współczynnik rozproszenia światła zmierzono zgodnie z normą¹³⁾. Próbkę umieszczono w wiązce równoległej w pozycji P i wstawiono przysłonę B_L kołową o średnicy otworu $7,5 \pm 0,1$ mm. Strumień ϕ_L padający na fotodetektor odpowiadał przechodzącemu przez próbkę nierozproszonemu światłu. Następnie przysłona B_L została zastąpiona przysłoną pierścieniową B_R . Strumień ϕ_R padający na fotodetektor odpowiadał całkowitemu światłu rozproszonemu pochodzącemu od filtra i przyrządu. Następnie badaną próbkę umieszczono w pozycji P' . Strumień ϕ_{2R} , który padał na fotodetektor, odpowiadał światłu rozproszonemu pochodzącemu tylko od przyrządu. Zredukowany współczynnik luminancji świetlnej I^* dla kąta bryłowego ω obliczono ze wzoru (1):

$$I^* = \frac{l}{\omega} \cdot \frac{\phi_{1R} - \phi_{2R}}{\phi_{1L}} \quad (1)$$

w którym ϕ_{1R} i ϕ_{2R} oznaczają strumienie świetlne ze wstawioną na ich drodze przysłoną pierścieniową, ϕ_{1L} oznacza strumień świetlny ze wstawioną na jego drodze przysłoną kołową, a ω kąt bryłowy, określony przez przysłonę pierścieniową¹³⁾.

Twardość (H) oraz odkształcenia plastyczne powierzchni wizjerów oznaczono za pomocą aparatu NanoTest 600 (Micromaterials Ltd., Wielka Brytania). W celu wykonania badania wycięto próbki o wymiarach 5×5 mm. Zastosowano diamentowy penetrator, który jest ostrosłupem o zdefiniowanej geometrii Berkovicha (trójścienna piramida o podstawie trójkąta równobocznego i kącie wierzchołkowym 135°). Maksymalną głębokość pomiaru ustalono na poziomie 3500 nm, zaś szybkość i odciążenie końcówki pomiarowej wyniosła $(dP/dt) = 0,05\text{--}0,5$ mN/s. Maksymalna siła oddziaływania intendera na próbkę wyniosła 20 mN¹⁴⁾. Badanie prowadzono w kontrolowanych warunkach temperatury i wilgotności. Wartość twardości oraz odkształcenia plastycznego określono na podstawie przebiegu krzywej odciążenia zgodnie z metodą opracowaną przez Olivera i Pharra¹⁵⁾.

Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono za pomocą aparatu TGA Q500 TA Instruments. Badano próbki o masie ok. 10 mg w atmosferze powietrza, ogrzewając je z prędkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$ od temperatury pokojowej do temp. 830°C . Wyniki analizowano w programie Universal Analysis 2000 wersja 4.7A firmy TA Instruments. Bazując na krzywych zależności zmiany masy od temperatury, dla każdego spośród analizowanych materiałów wyznaczono temperaturę początku degradacji termicznej ($T_{5\%}$), temperaturę ubytku 50% masy materiału ($T_{50\%}$) i pozostałość po spaleniu w temp. 800°C ($R_{800^\circ\text{C}}$). Na podstawie krzywej zależności pochodnej zmiany masy od temperatury wyznaczono temperatury maksymalnej szybkości degradacji w obserwowanych etapach rozkładu termicznego materiałów ($T_{\max}$).

Widma w zakresie światła podczerwonego wykonano za pomocą spektrofotometru FTIR Nicolet 6700 firmy Thermoscientific, w którym przystawka ATR była wyposażona w kryształ diamentu na płycie ZnSe. Widma FTIR rejestrowano w zakresie $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, z liczbą skanów wynoszącą 64 i rozdzielczością 4 cm^{-1} . Pomiary wykonano dla próbek o wymiarach $4 \times 4\text{ cm}$.

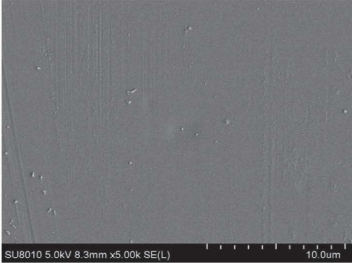
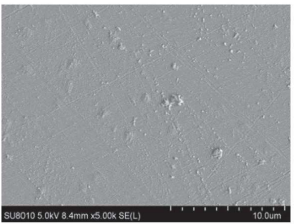
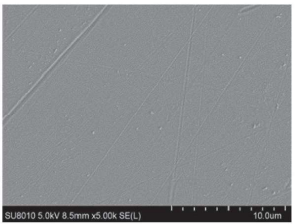
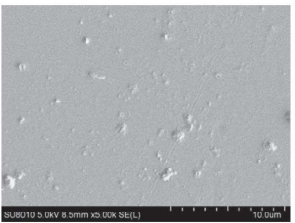
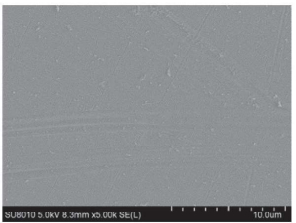
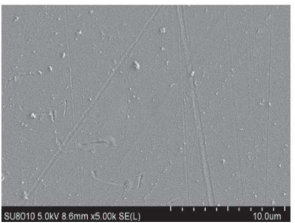
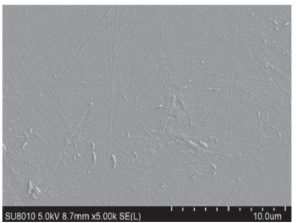


Dr hab. inż. Katarzyna MAJCHRZYCKA, prof. CIOP-PIB (ORCID: 0000-0002-0813-4260), w latach 1993–2024 była kierownikiem Zakładu Ochron Osobistych w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. Reprezentuje CIOP-PIB i Porozumienie Krajowych Jednostek Notyfikowanych działających w zakresie dyrektywy 89/686/EWG na spotkaniach Komitetu Horyzontalnego Jednostek UE i jest przewodniczącą Grupy Ekspertkiej ds. Dyrektywy przy PCA. Jej zainteresowania naukowe ukierunkowane są na badanie zjawisk związanych z filtracją nieustaloną we włókninach stosowanych w SOUO przed pyłami i bioaerozolem. Ten obszar zainteresowań stanowi nawiązanie do wcześniejszych prac i doświadczeń zdobytych na

Politechnice Łódzkiej i w Instytucie Inżynierii Materiałów Włókienniczych. Jako metrologa szczególnie interesują ją zagadnienia związane z podejściem do sposobu badań i oceny wyrobów przeznaczonych do ochrony człowieka przed zagrożeniami.

Table 3. Summary of SEM images for samples that have absorbed doses of 0, 1, 10, 100 kGy of beta and gamma radiation

Tabela 3. Zestawienie zdjęć z badania SEM dla próbek, które pochłonęły dawki 0, 1, 10, 100 kGy promieniowania beta i gamma

Promieniowanie Dawka promieniowania, kGy	Beta	Gamma
0		
1		
10		
100		

Mikrostrukturę powierzchni próbek analizowano na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SU-8010 (Hitachi, Hitachi-shi, Japonia) przy napięciu akceleracji elektronów wynoszącym 5 kV oraz użyciu detektora Lower InLens (L). Próbki napyłono warstwą złota o grubości ok. 7 nm w napyłarce wysokopróżniowej firmy Quorum Technologies LTD, Q150 T (Wielka Brytania).

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badania wpływu promieniowania jonizującego gamma i beta na współczynniki przepuszczania promieniowania optycznego (VIS, UV-A, UV-B) przedstawione na rys. 1 i 2 wskazują, że promieniowanie to znacząco zmieniało właściwości optyczne badanych materiałów. W szczególności obserwowano, że wzrost dawki promieniowania gamma prowadził do spadku przepuszczalności w zakresie UV-A i UV-B (rys. 2), co sugeruje większą absorpcję promieniowania z tych zakresów przez materiał. Promieniowanie beta,

choć również wpływało na przepuszczalność, to wykazywało zróżnicowane wyniki zależne od dawki.

Porównanie próbek napromieniowanych z próbkami referencyjnymi, które nie były poddane promieniowaniu, wykazało wyraźny spadek współczynników przepuszczania we wszystkich badanych zakresach długości fali jedynie przy dawkach znacznie przekraczających 1 kGy. Próbki referencyjne charakteryzowały się najwyższą przepuszczalnością, szczególnie w zakresie widzialnym (VIS), co potwierdza, że ekspozycja na wysokie dawki promieniowania jonizującego może prowadzić do degradacji właściwości optycznych materiałów. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że przy dawkach promieniowania poniżej 1 kGy nie występują istotne zmiany w przepuszczalności światła widzialnego, co oznacza, że zdolność widzenia przez wizjery pozostaje praktycznie niezmienną. Ma to szczególne znaczenie z punktu widzenia praktycznego zastosowania tych materiałów w ochronie indywidualnej strażaków i innych służb ratowniczych, gdyż dawki promieniowania w realnych warunkach działania rzadko przekraczają ten poziom. Wyniki te są także istotne z punktu widzenia projektowania i oceny materiałów ochronnych stosowanych w środowiskach narażonych na promieniowanie, gdzie kluczowa jest ich długotrwała skuteczność i odporność na działanie promieniowania. Próbki spełniały wymagania normy¹⁶⁾.

Przeprowadzone badania wykazały, że różne dawki promieniowania (0–100 kGy) wpływały na stopień rozpraszania światła w materiale (rys. 3). W przypadku promieniowania beta przy niższych dawkach promieniowania, poliwęglan wykazywał niższą średnią luminancję, co sugeruje mniejsze rozpraszanie światła i zachowanie dobrej przezroczystości. Jednak w miarę zwiększania dawki promieniowania (100 kGy β), obserwowano wzrost średniego zredukowanego współczynnika luminancji rozproszenia światła, co wskazuje na bardziej intensywne rozpraszanie światła. Z kolei dla próbek, które pochłonęły promieniowanie gamma stwierdzono, że mniejsze dawki (1 oraz 10 kGy γ) zwiększyły efekt rozpraszania światła. Obserwowano także wzrost odchylenia standardowego, co sugeruje, że materiał stawał się mniej jednorodny optycznie wraz ze wzrostem dawki. Zjawisko to mogło być związane z uszkodzeniami strukturalnymi, takimi jak powstawanie defektów w matrycy poliwęglanowej, które prowadzą do zwiększenia ilości fotonów rozproszonych. W przypadku

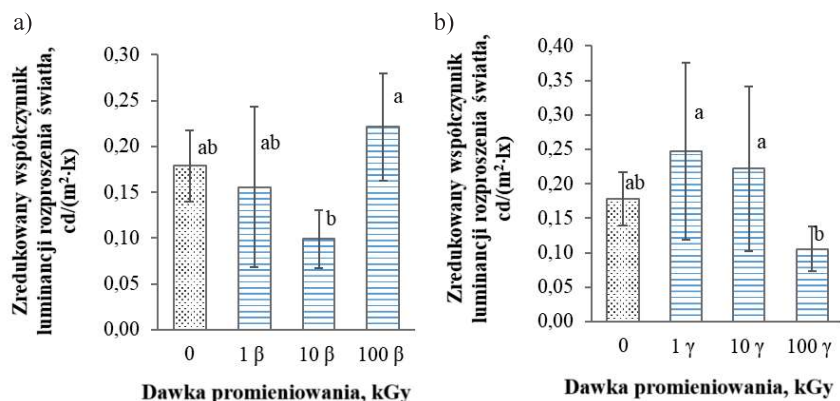


Fig. 3. Reduced light scattering luminance coefficient depending on the dose of 0, 1, 10, 100 kGy of a) beta, b) gamma radiation

Rys. 3. Zredukowany współczynnik luminancji rozproszenia światła w zależności od dawki 0, 1, 10, 100 kGy promieniowania a) beta, b) gamma

promieniowania gamma obserwowano zmniejszenie rozproszenia światła wraz ze wzrostem dawki promieniowania.

Metoda nanoindentacji została zastosowana do analizy wpływu promieniowania jonizującego beta i gamma na mikrotwardość oraz odkształcenie plastyczne powierzchni poliwęglanowych wizjerów, co pozwala na szczegółową ocenę zmian mechanicznych zachodzących pod wpływem różnych dawek promieniowania. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników można wstępnie określić zachodzące procesy na powierzchni próbek. Spadek mikrotwardości dla próbek 100 β i γ względem próbki referencyjnej oznacza, że ich powierzchnia zaczęła degradować. Koreluje to ze wzrostem wartości głębokości odkształcenia plastycznego. Wraz z rosnącą dawką pochłoniętą przez próbki malała ich mikrotwardość.

Analiza TGA została przeprowadzona w celu oceny wpływu różnych dawek promieniowania jonizującego beta i gamma na stabilność termiczną poliwęglanowych wizjerów Lexan, istotną z punktu widzenia trwałości i bezpieczeństwa materiałów stosowanych w środkach ochrony indywidualnej (tabela 2). Wyniki analizy fragmentów wizjerów wskazują, że oddziaływanie promieniowania jonizującego β nie wpłynęło na proces degradacji termicznej materiału, natomiast poddanie materiału oddziaływaniu promieniowania jonizującego γ spowodowało zwiększenie stabilności termicznej materiału, na co wskazuje przesunięcie temperatury początku degradacji termicznej $T_{50\%}$ materiału o 11°C w kierunku wyższych wartości, a także wzrost temperatury degradacji 50% materiału o 10°C, oraz temperatur maksymalnej szybkości degradacji termicznej $T_{\max 2}$ i $T_{\max 3}$ o 9°C. Udział pozostałości po spalaniu wyniósł ok. 1% dla materiału referencyjnego oraz materiałów poddanych oddziaływaniu promieniowania β i γ.

W celu oceny zmian w strukturze chemicznej wywołanych napromieniowaniem próbek, wykonano analizę FTIR (rys. 4), która umożliwia identyfikację zachodzących procesów degradacyjnych na poziomie molekularnym. Na podstawie uzyskanych widm stwierdzono, że występowały na

nich jedynie piki charakterystyczne dla badanego materiału. Obecność pasma 2966 cm^{-1} wynikała z drgań rozciągających grupy C–H. Z kolei pik 1503 cm^{-1} był charakterystyczny dla wiązania C=C. W obszarze 1364–1409 cm^{-1} wzrost absorbancji był spowodowany przez grupy C–H. Układ pików w zakresie 1158–1218 cm^{-1} odpowiadał drganiom grup C–H, CH_3 oraz C–O. Dla liczby falowej 766 cm^{-1} zaobserwowano wzrost absorbancji wynikającej z obecności wiązania podwójnego pomiędzy węglem i tlenem C=O, któremu również odpowiadał obszar 553–766 cm^{-1} . Pasma 1769 cm^{-1} było charakterystyczne dla poliwęglanu i odpowiadało drganiom rozciągającym grupy karbonylowej. Spadek intensywności pików dla tej liczby falowej oznaczał rozpad podwój-

nego wiązania, a tym samym rozszczepienie łańcucha³⁾. Porównując pomiędzy sobą wszystkie uzyskane widma, stwierdzono zmianę ich intensywności względem widma dla nienapromieniowanej próbki, co może wynikać z zachodzących procesów degradacyjnych. Pod wpływem promieniowania następował rozpad wiązań C–O, C=O oraz O–H. Efekt ten był porównywalny dla dawek 1 i 10 kGy, a dla próbki poddanej dawce 100 kGy był mniejszy. Może to wskazywać na zachodzenie reakcji degradacyjnych, dzięki którym struktura chemiczna się stabilizuje. Nie obserwowano jednak wzrostu absorbancji dla innych grup, których pojawienie się wynikałoby z zachodzącej reakcji przegrupowania na skutek działania promieniowania.

Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dają możliwość porównania struktury próbek poddanych działaniu promieniowania jonizującego względem próbki referencyjnej. W celu wykonania analizy porównawczej uzyskanych obrazów wyniki zestawiono w tabeli 3. Na pierwszej fotografii przedstawiono fragment gładkiego wizjera, na którego powierzchni widoczne były jedynie uszkodzenia wynikające z zarysowań mechanicznych. Na powierzchni próbek po działaniu promieni β i γ zauważalne były drobne cząstki oraz znaczące ubytki, których nie zauważono na próbce referencyjnej. Zaobserwowano również uwypuklenia, których obecność była wynikiem zachodzących procesów degradacyjnych, którym mógł ulec poliwęglan¹¹⁾. Wyniki uzyskane z badania SEM korelują z wynikami uzyskanymi z analizy widm FTIR.

Podsumowanie

Badania wykazały istotny wpływ promieniowania jonizującego gamma i beta na właściwości optyczne badanych materiałów. Obserwowano pogorszenie współczynników przepuszczania promieniowania optycznego (VIS, UVA, UVB) oraz spadek jednorodności optycznej wizjerów (wzrost zredukowanego współczynnika luminancji rozproszenia światła). Dodatkowo zaobserwowano zmniejszenie

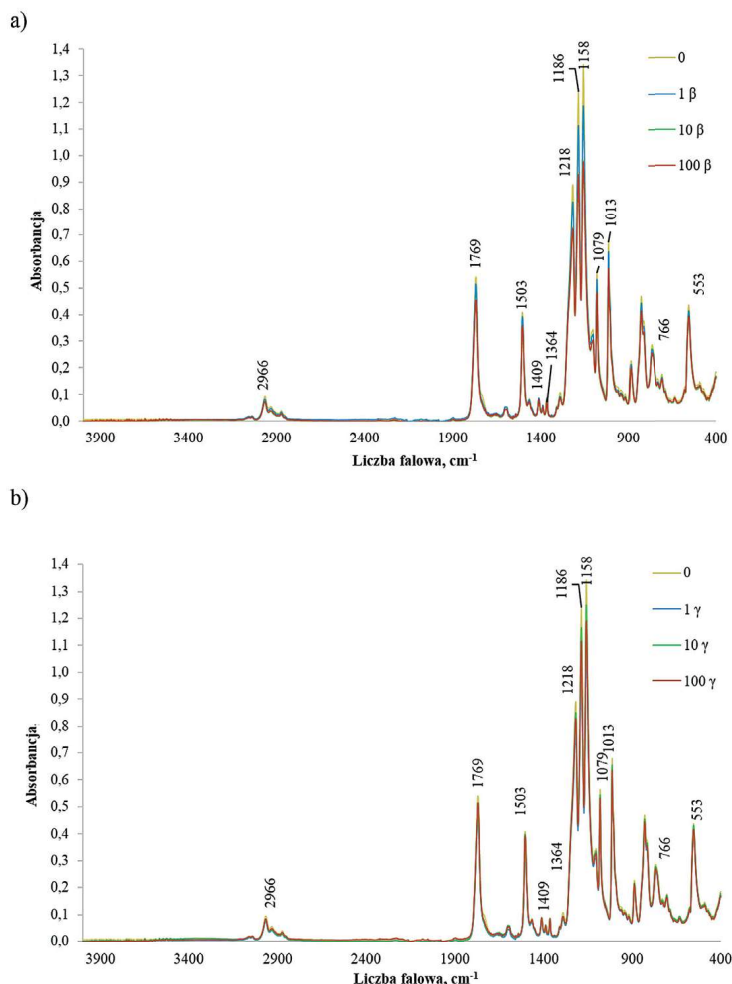


Fig. 4. FTIR spectra for samples that absorbed doses of 0, 1, 10, and 100 kGy of a) beta and b) gamma radiation

Rys. 4. Widma FTIR dla próbek, które pochłonęły dawki 0, 1, 10, 100 kGy promieniowania a) beta, b) gamma

mikrotwardości oraz pojawienie się powierzchniowych wgłębień, co świadczy o procesach degradacyjnych poliwęglanu pod wpływem promieniowania.

Analiza wpływu różnych typów promieniowania, gamma oraz elektronowego (beta), przy jednakowych dawkach wykazała, że to wartość pochłoniętej dawki, a nie rodzaj promieniowania czy szybkość dawki miały znaczący wpływ na zmiany właściwości poliwęglanu. Wniosek ten jest zgodny z danymi literaturowymi, które podkreślają, że wartość dawki jest kluczowa w procesach degradacyjnych polimerów¹⁹⁾.

Należy jednak podkreślić, że dawki promieniowania użyte w badaniach były znacznie wyższe niż te, które występują podczas typowych działań ratowniczych strażaków. W praktyce eksploatacja środków ochrony indywidualnej wiąże się z kumulacją dawek podczas wielokrotnego użytkowania, dlatego ocena materiałów pod kątem wysokich, modelowych dawek (rzędu dziesiątek i setek kGy) pozwala na określenie zapasu bezpieczeństwa i granicznych progów degradacji. W związku z tym w rzeczywistych warunkach pracy właściwości fizyczno-chemiczne wizjerów nie powinny ulec znaczącemu pogorszeniu, a co za tym idzie negatywnie wpływać na bezpieczeństwo użytkowników.

Podsumowując, uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w ocenę trwałości materiałów stosowanych w środkach ochrony indywidualnej dla straży pożarnej. Pozwalają na lepsze zrozumienie granic odporności materiałów na promieniowanie jonizujące oraz podkreślają potrzebę systematycznej kontroli stanu ŚOI, aby zapewnić bezpieczeństwo i efektywność podczas działań ratowniczych w warunkach ekspozycji na promieniowanie jonizujące.

Publikacja powstała na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy” (zadanie nr 1.ZS.07 pn. „Wpływ promieniowania jonizującego na trwałość środków ochrony indywidualnej”), finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (do 12 grudnia 2023 r. – pn. Ministerstwo Rodziny i Polityki Społecznej). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy - Państwowy Instytut Badawczy.

Autorzy pragną wyrazić wdzięczność Monice Szewczyk za pomoc techniczną w trakcie realizacji badań.

Otrzymano: 03-07-2025

Zrecenzowano: 06-07-2025

Zaakceptowano: 08-07-2025

Opublikowano: 18-07-2025

LITERATURA

- [1] A. Adamus-Włodarczyk, E. Irzmańska, K. Majchrzycka, M. Długosz Lisiecka, *Bezp. Pracy* 2024, nr 5, 21, DOI: 10.54215/BP.2024.5.12.
- [2] EN 943-1:2015+A1:2019-05, *Odzież chroniąca przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi w stanie stałym, ciekłym i gazowym, łącznie z aerozolami z cząstkami ciekłymi i stałymi, Część 1: Wymagania dotyczące skuteczności przeciwchemicznych ubiorów ochronnych typu 1 (gazoszczelnych)*.
- [3] N.S. de Melo, R. Pondé Weber, J.C. Miguez Suarez, *Polym. Test.* 2007, **26**, nr 3, 315, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.014>.
- [4] S. Redjala, N. Ait Hocine, R. Ferhoum, M. Gratton, N. Poirot, S. Azem, *J. Fail. Anal. Prev.* 2020, **20**, nr 6, 1907, doi: 10.1007/s11668-020-01002-9.
- [5] S. Redjala, R. Ferhoum, N. Ait Hocine, S. Azem, *J. Fail. Anal. Prev.* 2019, **19**, nr 2, 536, <https://doi.org/10.1007/s11668-019-00630-0>.
- [6] M. Konarzewski, T. Durejko, M. Łazińska, M. Czerwińska, P. Prasuta, R. Panowicz, *J. Polym. Res.* 2022, **29**, nr 6, 236, doi: 10.1007/s10965-022-03065-8.
- [7] T. Sharma, S. Aggarwal, A. Sharma, S. Kumar, V.K. Mittal, P.C. Palsi, V.K. Manchanda, *Radiat. Eff. Defects Solids* 2008, **163**, nr 2, 161, <https://doi.org/10.1080/10420150701688503>.
- [8] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EWG, *Dz.U.* 2019 poz. 730.
- [9] W. Głuszewski, *Współcz. Onkol.* 2003, **7**, 787.
- [10] W.J. Rogers, [w:] *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices* (red. S. Lerouge, A. Simmons), Woodhead Publishing Limited, 2012, <https://doi.org/10.1533/9780857096265.151>.
- [11] K. Hareesh, G. Sanjeev, [w:] *Radiation Effects in Polymeric Materials* (red. V. Kumar, B. Chaudhary, V. Sharma, K. Verma), Springer, Cham 2019, doi: 10.1007/978-3-030-05770-1_9.
- [12] EN ISO 18526-2:2020, *Eye and face protection. Test methods. Part 2: Physical optical properties*.
- [13] EN 167:2001, *Personal eye-protection. Optical test methods*.
- [14] T. Gozdek, J. Chudzik, M. Imiela, D. Bielinski, *Polimery* 2019, **64**, nr 9, 610, <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.9.6>.
- [15] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 2019, **7**, nr 6, 1564, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [16] EN ISO 16321-1:2021, *Eye and face protection for occupational use*.
- [17] N. Heymans, S. van Rossum, *J. Mater. Sci.* 2002, **37**, nr 20, 4273, <https://doi.org/10.1023/A:1020636115507>.
- [18] E. Apaydin-Varol, S. Polat, A. Putun, *Therm. Sci.* 2014, **18**, nr 3, 833, doi: 10.2298/TSCI1403833A.
- [19] A.M. de Azevedo, P.H.P.M. da Silveira, T.J. Lopes, O.L.B. da Costa, S.N. Monteiro, V.F. Veiga-Júnior, P.C.R. Silveira, D.D. Cardoso, A.B.-H. da Silva Figueiredo, *Polymers* 2025, **17**, nr 8, 1110, <https://doi.org/10.3390/polym17081111>.