

Evaluation of the impact of aging on the protective properties of textile layered systems used in personal protective equipment

Ocena wpływu starzenia na właściwości ochronne tekstylnych układów warstwowych stosowanych w środkach ochrony indywidualnej



DOI: 10.15199/62.2026.3.4

The three-layer protective material systems used to construct the protective gloves were tested for UV radiation and water in an aging chamber. The surface microstructure of the tested systems was assessed and their protective properties were examd. The use of a silicone coating effectively protected the aramid fabric from the neg. effects of UV radiation and moisture, limiting fiber degradn. and the redn. in protective properties.

Keywords: protective layered materials, personal protective equipment, accelerated aging, UV light

Trójwarstwowe systemy materiałów ochronnych stosowane do produkcji strażackich rękawic ochronnych zostały przetestowane pod kątem promieniowania UV i wody w warunkach przyspieszonego starzenia. Oceniono mikrostrukturę powierzchni testowanych systemów i zbadano ich właściwości ochronne. Zastosowanie powłoki silikonowej skutecznie chroniło tkaninę aramidową przed negatywnym wpływem promieniowania UV i wilgoci, ograniczając degradację włókien i utratę właściwości ochronnych.

Słowa kluczowe: ochronne materiały warstwowe, środki ochrony indywidualnej, przyspieszone starzenie, UV

Materiały tekstylne stosowane w środkach ochrony indywidualnej (ŚOI) są narażone na wymagające warunki użytkowania¹⁾. Tkaniny aramidowe są często wykorzystywane jako elementy ochronne ze względu na wysoką odporność na działanie substancji chemicznych oraz właściwości ogniochronne²⁾. Jako materiał ochronny w konstrukcji rękawic ochronnych stosuje się układy warstwowe o zróżnicowanych funkcjonalnościach³⁾. Warstwa wewnętrzna, mająca bezpośredni kontakt z ciałem człowieka, musi spełniać wymagania dotyczące komfortu użytkowania, odpowiedniej przepuszczalności pary, właściwości higienicznych oraz bezpieczeństwa dermatologicznego^{4, 5)}.

Warstwa zewnętrzna powinna zapewniać ochronę przed czynnikami mechanicznymi, termicznymi oraz chemicznymi występującymi w warunkach pracy⁶⁾. Dodatkowo w konstrukcji rękawic stosowane są wewnętrzne warstwy barierowe o właściwościach wodoszczelnych, paroprzepuszczalnych oraz termoizolacyjnych, co ma szczególne znaczenie w przypadku rękawic ochronnych stosowanych przez strażaków.

W literaturze szeroko opisywany jest wpływ promieniowania UV na właściwości włókien aramidowych⁷⁾. Wykazują one ograniczoną odporność na działanie promieniowania UV, a dodatkowy wpływ wilgoci potęguje



Dr hab. inż. Emilia IRZMAŃSKA (ORCID: 0000-0001-8138-5552) ukończyła studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora nauk technicznych otrzymała w 2008 r., a stopień doktora habilitowanego w 2017 r. Od 2009 r. jest zawodowo związana z Centralnym Instytutem Ochrony Pracy – Państwowym Instytutem Badawczym, gdzie kieruje Pracownią Ochron Rąk i Nóg w Zakładzie Środków Ochrony Indywidualnej. Specjalność – badania podstawowe i stosowane ukierunkowane na rozwój innowacyjnych materiałów ochronnych stosowanych w środkach ochrony indywidualnej.



Dr inż. Magdalena JURCZYK-KOWALSKA (ORCID: 0000-0002-2552-9408) w roku 2003 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2010 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Pracuje na stanowisku starszego specjalisty naukowo-technicznego na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW. Specjalność – projektowanie, wytwarzanie i badanie materiałów polimerowych i kompozytów.

*** Adres do korespondencji:**

Zakład Środków Ochrony Indywidualnej, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, tel.: (42) 648-02-46, e-mail: emirz@ciop.lodz.pl

zjawisko degradacji włókien aramidowych, co potwierdzono w badaniach doświadczalnych⁸⁻¹⁰). Zastosowanie powleczenia w postaci pasty silikonowej z dodatkiem cząstek grafenu oraz węgla krzemu (SiC) chroni włókna aramidowe przed bezpośrednim oddziaływaniem promieniowania UV oraz przyczynia się do poprawy właściwości ochronnych materiału¹¹).

Celem pracy było zbadanie wpływu zmiennych warunków przyspieszonego starzenia na właściwości ochronne układów warstwowych przeznaczonych do konstrukcji rękawic strażackich.

Część doświadczalna

Materiały

Badano 2 układy warstwowe składające się z 3 warstw materiałów komercyjnych. Charakterystykę materiałów zastosowanych do budowy układów przedstawiono w tabeli 1 oraz na rys. 1. Do wytworzenia powleczenia zastosowano pastę polimerową, będącą dwuskładnikowym (składniki A i B) elastomerem silikonowym o właściwościach ognioodpornych (CHT Germany GmbH, Tübingen, Niemcy). Użyte składniki różniły się lepkością. Składnik A o lepkości 300 000 mPas jako składnik sieciujący zawierał katalizator platynowy. Składnik B o lepkości 24 000 mPas zawierał dodatki uniepalniające. Udział masowy zastosowanych składników wynosił 1:1.

Metodyka badań

Do składnika B wprowadzono grafen w ilości 1% mas. w odniesieniu do składnika B. Zastosowano płatki grafenu o wielkości do 1,5 μm , grubości 3 nm i powierzchni właściwej 800 m^2/g (rys. 2). Składnik B z dodatkiem grafenu mieszano za pomocą planetarnego homogenizatora próżniowego Thinky ARV930 TWIN, zastosowano kulki stalowe o średnicy 0,6 mm. Mieszanie prowadzono z prędkością 600 rpm przez 20 min. Do otrzymanej mieszaniny zawierającej 1% mas. grafenu dodano

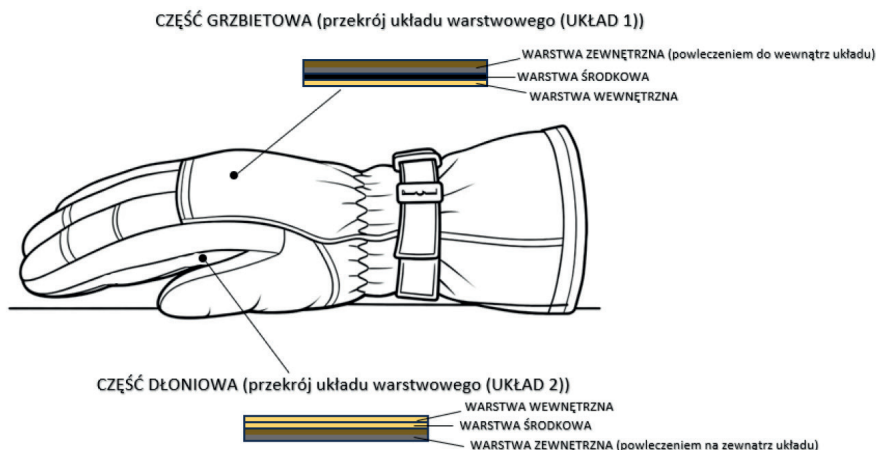


Fig. 1. Firefighter glove containing two types of layered material systems

Rys. 1. Rękawica strażacka zawierająca dwa rodzaje układów warstwowych materiałów

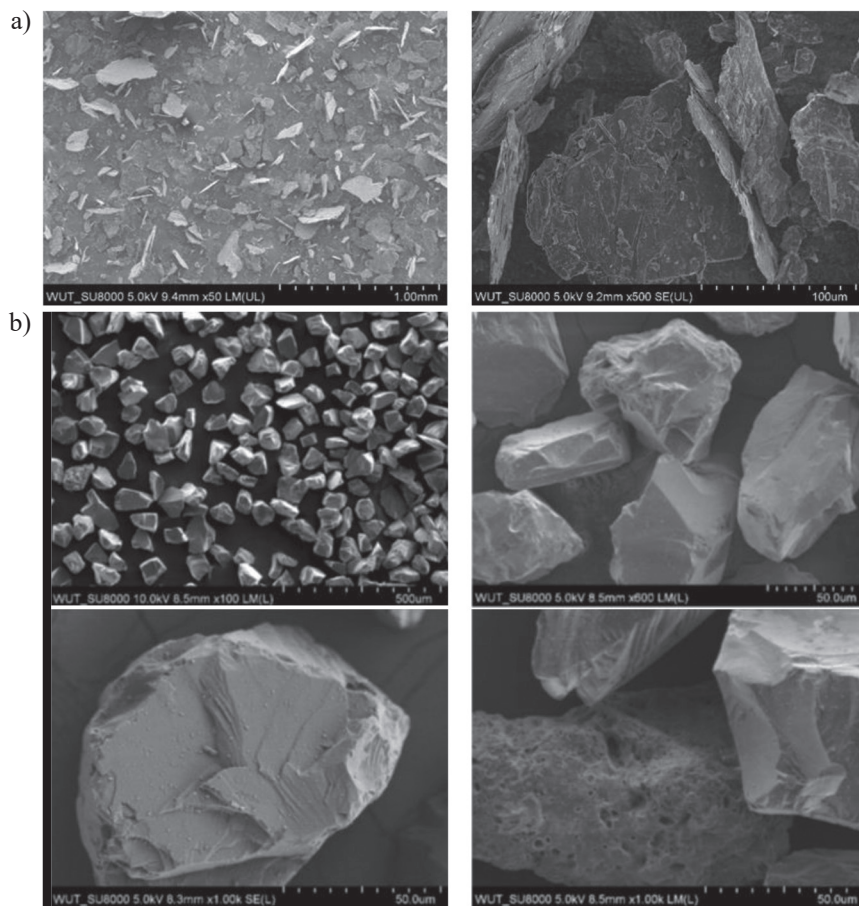


Fig. 2. SEM images of a) graphene and b) SiC particles

Rys. 2. Obraz SEM a) cząstek grafenu oraz b) SiC



Dr inż. Olga OLEJNIK ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest doktorem nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. W czasie studiów doktoranckich była związana z Instytutem Technologii Polimerów i Barwników PE. Obecnie pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym, gdzie prowadzi badania nad innowacyjnymi materiałami do zastosowań w środkach ochrony indywidualnej, w szczególności rękawicach ochronnych. Specjalność – technologia polimerów.



Prof. dr hab. inż. Anna BOCZKOWSKA (ORCID: 0000-0002-3694-1342) w roku 1989 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W 2000 r. uzyskała stopień doktora, a w 2011 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. W 2018 r. otrzymała tytuł profesora. Jest dziekanem Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Specjalność – kompozyty, polimery, nanomateriały, materiały inteligentne; badania materiałów kompozytowych w zakresie opisu zależności pomiędzy parametrami wytwarzania a mikrostrukturą i właściwościami.

Table 1. Construction of layered systems

Tabela 1. Budowa układów warstwowych

Układ warstwowy	Układ 1 przeznaczony do części grzbietowej (badano tkaninę metaaramidową)	Układ 2 przeznaczony do części dłoniowej (badano powleczenie silikonowe z dodatkiem grafenu oraz węgla krzemu)
Warstwa wewnętrzna	dzianina zawierająca 65% mas. włókien paraaramidowych (Kevlar®) i 35% mas. włókien szklanych	dzianina zawierająca 65% mas. włókien paraaramidowych (Kevlar®) i 35% mas. włókien szklanych
Warstwa środkowa	włóknina zawierająca oksydowane włókna poliakrylonitrylowe (PAN) 50% mas. z włóknami poliestrowymi (PET) 50% mas.	dzianina zawierająca 65% mas. włókien paraaramidowych (Kevlar®) i 35% mas. włókien szklanych
Warstwa zewnętrzna	tkanina metaaramidowa z dodatkiem 2% mas. włókien węglowych (Andropol SA, Andrychów, Polska) powleczona usieciowaną pastą silikonową o grubości 0,05 mm (CHT Germany GmbH, Tübingen, Niemcy) 79,5% mas. zawierającą 0,5% mas. grafenu (CARBON 4LAB, Institute of Carbon Technologies, Toruń, Poland) oraz 20% mas. węgla krzemu (SiC) (P.P.H. Rewa, Nowy Redzeń, Polska)	tkanina metaaramidowa z dodatkiem 2% mas. włókien węglowych (Andropol SA, Andrychów, Polska) powleczona usieciowaną pastą silikonową o grubości 0,05 mm (CHT Germany GmbH, Tübingen, Niemcy) 79,5% mas. zawierającą 0,5% mas. grafenu (CARBON 4LAB, Institute of Carbon Technologies, Toruń, Poland) oraz 20% mas. węgla krzemu (SiC) (P.P.H. Rewa, Nowy Redzeń, Polska)
Ułożenie warstwy zewnętrznej	powleczenie do środka układu; warunkom przyspieszonego starzenia poddawano tkaninę metaaramidową	powleczenie na zewnątrz układu; warunkom przyspieszonego starzenia poddawano powleczenie silikonowe naniesione na tkaninę

Table 2. Aging process conditions conducted for two types of layered material systems dedicated to firefighter gloves

Tabela 2. Warunki procesu starzenia prowadzone dla dwóch rodzajów układów warstwowych materiałów przeznaczonych na rękawicę strażacką

Rodzaj materiału	Warunki starzenia	Dostarczona ilość promieniowania UV przez 50 h testu, J/m ²	Dostarczona ilość promieniowania UV przez 100 h testu, J/m ²
Układ warstwowy, powierzchnia poddawana starzeniu: tkanina aramidowa	50 h testu w cyklach: (i) 480 min światło (promieniowanie UV); (ii) 240 min ciemno, maksymalna temp. 65°C	7026	14683
Układ warstwowy, powierzchnia poddawana starzeniu: powleczenie na tkaninie aramidowej			
Układ warstwowy, powierzchnia poddawana starzeniu: tkanina aramidowa	50 h testu w cyklach: (i) 102 min światło (promieniowanie UV); (ii) 18 min ciemno, deszczowanie (w cyklu 5 s natrysk wody, 55 s sucho), maksymalna temp. 65°C	7334	14668
Układ warstwowy, powierzchnia poddawana starzeniu: powleczenie na tkaninie aramidowej			

cząstki węgla krzemu w ilości 20% mas. w odniesieniu do materiału końcowego i mieszano ręcznie. Zastosowano cząstki SiC o wymiarach 0,053–0,075 mm, twardości 9–10 w skali Mohsa, gęstości właściwej ok. 3,2 g/cm³ i kształcie ostrokrawędziowym. Następnie dodano składnik A i całość dokładnie wymieszano. Uzyskano pastę silikonową zawierającą 0,5% mas. grafenu oraz 20% mas. węgla krzemu.

Otrzymaną zmodyfikowaną pastę silikonową nanoszono na tkaninę metaaramidową o masie 215 g/m², składającą się z 98% włókien metaaramidowych z dodatkiem 2% mas. włókna węglowego. Nanoszenie odbywało się za pomocą powlekkarki metodą z noża podpartego ostrego, ze szczeliną 0,1 mm. Uzyskaną tkaninę kompozytową suszono w suszarce w temp. 100°C przez ok. 4 min do pełnego wysuszenia, następnie dogrzewano materiał w temp. 150°C przez 2 min w celu usieciowania pasty.

Wytworzona tkanina z powleczeniem silikonowym została użyta jako warstwa zewnętrzna układu warstwowego z pozostałymi materiałami stanowiącymi warstwę środkową i wewnętrzną (tabela 1). Układ 3 warstw materiałów

zsyto. Ułożenie warstwy zewnętrznej było uwarunkowane konstrukcją rękawicy ochronnej strażackiej. W przypadku układu warstwowego przeznaczonego na część dłoniową otrzymano pakiet składający się z tkaniny metaaramidowej z silikonowym powleczeniem na zewnątrz układu. Układ przeznaczony dla części grzbietowej rękawicy strażackiej otrzymano jako układ warstwowy złożony z tej samej tkaniny metaaramidowej z silikonowym powleczeniem ułożonym do wewnątrz układu warstwowego.

Badanie przyspieszonego starzenia

Badanie przyspieszonego starzenia przeprowadzono dla 2 układów warstwowych (tabela 1). Badanie starzeniowe prowadzono w komorze Q-Sun Xe-1-S firmy Q-Lab w warunkach przedstawionych w tabeli 2. Komora symulowała całkowite widmo światła słonecznego i natrysk wody na próbki. Zastosowano czujnik promieniowania TUV o zakresie 300–400 nm: 20–75 (125) W/m².

Powierzchnie próbek obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) SU-8000 firmy

HITACHI. Próbkę pobierano z warstwy wierzchniej układu, naklejano klejem przewodzącym na stolik mikroskopu i napyłano przewodzącą warstwą złota o grubości 10 nm. Stosowano napyłarkę próżniową firmy Lenica EM ACE200. Obserwowano powierzchnię próbek, stosując napięcie 5 kV i powiększenia 50–4000×. Obserwacje przeprowadzono na próbkach tkaniny aramidowej oraz tkaniny aramidowej pokrytej warstwą silikonową.

Odporność na ciepło kontaktowe

Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z normą¹²⁾, gdzie próbka była bezpośrednio umieszczana na powierzchni kalorymetru wykonanego z aluminium, o średnicy 25±0,05 mm, grubości 5 mm i masie 6,63±0,03 g, a w trakcie badania pozostawała w kontakcie z cylindrem grzejnym z siłą nacisku 49±0,5 N. Próbkę do badań były przygotowywane zgodnie z normą¹³⁾, która dotyczy badania odporności rękawic ochronnych dla strażaków na ciepło kontaktowe. Próbkę były klimatyzowane na sucho oraz na mokro. Klimatyzacja na sucho przebiegała w temp. 20±2°C, przy wilgotności 65±5% przez 24 h. Z kolei klimatyzacja na mokro przebiegała zgodnie z instrukcją: W pierwszej kolejności zanurzono próbkę w wodzie o temp. 20±2°C na 2 min. Następnie próbki zostały usunięte z wody i powieszono w pozycji pionowej. Po upływie 5 min próbki położono poziomo na bibule, przykryto z góry bibułą i pozostawiono na 20 min pod ciśnieniem 3,5 kPa (2 kg/próbka o średnicy 85 mm). Badanie wykonywano w ciągu 5 min od wyjęcia próbek z klimatyzacji i przeprowadzono je za pomocą cylindra grzejnego w temp. 250°C, która wg normy¹⁴⁾ jest wymagana do badań strażackich. Wynikiem badania był czas wzrostu temperatury o 10°C wyrażany jako czas progowy. Aby spełnić wymaganie dla rękawic strażackich, czas progowy w przypadku części dłoniowej rękawic powinien wynosić co najmniej 10 s. W pracy, poza układem przeznaczonym do części dłoniowej, zbadano także układ przeznaczony do części grzbietowej. Parametr ten był badany także dla tych samych układów poddanych procesowi starzenia w różnych warunkach.

Odporność na przekłucie i wyznaczenie stopnia degradacji na podstawie wyników siły przekłucia

Do badania odporności na przekłucie prowadzonego zgodnie z normą¹⁵⁾ przygotowano po 4 próbki o średnicy 43 mm z każdego układu materiałów. Próbkę przed badaniem aklimatyzowano przez 24 h w temp. 23±2°C i wilgotności względnej 50±5%. Badanie przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej ustawionej na działanie ścisnącej z prędkością 100±10 mm/min. W górnym uchwycie zrywarki przeznaczonym do mocowania zacisku umieszczono trzpień, zaś w dolnym uchwycie zrywarki zamocowano podstawkę z pierścieniami zaciskającymi próbkę. Badanie prowadzono do momentu całkowitego przebicia próbki trzpieniem. Jako wynik otrzymano wartość siły potrzebnej do przekłucia materiału przez stalowy trzpień, będącej odpornością na przekłucie. W odniesieniu do materiałów przeznaczonych

Table 3. Performance levels for puncture resistance according to the standard¹⁵⁾

Tabela 3. Poziomy skuteczności dla wytrzymałości na przekłucie wg normy¹⁵⁾

Poziom skuteczności	Odporność na przekłucie, N
1	20
2	60
3	100
4	150

do produkcji rękawic ochronnych zgodnie z normą¹⁵⁾ należy wskazać poziom skuteczności badanego materiału zależnie od użytej siły przekłucia. Zgodnie z normą¹⁴⁾ układ rękawicy przeznaczony na część dłoniową powinien spełniać wymagania dla 3. poziomu skuteczności w zakresie odporności na przekłucie zgodnie z wymaganiami opisanymi w normie¹⁵⁾ (tabela 3). Poza układem przeznaczonym do części dłoniowej, zbadano także układ przeznaczony do części grzbietowej. Parametr ten był badany także dla tych samych układów poddanych procesowi starzenia w różnych warunkach.

W ramach oceny wpływu rodzaju i czasu starzenia na odporność badanych układów warstwowych na właściwości ochronne w zakresie odporności na przekłucie, wyznaczono degradację pod wpływem zadanych warunków starzenia, czyli zmianę siły przekłucia analogicznie do wyznaczania degradacji chemicznej zgodnie z normą¹⁶⁾. W tym celu skorzystano z zawartego w normie wzoru (1), odpowiednio przystosowanego do przeprowadzonych badań przyspieszonego starzenia:

$$D_{ST} = \left(\frac{OP - STP}{OP} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

w którym D_{ST} oznacza degradację materiału pod wpływem przyspieszonego starzenia, OP średnią wyników siły przekłucia dla próbek niestarzonych (średnia wyników dla próbek materiału referencyjnego), a STP średnią wyników siły przekłucia dla próbek starzonych.

Wyniki badań

Na rys. 3–6 przedstawiono obrazy mikrostruktury powierzchni próbek poddawanych testom przyspieszonego starzenia.

Badania SEM powierzchni silikonowej wykazały, że środowisko wilgotne przyspieszonego starzenia negatywnie wpływało na stan powierzchni. Po 100 h starzenia w środowisku wilgotnym stwierdzono pęknięcia na powierzchni silikonu, co świadczyło o zmianach w strukturze związanych z procesami degradacji struktury chemicznej^{17, 18)}. Pęknięcia widoczne były na granicy cząstek napełniacza.

Obserwacje włókien aramidowych SEM wykazały, że zarówno czas, jak i środowisko przyspieszonego starzenia miały wpływ na zmiany morfologii włókien metaaramidowych. W przypadku tkaniny starzonej w warunkach promieniowania UV w środowisku suchym zmiany mor-

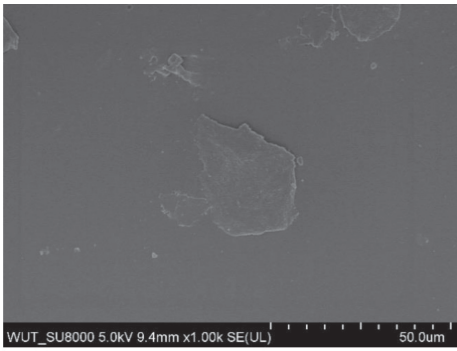


Fig. 3. SEM image of the surface of the silicone layer without aging

Rys. 3. Obraz SEM powierzchni warstwy silikonowej niepoddawanej starzeniu

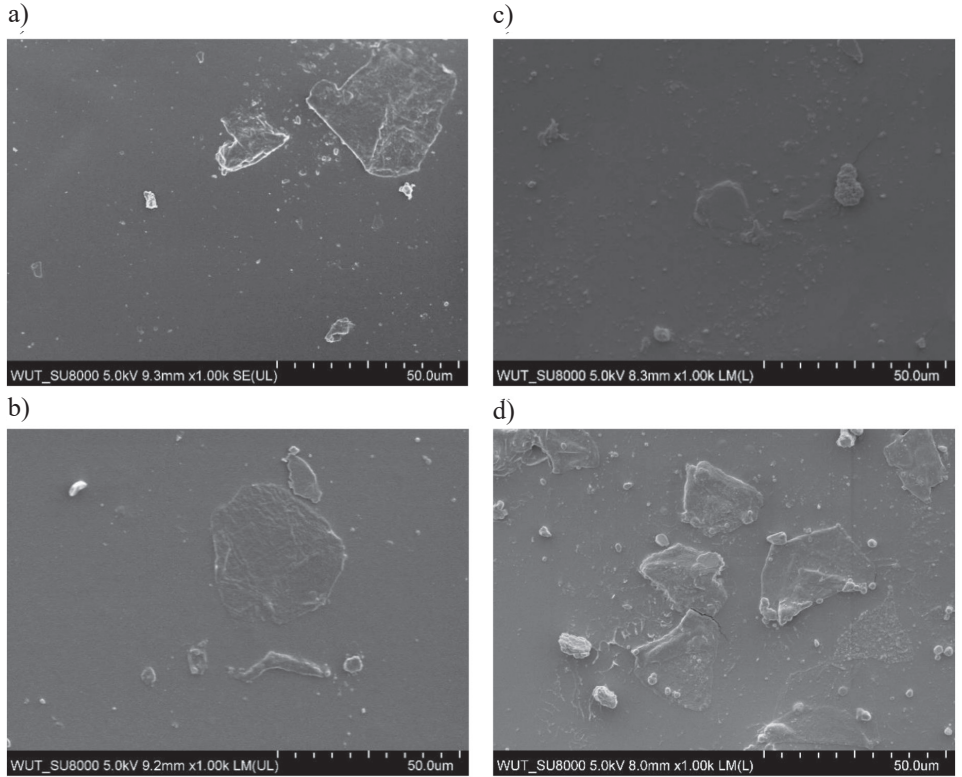


Fig. 4. SEM image of the silicone layer surface exposed to: a) UV radiation for 50 h, b) UV radiation and water for 50 h, c) UV radiation for 100 h, d) UV radiation and water for 100 h

Rys. 4. Obraz SEM powierzchni warstwy silikonowej poddanej działaniu: a) promieniowania UV przez 50 h, b) promieniowania UV i wody przez 50 h, c) promieniowania UV przez 100 h, d) promieniowania UV i wody przez 100 h

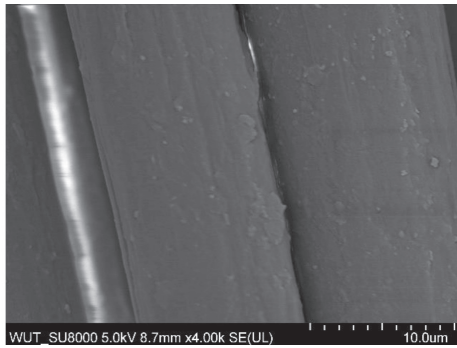


Fig. 5. SEM image of the surface of non-aged aramid fibers

Rys. 5. Obraz SEM powierzchni niestarzonych włókien aramidowych

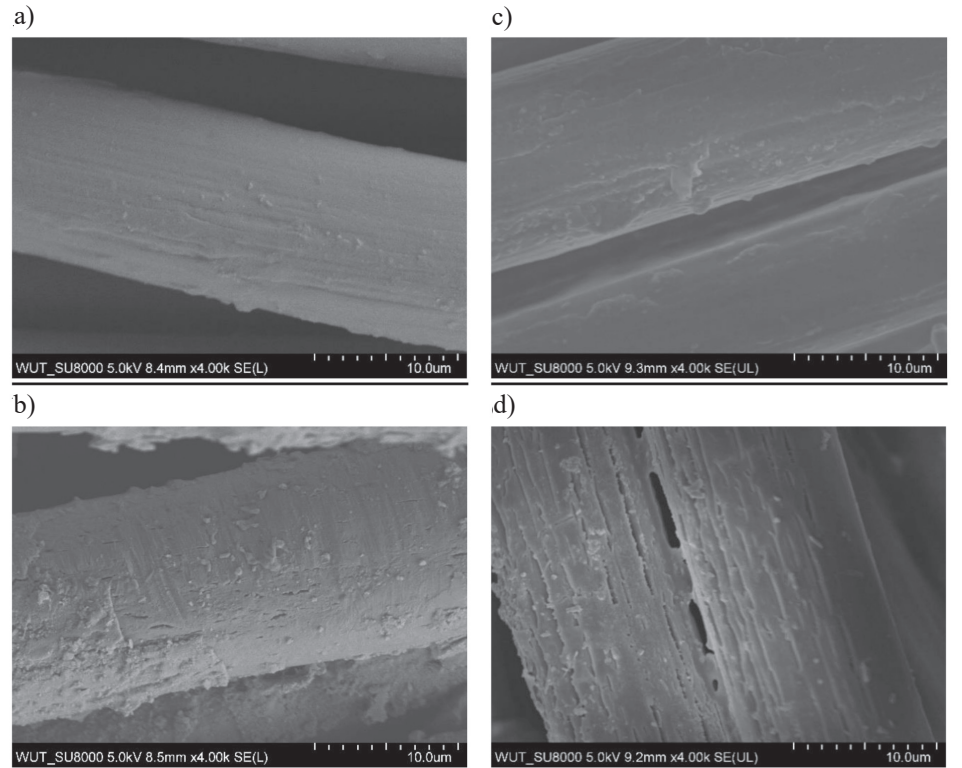


Fig. 6. SEM image of aramid fiber surface exposed to: a) UV radiation for 50 h, b) UV radiation and water for 50 h, c) UV radiation for 100 h, d) UV radiation and water for 100 h

Rys. 6. Obraz SEM powierzchni włókien aramidowych poddanych działaniu: a) promieniowania UV przez 50 h, b) promieniowania UV i wody przez 50 h, c) promieniowania UV przez 100 h, d) promieniowania UV i wody przez 100 h

fologiczne były nieznaczne zarówno po 50, jak i 100 h starzenia. W środowisku mokrym, gdzie oprócz działania promieniowania na próbki dochodził natrysk wody, zmiany morfologiczne związane z degradacją włókien były znaczące. Powierzchnia włókien aramidowych starzonych w środowisku wilgotnym była popękana. Po 50 h starzenia wykazano obecność spękań wzdłużnych o długości ok. 1 μm natomiast po 100 h starzenia w tych samych warunkach widoczne były znaczne ubytki na powierzchni włókien i spękania ciągle wzdłuż włókien.

Odporność na ciepło kontaktowe

Badanie odporności na ciepło kontaktowe zostało przeprowadzone dla 2 układów materiałów, czyli dla układu przeznaczonego do części dłoniowej rękawicy strażackiej, gdzie powierzchnią kontaktu było powleczenie silikonowe z dodatkiem grafenu oraz węgla krzemowego, a także dla układu przeznaczonego do części grzbietowej, gdzie powierzchnią kontaktu była tkanina metaaramidowa.

Badanie odporności rękawic ochronnych na ciepło kontaktowe w przypadku rękawic strażackich wymaga badania nie tylko suchych próbek, ale także próbek po uprzednim zanurzeniu ich w wodzie. Wyniki czasu progowego, który określa odporność na ciepło kontaktowe materiałów są zwykle niższe dla próbek wilgotnych i to ten najniższy wynik determinuje poziom skuteczności badanej rękawicy strażackiej. Na wykresach (rys. 7) także można zauważyć, że w każdym przypadku, zarówno dla materiałów przeznaczonych do części dłoniowej, jak i części grzbietowej wynik czasu progowego był niższy dla próbek mokrych w porównaniu z próbkami suchymi. W przypadku próbek przed starzeniem uzyskane wyniki mieściły się w zakresie poziomów skuteczności wymaganym dla rękawic strażackich wg normy¹⁴⁾, czyli każdy z badanych układów uzyskał wynik czasu progowego co najmniej 10 s w warunkach badania $T = 250^\circ\text{C}$. Z uwagi na obecność w układzie części grzbietowej włókniny, której towarzyszyła dzianina z włókien paraaramidowych i włókien szklanych, układ ten uzyskał wyższy czas progowy, który wynosił 15,7 s w przypadku próbek suchych i 13,2 s po uprzednim zanurzeniu ich w wodzie, w porównaniu z próbkami układu przeznaczonego do części dłoniowej zawierającej wewnątrz 2 warstwy dzianiny wykonanej z włókien paraaramidowych i włókien szklanych, dla którego parametr ten wynosił 14,1 s w przypadku próbek suchych i 11,9 s w przypadku próbek zwilżonych. Wyniki czasu progowego parametru

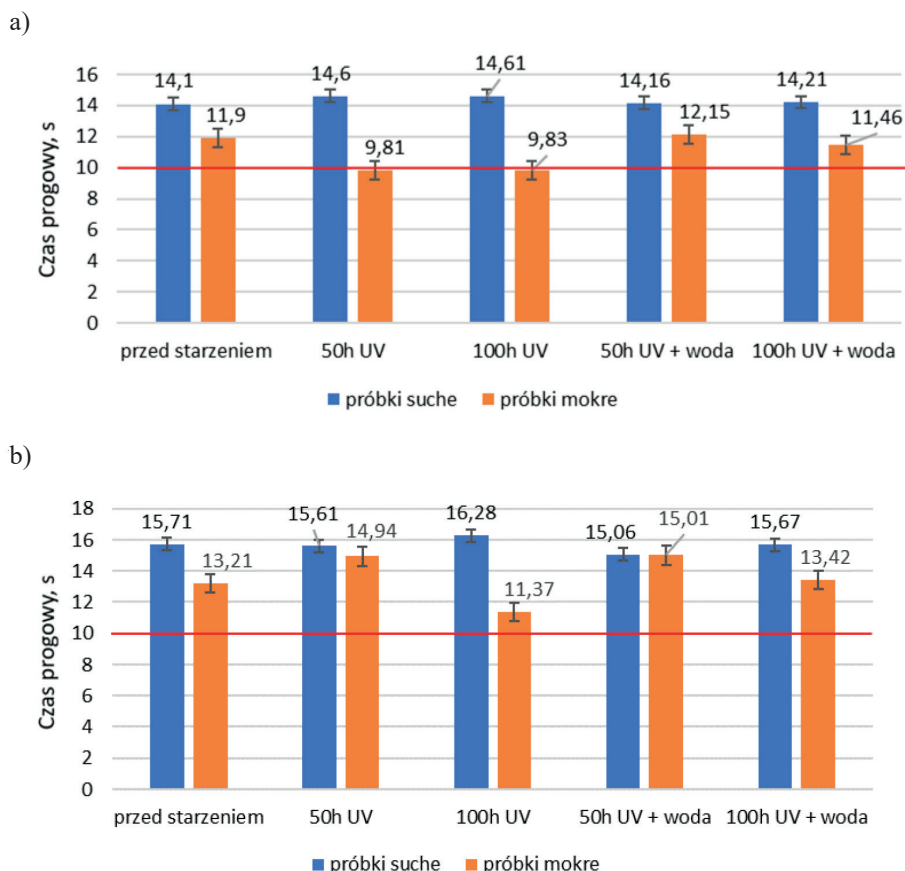


Fig. 7. The effect of accelerated aging on the contact heat resistance of the material system intended for: a) the palm side, b) the back side

Rys. 7. Wpływ przyspieszonego starzenia na odporność na ciepło kontaktowe układu materiałów przeznaczonego do: a) części dłoniowej, b) części grzbietowej

dla części grzbietowej były nieznacznie wyższe z uwagi na obecność włókniny w układzie. Dla układu przeznaczonego do części grzbietowej norma nie wymaga określania odporności na ciepło kontaktowe, jednak w ramach tych badań parametr ten został także przebadany w celu analizy przebiegu procesu degradacji układu materiałów z powleczeniem ułożonym do środka rękawicy w porównaniu z częścią dłoniową, w której powleczenie skierowane było na zewnątrz rękawicy.

Analiza wyników odporności badanych układów materiałów na ciepło kontaktowe przed i po procesach starzenia wykazała, że w przypadku badania próbek bez kondycjonowania w wodzie, czyli próbek suchych, żaden z procesów starzenia ani czas starzenia nie miały istotnego wpływu na czas progowy. Zmiany te były jednak wyraźnie obserwowane w przypadku próbek uprzednio zanurzonych w wodzie. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że długotrwałe oddziaływanie promieniowaniem UV bez symulacji deszczu najbardziej wpłynęło na zmiany w zakresie opisanych właściwości termicznych zarówno w przypadku układów materiałów przeznaczonych na część dłoniową rękawicy, jak i na część grzbietową. Ten wpływ był najbardziej widoczny dla układów materiałów zawierających powleczenie silikonowe skierowane na zewnątrz (układ przeznaczony na część dłoniową), gdzie już 50 h starzenia UV doprowadziło do utraty właściwości wymaganych przez normę¹⁴⁾, a zarejestrowany czas progowy

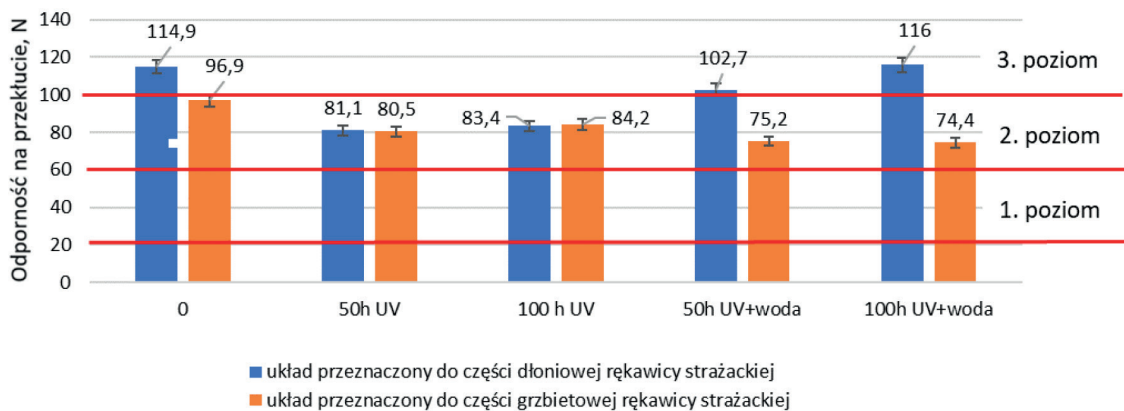


Fig. 8. Change in the resistance of the tested material system dedicated to the spine part to contact heat under the influence of accelerated aging

Rys. 8. Wyniki zmian odporności na przekłucie badanych układów materiałów pod wpływem przyspieszonego starzenia

dla próbek badanych po uprzednim zanurzeniu ich w wodzie wynosił poniżej 10 s. Co ciekawe, takiego istotnego wpływu nie zaobserwowano w przypadku starzenia próbek poddanych działaniu promieniowania UV w połączeniu z symulacją deszczu. Przypuszcza się, że w wyniku procesu nadeszczania nastąpiło osadzenie się kropeł wody na powierzchni próbek, co powodowało rozpraszanie się promieni UV, przez co nie docierały one z takim samym natężeniem jak w przypadku starzenia UV bez symulacji deszczu. Ponadto w przypadku procesu starzenia, w którym występowało nadeszczanie, naświetlanie UV było częściej przerywane, co również mogło mieć wpływ na intensywność działania promieniowania UV, pomimo dostarczenia go w porównywalnej ilości w przypadku obu procesów starzenia.

Odporność na przekłucie

Zgodnie z normą¹⁴⁾ przeprowadzenie badania odporności na przekłucie jest konieczne tylko dla części dłoniowej, gdzie wymagana wartość tego parametru wynosi co najmniej 100 N, co pozwala na zakwalifikowanie badanej rękawicy do 3. poziomu skuteczności w zakresie odporności na przekłucie. W celu analizy procesu degradacji, który może zachodzić we wszystkich układach rękawicy, zbadano także układ przeznaczony do części grzbietowej rękawicy strażackiej. W wyniku badania uzyskano wyniki zarówno dla próbek przed starzeniem, jak i po różnych rodzajach i czasach starzenia. Wyniki badań tego parametru zostały przedstawione na rys. 8.

Wyniki odporności badanych układów warstwowych materiałów na przekłucie wykazały, że już 50 h starzenia UV spowodowało pogorszenie właściwości mechanicznych i obniżenie parametru odporności na przekłucie, z 115 N do 81 N w przypadku układu przeznaczony do części dłoniowej rękawicy oraz z 97 N do 80 N w przypadku części grzbietowej. Oznacza to, że układ materiałów przeznaczony na część dłoniową, który wcześniej spełniał wymagania normy i był zakwalifikowany do 3. poziomu skuteczności w zakresie odporności na przekłucie, utracił wymagane właściwości ochronne pod wpływem działania przez 50 h promieniowania UV i został przyporządkowany do 2. poziomu skuteczności w zakresie odporności na przekłucie. Ponadto otrzymane wyniki badań odporności na przekłucie potwierdziły, że

badane układy materiałów przeznaczony do części dłoniowej ulegały degradacji szybciej pod wpływem promieniowania UV niż w przypadku stosowania procesu przyspieszonego starzenia, w którym poza promieniowaniem UV zastosowano także symulację deszczu. Można przypuszczać, że w wyniku działania na próbkę symulowanego deszczu na powierzchni powleczenia pojawiły się krople, które pozwoliły na rozproszenie promieni UV, dlatego promieniowanie nie działało tak efektywnie na próbkę jak w przypadku procesu starzenia łączącego w sobie promieniowanie UV i symulację deszczu. Co więcej, w przypadku procesu starzenia, w którym poza promieniowaniem UV prowadzona była symulacja deszczu, naświetlanie próbek było częściej przerywane, co również mogło istotnie wpływać na efektywność działania promieniowania UV, mimo że w obu przypadkach dostarczona ilość promieniowania UV była porównywalna. W przypadku układu materiałów przeznaczony do części grzbietowej zmiany w badanym parametrze były zauważalne, jednak nie spowodowały one zmiany poziomu skuteczności w zakresie odporności na przekłucie. Układ przeznaczony na część grzbietową zarówno przed, jak i po przeprowadzonych w 2 przedziałach czasu procesach starzenia charakteryzował się 2. poziomem skuteczności w zakresie odporności na przekłucie.

Dodatkowo w ramach analizy odporności badanych układów warstwowych materiałów na działanie różnych czynników, jak np. promieniowanie UV oraz promieniowanie UV w połączeniu z symulacją deszczu, wyznaczono stopień degradacji. Degradacja ta została obliczona na podstawie normy¹⁶⁾, która opisuje sposób wyznaczania degradacji materiału pod wpływem substancji chemicznych. W badaniu przeprowadzono takie obliczenia, gdzie wyniki uzyskane dla próbek po działaniu substancjami chemicznymi zastąpiono wynikami dla próbek starzonych w różnych warunkach i w różnym czasie. Warto jednak zaznaczyć, że w przypadku wyznaczania degradacji brano pod uwagę średnią wartość uzyskanych wyników, w przeciwieństwie do wyznaczania odporności na przekłucie, gdzie ostatecznym wynikiem była najniższa otrzymana wartość dla badanych próbek. Uzyskane wyniki degradacji przedstawiono na rys. 9.

W przypadku degradacji chemicznej za akceptowalny próg poziomu degradacji stosowany w praktyce labora-

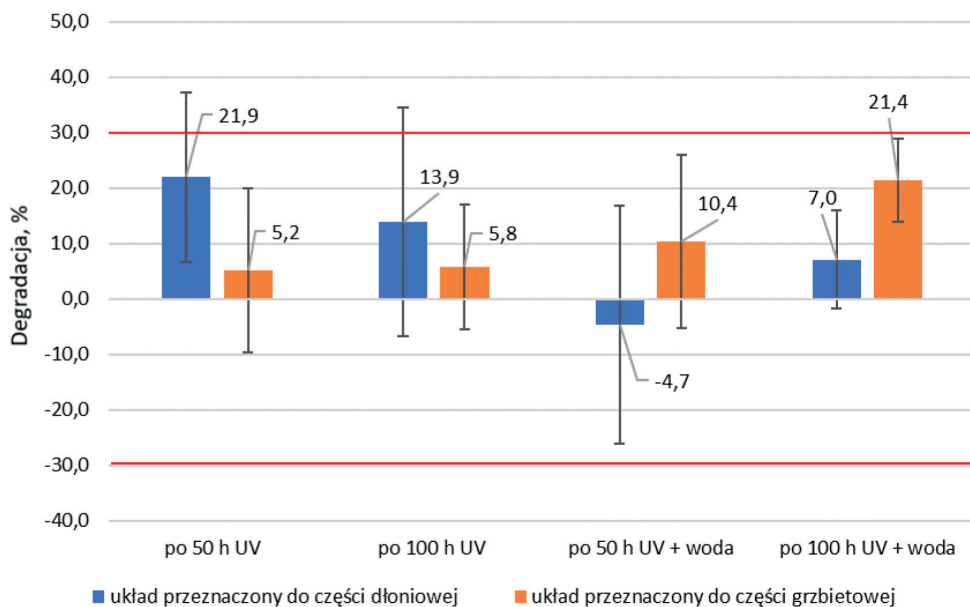


Fig. 9. Degradation results of the tested material systems under the influence of accelerated aging

Rys. 9. Wyniki degradacji badanych układów materiałów pod wpływem przyspieszonego starzenia

toryjnej oceny rękawic i innych materiałów odpornych na działanie chemikaliów wg normy¹⁶⁾ przyjmuje się $\pm 30\%$. W badaniach także przyjęto za istotny próg $\pm 30\%$ z punktu widzenia starzenia materiałów. Biorąc pod uwagę nie tylko wartości stopnia degradacji uzyskane dla próbek po różnych procesach starzenia, ale także odchylenia standardowe, można zaobserwować, że znaczące zmiany zaszły po 50 h i 100 h działania promieniowaniem UV w układach materiałów przeznaczonych na część dłoniową. Otrzymane wyniki były tożsame z wynikami przedstawionymi na rys. 8, gdzie w tych 2 przypadkach zaobserwowano istotne zmiany poziomu skuteczności w zakresie odporności badanego układu przeznaczonego do części dłoniowej rękawicy strażackiej na przekłucie.

Podsumowanie

W przypadku tkaniny starzonej w warunkach promieniowania UV w środowisku suchym zmiany morfologiczne są nieznaczne zarówno po 50, jak i 100 h starzenia. W środowisku mokrym, gdzie oprócz działania promieniowania na próbki dochodzi natrysk wody, zmiany morfologiczne związane z degradacją włókien są znaczące.

Zastosowanie symulacji deszczu na próbkę spowodowało, że na powierzchni powleczenia pojawiły się krople, które pozwoliły na rozproszenie promieni UV, dlatego promieniowanie nie działało tak efektywnie na próbkę. W przypadku procesu starzenia, w którym poza promieniowaniem UV prowadzona była symulacja deszczu, naświetlanie próbek było częściej przerywane, co również mogło istotnie wpływać na efektywność działania promieniowania UV, mimo że w obu przypadkach dostarczona ilość promieniowania UV była porównywalna.

Zastosowanie powleczenia silikonowego skutecznie zabezpiecza tkaninę aramidową przed negatywnym wpływem promieniowania UV oraz wilgoci, ograniczając

degradację włókien i zmniejszenie poziomu właściwości ochronnych.

Finansowanie

Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, projekt nr I.PN.05 pt. „Hybrydowe materiały włóknotwórcze modyfikowane grafenem przeznaczone na rękawice strażackie”. Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Podziękowania

Podziękowania dla firm Andropol SA oraz Gloves Technologies Michał Lew-Kiedrowski za współpracę w zakresie opracowania układów materiałów z przeznaczeniem na rękawice strażackie będące materiałem badawczym opisywanym w niniejszym artykule.

Otrzymano: 03-02-2026

Zrecenzowano: 18-02-2026

Zaakceptowano: 25-02-2026

Opublikowano: 17-03-2026

LITERATURA

- [1] K. Halicka, J. Jakubaszek, E. Irzmańska, M. Płocińska, *Polimery* 2025, **70**, 492.
- [2] E. Irzmańska, M. Jurczyk-Kowalska, A. Boczkowska, K. Sałasińska, K. Strycharz, O. Olejnik, W. Sygocki, *Coatings* 2025, **15**, 705.
- [3] E. Irzmańska, A. Boczkowska, E. Żyłka, M. Jurczyk-Kowalska, K. Strycharz, P. Szroeder, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 1, 117.
- [4] E. Śmiechowicz, B. Niekraszewicz, M. Kłonowska, M. Strzelińska, E. Irzmańska, N. Litwicka, *Materials* 2023, **16**, 7276.
- [5] E. Irzmańska, T. Tokarski, *Appl. Ergon.* 2017, **61**, 102.
- [6] K. Mizera, E. Irzmańska, N. Litwicka, P. Kozikowski, K. Sałasińska, A. Gajek, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 1, 102.
- [7] Z. Xie, Y. Liu, L. Liu, R. Feng, W. Jiang, W. Chen, *Polym. Test.* 2023, **118**, 108227.
- [8] K. Wakatsuki, M. Matsubara, N. Watanabe, L. Bao, H. Morikawa, *Polymers* 2022, **14**, 3241.
- [9] R. Fernandes, N.A. Oliveira da Silva, R. Pondé, W.S.N. Monteiro, *J. Mater. Res. Technol.* 2020, **9**, 10334.
- [10] K. Wakatsuki, S. Onoda, M. Matsubara, N. Watanabe, L. Bao, H. Morikawa, *Polymers* 2022, **14**, 3948.
- [11] A. Yadav, S. Panjkar, R.K. Singh Raman, *Nanomaterials* 2025, **15**, 486.
- [12] PN-EN 407:2007, *Protective gloves. Thermal risks (heat and/or fire). Protective gloves against thermal hazards (heat and/or fire).*
- [13] ISO 15383:2001, *Protective gloves for firefighters. Laboratory test methods and performance requirements (International Standard for firefighter gloves).*
- [14] PN-EN 659+A1:2010, *Protective gloves for firefighters. Functional requirements and test methods (Firefighter protective gloves specification. Standard specifying performance and test methods for gloves used in firefighting).*
- [15] PN-EN 388+A1:2019-04, *Protective gloves against mechanical risks. Protective gloves against mechanical hazards (abrasion, cut, tear, puncture, etc.).*
- [16] PN-EN ISO 3744:2020-03, *Protective gloves against dangerous chemicals and microorganisms. Part 4. Determination of resistance to degradation by chemicals. Test method for material resistance to chemical degradation.*
- [17] S. Zeng, W. Li, W. He, Y. Liu, X. Yan, M. Lu, C. Gao, G. Zhang, *RSC Adv.* 2025, **15**, 27181.
- [18] T. Kaneko et al., *Polym. Degrad. Stab.* 2019, **168**, 108936.