

mgr inż. Karol Pietrak

mgr inż. Michał Kubiś

dr hab. inż. Tomasz S. Wiśniewski

Politechnika Warszawska

Badania właściwości cieplnych materiałów ochron osobistych

Streszczenie

Właściwości cieplne materiałów wykorzystywanych do produkcji ochron osobistych strażaków zostały wyznaczone w zakresie temperatur 25÷200°C. Badania obejmowały materiały stosowane w ubraniach specjalnych i elementach hełmu strażackiego. Ciepło właściwe materiałów zostało wyznaczone metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC, ang. *Differential Scanning Calorimetry*), natomiast dyfuzyjność cieplna metodą impulsu cieplnego (LFA, ang. *Laser Flash Analysis*). Zbadano przykładowy zestaw tkanin pochodzący z ubrania specjalnego. Badanie dotyczyło zarówno zestawu fabrycznie nowego, jak i poddanego uprzednio obciążeniom cieplnym. Dodatkowo, wykonano symulację warunków pocenia się strażaka i porównano wyznaczone wartości efektywnego ciepła właściwego dla siedmiu różnych pakietów materiałowych w warunkach zawilgocenia oraz dla próbek suchych. Pozwoliło to na określenie wpływu rzeczywistych warunków użytkowania ubrań specjalnych na ich właściwości cieplne.

Słowa kluczowe: ochrony osobiste, właściwości cieplne, ciepło właściwe, dyfuzyjność cieplne, laserowa metoda impulsowa, skaningowa kalorymetria różnicowa

Abstract

Thermal properties of materials used for production of firefighters' personal protective equipment have been determined in the temperature range of 25÷200°C. The research regarded materials used in garments and helmet. The specific heats of materials have been determined with use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) whereas the thermal diffusivities were obtained by Laser Flash Analysis (LFA). The set of fabrics applied in protective garments offered by domestic manufacturer

was tested, including factory-new clothing as well as sample previously subjected to heat load. Additionally, simulation of firefighter sweating was performed and its influence on effective specific heat values of seven different sets of fabrics was investigated. The latter measurements allowed to evaluate the influence of real service conditions on the thermal properties of protective clothing.

Keywords: personal protective equipment, thermal properties, specific heat, thermal diffusivity, laser flash method, differential scanning calorimetry

1. WPROWADZENIE

Choć zakres zdarzeń, w których wykorzystywane są jednostki straży pożarnej jest szeroki, to zwalczanie pożarów stanowi nadal istotną część ogółu wezwań. Przykładowo, w latach 2000–2009 pożary stanowiły 35,5+56,6% przypadków interwencji [1]. Aby uchronić organizm strażaka przed zagrożeniami termicznymi występującymi w strefie pożaru wykorzystuje się środki ochrony osobistej, których podstawę stanowią: ubranie specjalne, hełm, buty i rękawice. Poza nimi stosowane są m. in. maski i aparaty oddechowe, ubrania żaroodporne i kominiarki [2]. Opracowanie dotyczące wymagań normatywnych, jakie powinny spełniać ochrony osobiste w zakresie odporności na czynniki termiczne można znaleźć w pracy [3]. Dzięki zastosowaniu metod komputerowych możliwe jest coraz dokładniejsze modelowanie zjawisk cieplnych występujących podczas kontaktu ochron osobistych z obciążeniami cieplnymi takimi jak promieniowanie, płomień lub zetknięcie z gorącym przedmiotem. Modele numeryczne pozwalają na udoskonalanie konstrukcji ochron oraz kryteriów ich certyfikacji, wymagają jednak wprowadzania danych wejściowych koniecznych do przeprowadzenia symulacji. Przede wszystkim wymagana jest wiedza o parametrach cieplnych poszczególnych elementów ochron osobistych, takich jak warstwy ubrania specjalnego, rękawicy, materiały konstrukcyjne hełmu i obuwia strażackiego. W literaturze anglojęzycznej dostępne są wyniki pomiarów cieplnych dla materiałów stosowanych do produkcji ubrań specjalnych, jednak ilość tego typu danych jest wciąż niewielka [4, 5]. Niniejsze opracowanie, przedstawiające wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej i ciepła właściwego materiałów wchodzących

w skład ubrań specjalnych oraz hełmu strażackiego, jest odpowiedzią na to zapotrzebowanie.

2. ZAKRES BADAŃ

W trakcie prac badawczych wyznaczono współczynniki przewodzenia ciepła metodą pośrednią dla próbek materiałów pobranych z elementów hełmu strażackiego, oraz dla poszczególnych warstw materiałów pochodzących z przykładowego zestawu wykorzystywanego do produkcji ubrań specjalnych. Metodą pośrednią wyznaczono także efektywny współczynnik przewodzenia ciepła dla całego pakietu materiałowego.

Wyznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła metodą pośrednią, zgodnie z zależnością $k = c_p \cdot a \cdot \rho$, wymaga wykonania pomiaru ciepła właściwego (c_p), dyfuzyjności cieplnej (a), oraz wyznaczenia gęstości (ρ).

Próbki pobrane z hełmu są materiałami polimerowymi pobranymi z jego skorupy (ABS/PA), wizjera (PC) oraz elementu absorbującego energię uderzeń, znajdującego się na wewnętrznej stronie skorupy (pianka PUR). Wszystkie te materiały są dobrze znane i opisane w literaturze [6].

Przykładowy pakiet materiałowy tworzył system składający się z tkanin w konfiguracji klasycznej. W jego skład wchodziły następujące warstwy: zewnętrzna (tkanina z metaaramidów), membrana paroprzepuszczalna (poliuretan na nośniku poliestrowym), warstwa termoizolacyjna (włókna aramidowe) oraz podszewka (bawełna impregnowana trudnopalnie). Dla takiego układu tkanin zbadano wpływ obciążenia cieplnego na jego efektywne właściwości cieplne. Obciążeniem cieplnym było w tym przypadku bezpośrednie oddziaływanie płomienia od strony warstwy zewnętrznej. Gęstość strumienia ciepła na powierzchni pakietu została wyznaczona metodą opisaną w normie PE-EN 376 [7] wynosiła 65 kW/m^2 , natomiast czas oddziaływania wynosił około minuty. Wymuszenie to doprowadziło do częściowego stopnienia się zewnętrznej tkaniny aramidowej oraz membrany poliuretanowej.

Dodatkowo, dla siedmiu różnych pakietów materiałowych stosowanych do produkcji ubrań specjalnych, podjęto próbę oszacowania wpływu wilgoci na ich efektywne właściwości cieplne. Zestawy te oznaczone zostały numerami od 1 do 7 i poddane kondycjonowaniu próbek, co miało na celu

zasymulowanie warunków zbliżonych do tych, jakie powstają w czasie pocenia się strażaka w trakcie akcji.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Pomiar ciepła właściwego

Pomiar ciepła właściwego wykonano kalorymetrem Perkin-Elmer DSC 7, który wykorzystuje metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC). Kalorymetr ten działa w oparciu o zasadę zerowej równowagi (ang. *null balance*) [8]. Urządzenie takie posiada dwie identyczne cele pomiarowe, odizolowane od otoczenia i poddane opływowi gazu obojętnego. Każda z nich posiada indywidualny grzejnik. Układ sterowania instrumentu dąży do tego by temperatura obu cel pomiarowych była w każdej chwili taka sama, co oznacza konieczność doprowadzania różnych mocy grzejnych do obu grzejników, w przypadku gdy w celach pomiarowych są umieszczone ciała o różnej pojemności cieplnej. Różnica doprowadzanych mocy grzejnych jest mierzona i jest podstawą do wyznaczania ciepła właściwego nieznanymi próbek. Szczegółowe omówienie wspomnianej metody można znaleźć w opracowaniu [8]. Badania te wykonano dla próbek przygotowanych z elementu hełmu strażackiego oraz przykładowego zestawu materiałowego.

W przypadku próbek do badań wpływu wilgoci (próbki nr 1÷7), efektywne ciepło właściwe pakietów suchych zostało wyznaczone pośrednio wg udziałów masowych poszczególnych warstw zgodnie ze wzorem:

$$c_{p_{ef,S}} = \sum_{i=1}^{i=4} g_i c_{pi} \quad (1)$$

gdzie c_{pi} oznacza ciepło właściwe warstwy i , natomiast g_i – jej udział masowy, obliczany na podstawie mas m_i poszczególnych warstw pakietu zgodnie ze wzorem:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{i=4} m_i} \quad (2)$$

Ciepło właściwe próbek poddanych kondycjonowaniu wyznaczono analogicznie, uwzględniając dodatkowo masę wody m_w , oraz tablicową wartość jej ciepła właściwego w warunkach standardowych ($c_{pw} = 4,1899 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ [9]):

$$c_{p_{ef}, W} = \sum_{i=1}^n g_i c_{pi} + g_w c_{pw}, \quad (3)$$

gdzie g_w oznacza udział masowy wody w badanym zestawie tkanin, natomiast udziały masowe warstw obliczone są według wzoru:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i + m_w}. \quad (4)$$

3.2. Pomiar dyfuzyjności cieplnej

Do pomiaru dyfuzyjności cieplnej materiałów posłużył dyfuzometr Netzsch LFA 447, który wykorzystuje metodę impulsu cieplnego (ang. *Laser Flash Analysis*; w skrócie: LFA) [10÷15]. Przygotowano kwadratowe wycinki tkanin, o wymiarach 27×27 mm, pochodzące z ubrań specjalnych, oraz kwadratowe wycinki materiałów polimerowych z hełmu strażackiego, o wymiarach 12,7×12,7 mm. Grubość próbek w każdym wypadku była znacznie mniejsza od ich wymiaru poprzecznego podanego powyżej i nie przekraczała 4 mm. Wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej w metodzie impulsu cieplnego dokonuje się poprzez analizę odpowiedzi temperaturowej próbki na wymuszenie impulsowe. Wymuszenie to polega na ogrzaniu powierzchni próbki impulsem z lampy wyładowczej. Pomiar odpowiedzi odbywa się po drugiej stronie próbki, za pomocą detektora podczerwieni. Pierwszym przybliżeniem, pozwalającym oszacować dyfuzyjność cieplną na podstawie takiego sygnału jest model Parkera [10], w którym dyfuzyjność materiału zależy wyłącznie od czasu $t_{0,5}$ osiągnięcia połowy maksimum mierzonego sygnału oraz od grubości próbki L zgodnie z równaniem [11]:

$$a = 0,138785 \frac{L^2}{t_{0,5}} \quad (5)$$

Model ten zakłada jednowymiarowy przepływ ciepła przez próbkę, brak wymiany ciepła pomiędzy próbką a otoczeniem i nieskończenie krótki czas trwania impulsu wymuszającego. Istnieje jednak wiele doskonalszych modeli cieplnych wykorzystywanych w tej metodzie, w tym modele uwzględniające różne rodzaje strat cieplnych oraz poprawkę na skończony czas trwania impulsu cieplnego [12÷14].

W przypadku pomiarów tkanin opisanych w tym artykule, próbki o nieznanej dyfuzyjności cieplnej umieszczano na czas pomiaru pomiędzy cienkimi

(grubości 0,1 mm) okładkami stalowymi o znanych właściwościach termofizycznych. Do obliczenia dyfuzyjności cieplnej tak zmierzonych tkanin wykorzystywano model trójwarstwowy (*3-layer*), który jest udoskonaloną przez firmę Netzsch wersją modelu opracowanego przez Hartmanna i in. [15]. Dzięki zastosowaniu modelu trójwarstwowego i stalowych okładek na próbkę właściwą, wyeliminowany został problem przezroczystości tkanin, która jest zjawiskiem niepożądanym przy pomiarach metodą impulsu cieplnego. Takie zabiegi nie były konieczne w przypadku pomiarów polimerów pochodzących z hełmu strażackiego. Ich dyfuzyjność została zmierzona z wykorzystaniem modelu Cowana [12].

3.3. Pomiar gęstości

Ze względu na właściwości oraz strukturę, badane materiały wymagały zastosowania dwóch metod wyznaczania gęstości. Próbka przygotowana ze skorupy hełmu (ABS/PA) oraz wizjera (PC) zbadane zostały metodą hydrostatyczną za pomocą wagi analitycznej. Gęstość wyściółki hełmu wykonanej z pianki poliuretanowej, została wyznaczona metodą geometryczną. Wyznaczenie gęstości tkanin za pomocą wagi hydrostatycznej było również niemożliwe. Zastosowane w nich impregnaty sprawiają, iż powierzchnie włókien stają się silnie hydrofobowe, co skutkuje ich słabą zwilżalnością prowadzącą do uwięzienia pęcherzyków powietrza w objętości materiału. Dlatego też do wyznaczenia gęstości tego rodzaju materiałów posłużono się metodą geometryczną dokonując pomiaru masy oraz wymiarów próbek. W celu zmniejszenia błędów pomiarowych wykonano próbki tkanin o wymiarach znacznie większych niż wymiary próbek pochodzących z hełmu, które zostały zbadane na wadze hydrostatycznej. Gęstość materiałów była mierzona jedynie w temperaturze otoczenia (ok. 22°C). Wartości uzyskane w ten sposób stosowano do wyznaczania współczynnika przewodzenia ciepła zarówno w temperaturze otoczenia jak i w wyższych temperaturach, pomijając wpływ rozszerzalności objętościowej materiałów.

3.4. Kondycjonowanie próbek

W celu wyznaczenia wpływu wilgoci na właściwości cieplne ubrań specjalnych, próbki oznaczone numerami 1÷7 zostały poddane kondycjonowaniu w następujących warunkach:

- całkowite zwilżenie podszepek zestawów,
- szczelne zamknięcie całego zestawu w torebce strunowej i pozostawienie tak przygotowanych próbek w temperaturze $T = 25^{\circ}\text{C}$, na czas 2 h

Ilość wody pochłoniętej przez pozostałe warstwy była różna dla każdej próbki, ze względu na różnice w strukturze poszczególnych pakietów tkanin oraz ich właściwości fizykochemiczne. Próbki zostały zważone przed i po przeprowadzeniu kondycjonowania w celu określenia masy wody zaabsorbowanej przez próbkę.

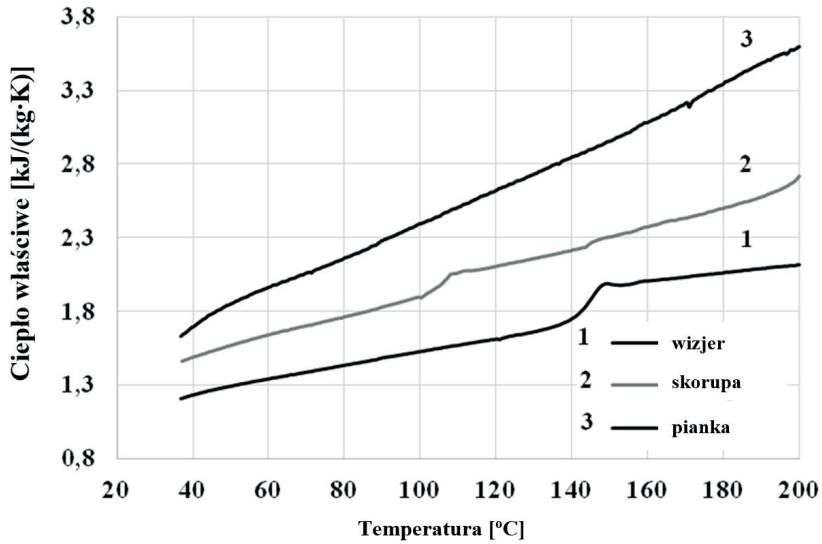
4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Wyniki badań dla materiałów hełmu strażackiego

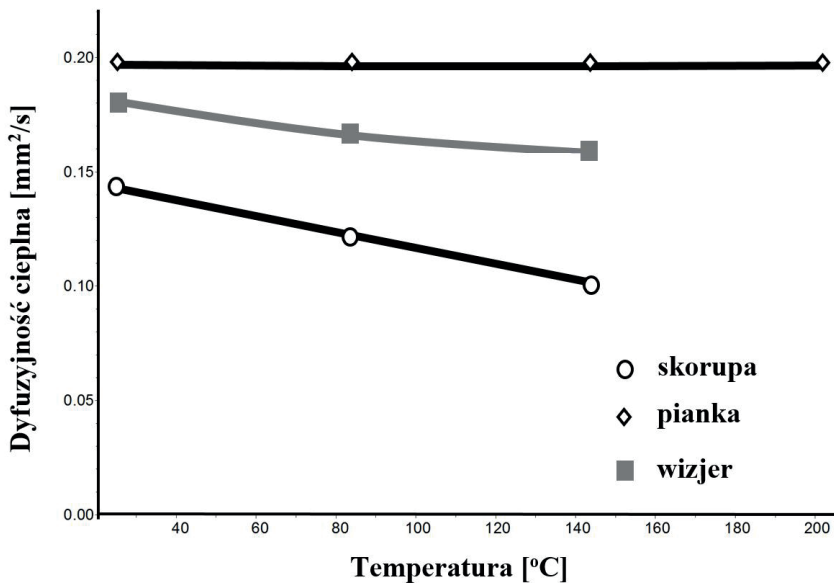
Badania za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC) przeprowadzone zostały w celu dokonania analizy jakościowej oraz ilościowej próbek w zakresie temperaturowym $T = 25 \div 200^{\circ}\text{C}$. (rys. 1). Wyznaczone zostało ciepło właściwe (c_p) wszystkich badanych materiałów, a dla niektórych z nich temperatury charakterystyczne.

Na rys. 1, dla materiałów tworzących skorupę oraz wizjer hełmu, w temperaturach ok. 105°C oraz 143°C , widoczne są przegięcia świadczące o wystąpieniu przemiany fazowej drugiego rzędu – przejściu szklistym, oznaczanym jako wartość charakterystyczna T_g . W przypadku pianki poliuretanowej zakres temperaturowy był zbyt niski by zaobserwować ten efekt. Zależności ciepła właściwego od temperatury w badanych zakresach mają charakter zbliżony do liniowego. Wśród elementów hełmu strażackiego najniższe ciepło właściwe posiada materiał wizjera (osłony). W zakresie $25 \div 200^{\circ}\text{C}$ wynosi ono $c_{\text{pwizjera}} = 1,2 \div 2,11$ [kJ/(kg·K)]. Dla materiałów skorupy oraz pianki wartości te wynoszą odpowiednio $c_{\text{pskorupy}} = 1,46 \div 2,70$ [kJ/(kg·K)] oraz $c_{\text{ppianki}} = 1,64 \div 3,59$ [kJ/(kg·K)].

Badania dyfuzyjności cieplnej dla kopolimerowej skorupy hełmu oraz poliwęglanowego wizjera przeprowadzono dla trzech wartości temperatury: 25, 84, 143°C . W przypadku pianki poliuretanowej dyfuzyjność cieplną wyznaczono dla czterech wartości temperatury: 25, 84, 143 i 202°C . Wyznaczone wartości gęstości dla poszczególnych rodzajów próbek wymieniono w tabeli 1. Zależności dyfuzyjności cieplnej od temperatury przedstawiono na rys. 2 oraz w tabeli 2.



Rys. 1. Zależność ciepła właściwego od temperatury dla materiałów pobranych z elementów helmu (źródło: prace własne)



Rys. 2. Zależność dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla materiałów, z których wykonano elementy helmu strażackiego (źródło: prace własne)

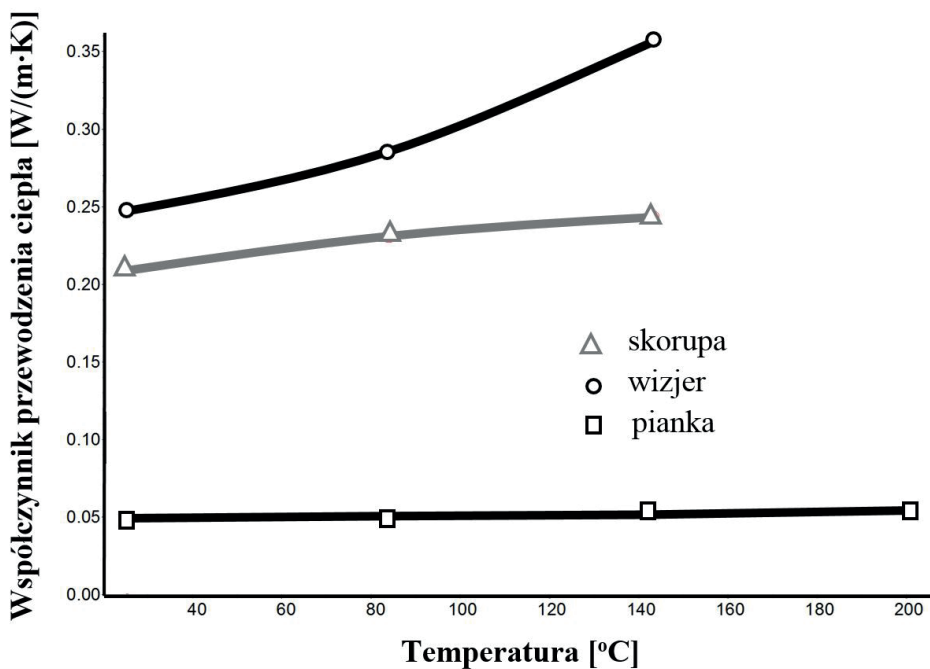
Tabela 1. Gęstość materiałów, z których wykonano elementy hełmu strażackiego (źródło: prace własne)

Element hełmu	Materiał	Gęstość ρ [g/cm ³]	Metoda pomiaru
Skorupa	ABS/PA	1,054	Waga hydrostatyczna
Wizjer	PC	1,193	
Wyściółka skorupy	Pianka Poliuretanowa	0,156	Geometryczna

Tabela 2. Zależność dyfuzyjności cieplnej (a), ciepła właściwego (c_p) oraz współczynnika przewodzenia ciepła (k) od temperatury dla próbek z elementów hełmu strażackiego (źródło: prace własne)

Temperatura [°C]	Właściwość a [mm ² /s] c_p [kJ/(kg·K)] k [W/(m·K)]	Rodzaj materiału		
		Skorupa	Wizjer	Wyściółka skorupy
		ABS/PA	PC	Pianka Poliuretanowa
25	a	0,143	0,18	0,197
	c_p	1,382	1,16	1,54
	k	0,209	0,248	0,048
84	a	0,122	0,165	0,197
	c_p	1,789	1,45	2,203
	k	0,231	0,285	0,068
143	a	0,102	0,158	0,196
	c_p	2,234	1,816	2,878
	k	0,243	0,357	0,089
202	a	-	-	0,196
	c_p	2,719	2,11	3,6
	k	-	-	0,110

Współczynnik przewodzenia ciepła został wyznaczony w sposób pośredni (rys. 3). Najniższe wartości w badanym zakresie temperatur posiada próbka poliuretanowa, ze względu na swą bardzo niską gęstość; $k_{\text{ppoliur}} = 0,048 \pm 0,110$ [W/(m·K)]. Dla pozostałych dwóch materiałów wartości współczynników przewodzenia ciepła są zbliżone: $k_{\text{ABS/PA}} = 0,209 \pm 0,243$ [W/(m·K)] oraz $k_{\text{PC}} = 0,230 \pm 0,357$ [W/(m·K)]. W przypadku próbki z ABS/PA, wykazuje ona niższe wartości współczynnika przewodzenia ciepła w górnym zakresie temperaturowym.

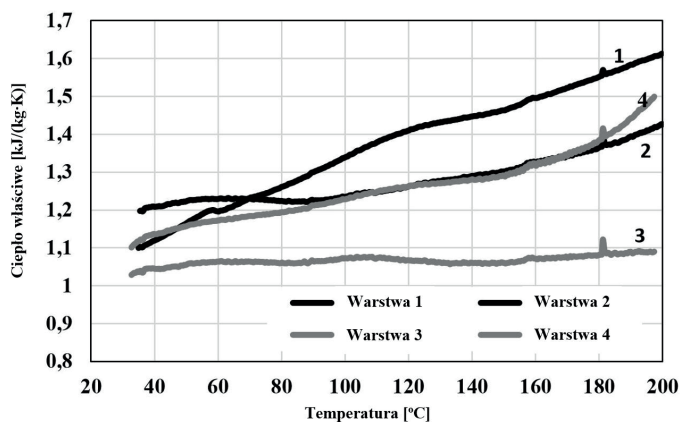


Rys. 3. Zależność współczynnika przewodzenia ciepła od temperatury dla elementów hełmu strażackiego (źródło: prace własne)

4.2. Wyniki badań dla materiałów ubrania specjalnego

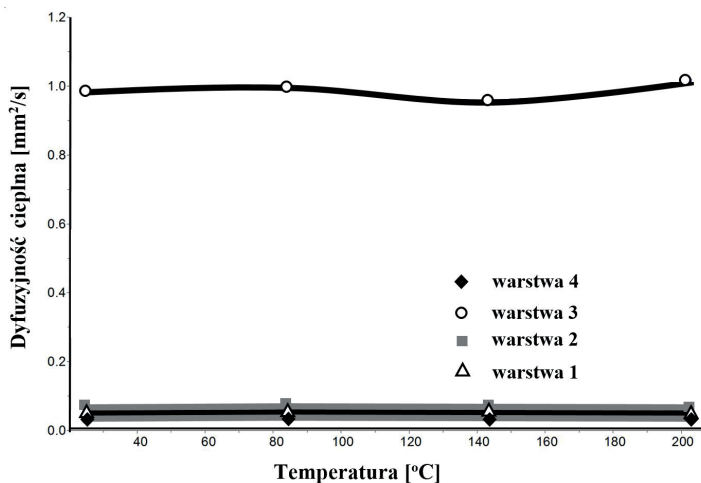
4.2.1 Wyniki badań dla poszczególnych warstw przykładowego zestawu

Wartości ciepła właściwego wyznaczone dla poszczególnych warstw zestawu tkanin z ubrania specjalnego są najniższe dla warstwy nr 3 (materiał izolacji termicznej). W zakresie 25÷200°C wynoszą one: $c_{p \text{ izol}} = 1,03 \pm 1,08$ [kJ/(kg·K)] (rys. 4). Zbliżone właściwości c_p wykazują materiały warstw nr 2 oraz 4 (kolejno membrana i podszywka: $c_{p \text{ memb}} = 1,19 \pm 1,41$ [kJ/(kg·K)] oraz $c_{p \text{ pods}} = 1,12 \pm 1,49$ [kJ/(kg·K)]). Największy wzrost ciepła właściwego występuje dla warstwy 1 (warstwa zewnętrzna); $c_{p \text{ wzewn}} = 1,11 \pm 1,609$ [kJ/(kg·K)]. W górnych zakresach temperaturowych na rysunku 4 widoczne są niewielkie piki będące błędami pomiarowymi. Podczas analizy termogramów efekty te należy pominąć.



Rys. 4. Zależność ciepła właściwego od temperatury dla czterech warstw materiałów tworzących ubranie specjalne (źródło: prace własne)

Na rys. 5 przedstawiono wyniki badań dyfuzyjności cieplnej w zależności od temperatury dla poszczególnych warstw tkanin tworzących zestaw materiału ochronnego. Pakiet się z warstwy wierzchniej (warstwa 1), membrany (warstwa 2), warstwy termoizolacyjnej (warstwa 3) oraz warstwy podszewki (warstwa 4). Wyznaczone gęstości warstw zamieszczono w tabeli 3. Wyniki pomiarów ciepła właściwego c_p , dyfuzyjności a oraz wyznaczony współczynnik przewodzenia ciepła k pokazano także w tabeli 4.



Rys. 5. Zależność dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla poszczególnych warstw materiałów zestawu (źródło: prace własne)

Tabela 3. Gęstości poszczególnych warstw przykładowego pakietu (źródło: prace własne)

Rodzaj	Numer warstwy	Gęstość ρ [g/cm ³]
Warstwa wierzchnia	1	0,416
Membrana	2	0,277
Termoizolacja	3	0,061
Podszywka	4	0,371

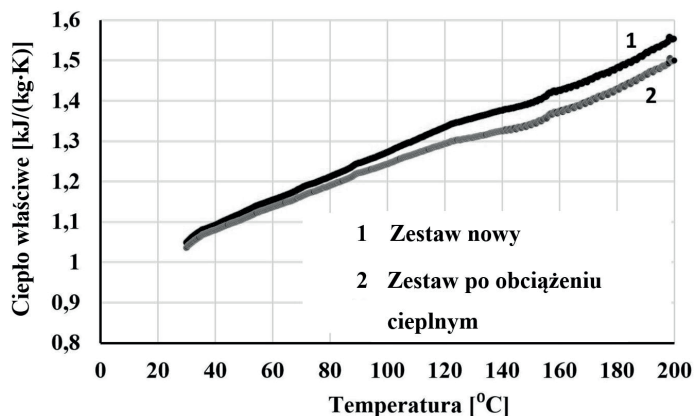
Tabela 4. Zależność dyfuzyjności cieplnej (a), ciepła właściwego (c_p) oraz współczynnika przewodzenia ciepła (k) od temperatury dla poszczególnych warstw pakietu (źródło: prace własne)

Temperatura [°C]	Właściwości a [mm ² /s] c_p [kJ/(kg·K)] k [W/(m·K)]	Rodzaj materiału			
		Warstwa wierzchnia	Membrana	Termoizolacja	Podszywka
		1	2	3	4
25	a	0,046	0,067	0,984	0,033
	c_p	1,075	1,55	1,08	1,1
	k	0,024	0,029	0,054	0,018
84	a	0,052	0,071	0,995	0,038
	c_p	1,274	1,223	1,06	1,196
	k	0,034	0,031	0,057	0,022
143	a	0,054	0,065	0,967	0,04
	c_p	1,563	1,376	1,094	1,398
	k	0,04	0,03	0,066	0,025
202	a	0,053	0,065	1,012	0,039
	c_p	1,613	1,427	1,09	1,5
	k	0,043	0,033	0,081	0,029

4.2.2 Wpływ obciążenia cieplnego na właściwości efektywne całego zestawu

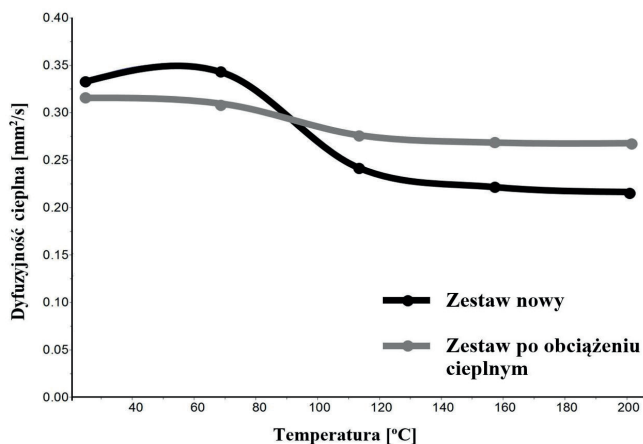
W trakcie badań dokonano pomiarów efektywnych wartości ciepła właściwego c_p przygotowując próbkę w formie pakietu składającego się z czterech nowych warstw oraz próbkę wyciętą z pakietu poddanego intensywnemu oddziaływaniu płomienia (Rys. 6). Różnice pomiędzy wartościami zmierzonymi są niewielkie, zbliżone do błędu pomiarowego. Przyczyną spadku ciepła właściwego zestawu może być odparowanie impregnatów pod wpływem ciepła. W zakresie do $T = 100^\circ\text{C}$ ciepło właściwe pakietu nowego wynosi $c_{ppnowy} = 1,04 \pm 1,27$ [kJ/(kg·K)], a pakietu poddanego obciążeniu cieplnemu $c_{ppobc} = 1,04 \pm 1,24$ [kJ/(kg·K)]. W gór-

nym zakresie wartości te wynoszą kolejno $c_{ppnowy} = 1,27 \div 1,54$ [kJ/(kg·K)], oraz $c_{ppobc} = 1,24 \div 1,49$ [kJ/(kg·K)].

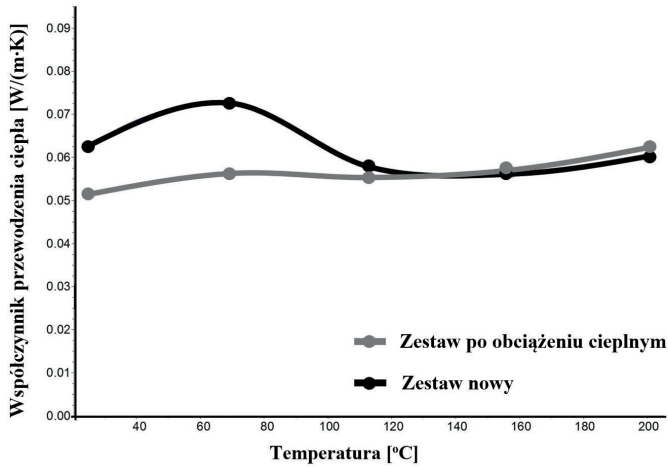


Rys. 6. Zależność efektywnej wartości ciepła właściwego od temperatury dla nowych oraz zestawów tkanin poddanych obciążeniu cieplnemu (źródło: prace własne)

Następnie zbadano efektywną dyfuzyjność cieplną całego zestawu w dwóch wariantach, przygotowując próbkę do badań, jako pakiet nowych materiałów oraz przygotowując próbkę do badań z pakietu poddanego oddziaływaniu cieplnemu (patrz pkt. 2). Wartości dyfuzyjności cieplnej zmierzono w następujących punktach temperaturowych: 25, 69, 113, 157 oraz 201°C. Porównanie obu wartości efektywnych pokazano na rys. 7.



Rys. 7. Zależność efektywnej wartości dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla zestawu materiałów nowych oraz poddanych obciążeniu cieplnemu (źródło: prace własne)



Rys. 8. Zależność współczynnika przewodzenia ciepła od temperatury dla zestawu tkanin nowych oraz poddanych obciążeniu cieplnemu (źródło: prace własne)

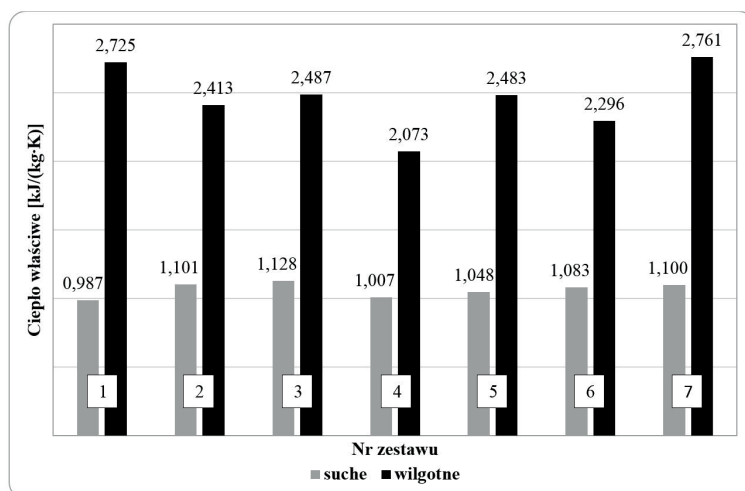
Tabela 5. Zależność efektywnych właściwości: dyfuzyjności cieplnej (a), ciepła właściwego (c_p) oraz współczynnika przewodzenia ciepła (k) od temperatury dla przykładowego pakietu materiałów (źródło: prace własne)

Temperatura [°C]	Właściwości a [mm ² /s] c_p [kJ/(kg·K)] k [W/(m·K)]	Rodzaj materiału	
		Pakiet materiałów	
		Nowy	Po obciążeniu cieplnym
25	a	0,333	0,316
	c_p	1,05	1,03
	k	0,024	0,052
69	a	0,341	0,309
	c_p	1,18	1,161
	k	0,034	0,056
113	a	0,243	0,276
	c_p	1,131	1,276
	k	0,04	0,055
157	a	0,221	0,268
	c_p	1,42	1,368
	k	0,043	0,057
201	a	0,217	0,267
	c_p	1,553	1,5
	k	0,043	0,063

Poprzez pomiar dyfuzyjności cieplnej, ciepła właściwego oraz gęstości badanych pakietów materiałów wyznaczona została zależność efektywnego współczynnika przewodzenia ciepła od temperatury w następujących punktach temperaturowych: 25, 68, 113, 157 oraz 202°C (rys. 8). W zakresie do ok. 100°C wartości zbadane dla próbki nowej są wyższe niż dla próbki poddanej oddziaływaniu cieplnemu. W dalszej części zakresu krzywe są do siebie zbliżone, a ich wartości zawierają się w granicach błędu pomiarowego. Wartości efektywnego ciepła właściwego, efektywnej dyfuzyjności cieplnej oraz efektywnego współczynnika przewodzenia ciepła zestawiono w tabeli 5.

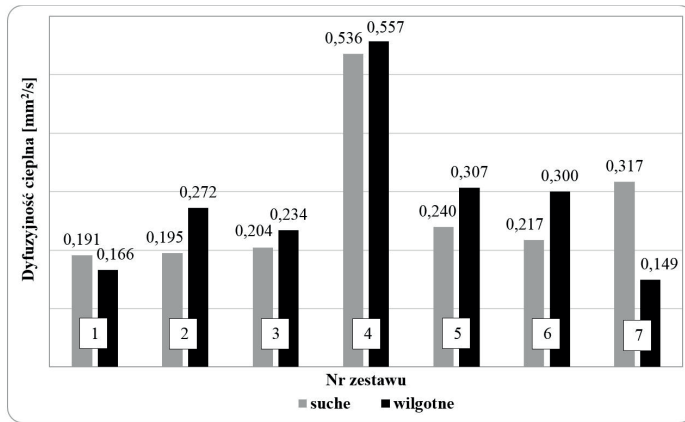
4.2.3 Wpływ wody na właściwości cieplne zestawów materiałów w temperaturze $T = 25^{\circ}\text{C}$

W ramach badań nad właściwościami cieplnymi materiałów, z których produkowane są ubrania specjalne, w temperaturze $T = 25^{\circ}\text{C}$ przeprowadzono próbę wyznaczenia efektywnego ciepła właściwego dla siedmiu różnych zestawów materiałów suchych oraz zawilgoconych (rys. 9÷11). Widoczny jest wyraźny wpływ wilgoci na oszacowane wartości ciepła właściwego względem próbek suchych. Jest ono ok. dwukrotnie wyższe dla próbek wilgotnych w stosunku do próbek suchych.

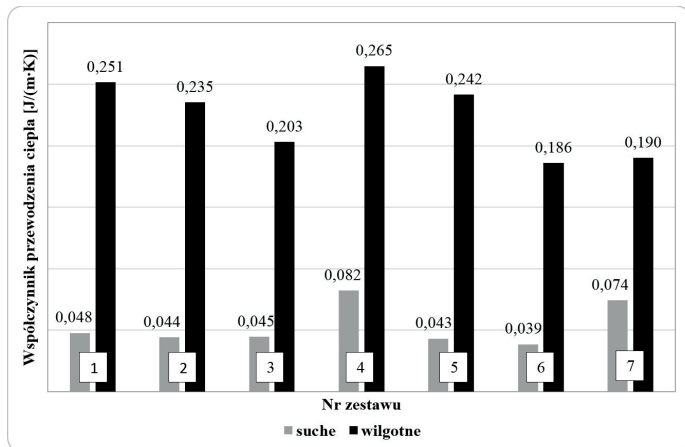


Rys. 9. Efektywne ciepło właściwe dla siedmiu różnych pakietów tkanin stosowanych do wyrobu ubrań specjalnych. Dane dla temperatury $T = 25^{\circ}\text{C}$ (źródło: prace własne)

Tak duże różnice wynikają z wysokiej wartości ciepła właściwego wody względem wartości zmierzonych dla poszczególnych warstw. Różnice w wyznaczonej dyfuzyjności cieplnej dla pakietów są niewielkie. Próbkę o numerach 2÷6 wykazują wzrost wartości w przypadku próbek wilgotnych. Odwrotnie jest dla wartości dyfuzyjności cieplnej próbek 1 oraz 7. Współczynniki przewodzenia ciepła dla tych próbek przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 10. Efektywna dyfuzyjność cieplna dla siedmiu różnych pakietów tkanin stosowanych do wyrobu ubrań specjalnych. Dane dla temperatury $T = 25^{\circ}\text{C}$ (źródło: prace własne)



Rys. 11. Efektywny współczynnik przewodzenia ciepła dla siedmiu różnych pakietów tkanin stosowanych do wyrobu ubrań specjalnych. Dane dla temperatury $T = 25^{\circ}\text{C}$ (źródło: prace własne)

5. PODSUMOWANIE

W ramach niniejszego artykułu przeprowadzono szereg badań właściwości cieplnych próbek pochodzących z elementów ochron osobistych, w tym elementów hełmu strażackiego oraz materiałów pochodzących z ubrań specjalnych. Dyfuzyjność cieplna, ciepło właściwe oraz gęstość wyznaczone zostały dla materiałów polimerowych tworzących hełm strażacki oraz dla poszczególnych warstw i zestawów materiałów, z których wykonywane są ubrania ochronne. Badania przeprowadzone były na próbkach nowych oraz poddanych obciążeniu cieplnemu. W ramach badań wykonano również symulację zawilgocenia siedmiu różnych pakietów materiałowych w celu zbadania wpływu wilgoci na efektywną dyfuzyjność cieplną, ciepło właściwe oraz współczynnik przewodzenia ciepła typowego ubrania specjalnego w temperaturze 25°C.

Poprzez analizę jakościową oraz pomiar ciepła właściwego próbek pochodzących z elementów hełmu strażackiego wyznaczono wartości T_g (temperatury przejścia szklistego) dla materiałów polimerowych (skorupa hełmu – ABS/PA oraz wizjer – PC). Skokowy wzrost ciepła właściwego w temperaturach 105°C oraz 143°C związany jest z przejściem fazowym materiału ze stanu szklistego w stan lepkosprężysty, który charakteryzuje się znacznym obniżeniem właściwości mechanicznych. Właściwości cieplne nie ulegają jednak pogorszeniu, dlatego można sądzić, że w warunkach przekroczenia temperatury T_g następuje tylko częściowa utrata funkcjonalności konstrukcji hełmu. W przypadku pianki poliuretanowej nie zaobserwowano przemiany fazowej, ze względu na zbyt wąski zakres temperaturowy badania. Temperatury przemian występujące w literaturze oraz wartości ciepła właściwego dla tych materiałów są zbliżone do wartości uzyskanych podczas pomiarów [16].

Wartości dyfuzyjności cieplnej oraz ciepła właściwego uzyskane dla poszczególnych warstw materiałów pochodzących z przykładowego ubrania specjalnego różnią się od wartości efektywnych uzyskanych dla całych pakietów. Wynikowe wartości współczynnika przewodzenia ciepła pojedynczych warstw przykładowego pakietu, przedstawione na rys. 5 są zbliżone do wyników badań przedstawionych w literaturze dla podobnych klas materiałów [5]. Również wartości ciepła właściwego i dyfuzyjności cieplnej pojedynczych warstw są porównywalne z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [4,5].

Właściwości cieplne ubrania specjalnego zmieniły się po poddaniu go intensywnemu działaniu płomienia tylko w niewielkim stopniu. Badanie próbek

zawilgoconych wykazało, że różnica dyfuzyjności cieplnych ubrań suchych i wilgotnych jest bardzo niewielka, natomiast woda w istotny sposób zwiększa zastępcze ciepło właściwe i zastępczą przewodność cieplną ubrania. Efektywny współczynnik przewodzenia ciepła ubrania w przypadku symulowanych warunków intensywnego pocenia, dla średniej temperatury pakietu 25°C, jest średnio 4,5-krotnie większy niż w przypadku ubrania suchego.

Pomiar właściwości termofizycznych tkanin jest utrudniony ze względu na ich złożoną strukturę, natomiast ich podatność na odkształcenie utrudnia pewny pomiar geometrii (np. grubości). Należy zatem pamiętać że czułość wyników tego typu pomiarów na różnego rodzaju błędy jest stosunkowo wysoka. Błąd względny pomiaru ciepła właściwego metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej szacuje się zwykle jako mniejszy niż $\pm 3\%$ [17], a na jego wielkość nie ma wpływu nietypowy charakter materiału jakim jest tkanina. Niepewność pomiaru dyfuzyjności cieplnej dla zastosowanej metody nie przekracza zwykle $\pm 3\%$ [11] w przypadku materiałów polimerowych. Dla tkanin, ze względu na pomiar w układzie trójwarstwowym oraz trudność pomiaru grubości próbki, niepewność wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej może być znacznie większa. Niepewność wyznaczenia gęstości polimerów metodą hydrostatyczną została określona za pomocą analizy propagacji błędów oraz wykonania serii pomiarów gęstości tej samej próbki. Oszacowano ją na $\pm 0,5\%$. Dodatkowym źródłem błędów w przypadku wyznaczenia przewodności cieplnej tkanin pochodzących z ubrania specjalnego jest geometryczny pomiar gęstości. Dla wszystkich próbek użytych w badaniu, gęstość była wyznaczana jedynie w temperaturze otoczenia, a w obliczeniach nie uwzględniano jej zmian spowodowanych rozszerzalnością cieplną. Jest to źródłem dodatkowego błędów wyznaczenia współczynnika przewodzenia ciepła w wysokich temperaturach. Mimo stosunkowo wysokiej niepewności pomiarowej, znaczenie podjętych badań i wartość uzyskanych wyników można ocenić jako duże, ze względu na małą liczbę podobnych publikacji. Jednocześnie, za poprawnością uzyskanych wyników przemawia ich zgodność z istniejącą literaturą.

Praca została wykonana w ramach realizacji projektu badawczego INNOOS „Opracowanie innowacyjnego systemu stanowisk do badań ochron osobistych” nr O ROB 0011/03/001, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Węsierski T.: Właściwe stosowanie ochron osobistych a bezpieczeństwo pracy, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* 2011/2, str. 59-66.
- [2] Czarnecki R.: Zmiany w wyposażeniu strażaków w ochrony osobiste, konferencja „xx lat Państwowej Straży Pożarnej – postęp w technice pożarniczej”, Poznań, 25.04.2012.
- [3] Roguski J., Błogowski M., Kubis D., Metody badawcze w ocenie odporności środków ochrony indywidualnej na działanie termicznych czynników zewnętrznych, *BiTP Vol. 39 Issue 3*, 2015, pp. 43-57.
- [4] Lee S., Park Ch., Kulkarni D., Tamanna S., Knox T.: Heat and Mass Transfer in a Permeable Fabric System Under Hot Air Jet Impingement, *Proc. 2010 14th International Heat Transfer Conference, Volume 5*, Washington, DC, USA, August 8-13, 2010.
- [5] Lawson J. R., Walton W. D., Bryner N. P., Amon F. K., Estimates of Thermal Properties for Fire Fighters' Protective Clothing Materials, *Report by National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce*, June 2005.
- [6] Penczek S. (red.), Florjańczyk Z. (red.): *Chemia polimerów t. II. Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie*, praca zbiorowa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002.
- [7] PN-EN 367: 1996, *Odzież ochronna. Ochrona przed ciepłem i promieniowaniem. Metoda wyznaczania współczynnika przenikania ciepła przy działaniu płomienia*.
- [8] Haines P.J., Reading M. and Wilburn F.W., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol.1*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [9] Biedrzycki J., Chalecki J., Drozd Z., Jaszczuk W., Mednis W., Mrugalski Z., Niewczas W., Oleksiuk W., Paprocki K., Pawłowski J., Pieczerak D., Pochanke A., Smorawiński A., Surd S., Tryliński W., Zawistowski H., Żelazny M.: *Konstrukcja przyrządów i urządzeń precyzyjnych*, WN-T, Warszawa: 1996;
- [10] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *J. Appl. Phys.*, 32, (1961), pp. 1679-84.
- [11] Netzsch LFA 447 Nanoflash® Instrument Manual, *NETZSCH Gerätebau GmbH*, 2011;
- [12] Cowan R. D., Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures, *J. Appl. Phys.*, 34, (1963), 4, pp. 926-7.

- [13] Cape J. A., Lehman G. W., Temperature and finite-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) pp. 1909;
- [14] Pietrak K., Wiśniewski T. S., *Methods for experimental determination of solid-solid interfacial thermal resistance with application to composite materials*, *Journal of Power Technologies*, 94, (2014), pp. 270-285;
- [15] Hartmann J., Nilsson O., Fricke J., Thermal diffusivity measurements on two-layered and three-layered systems with the laser flash method, *High Temperatures-High Pressures*, 25 (1993), pp. 403-410;
- [16] Osswald T. A., Menges G., *Material Science of Polymers for Engineers*, 3rd edition, Hanser, Munich 2010;
- [17] O'Neill, M. J.: Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry, *Analytical Chemistry*, vol. 38, no. 10, 1966, pp. 1331-1336;