

bryg. mgr inż. **Dariusz CZERWIENKO**

mgr inż. **Karolina LEMAŃSKA**

mgr inż. **Łukasz PASTUSZKA**

Zespół Laboratoriów Technicznego Wyposażenia Straży Pożarnej
i Technicznych Zabezpieczeń Przeciwożarowych
CNBOP-PIB

TECHNOLOGIA MATERIAŁÓW NA UBRANIA STRAŻACKIE

Technology of materials for firefighting clothing

Streszczenie

Warunkiem koniecznym wymaganym podczas akcji gaśniczo-ratowniczych jest wyposażenie strażaka w środki ochrony indywidualnej. Zalicza się do nich m.in.: środki ochrony oczu i twarzy, głowy, słuchu, układu oddechowego, a także odzież [1]. Odzież ochronna, w którą wyposażony jest strażak, powinna zapewniać maksymalnie skuteczną ochronę użytkownika przed zróznicowanymi zewnętrznymi niebezpieczeństwami występującymi w środowisku jego pracy. Aby można było spełnić ten warunek, niezbędna jest wiedza na temat konstrukcji ubrania ochronnego, a także materiałów, z których jest ono wykonane. W niniejszym artykule szczegółowo opisano materiały wykorzystywane do produkcji ubrań specjalnych i lekkich w wybranych państwach świata. Analizie poddano te państwa świata, w których językiem urzędowym jest angielski (Stany Zjednoczone, Kanada, Australia, Nowa Zelandia, Wielka Brytania, Republika Południowej Afryki) oraz niemiecki (Niemcy, Austria i Szwajcaria). Porównano parametry materiałów pod względem użytkowym, a także scharakteryzowano materiały poszczególnych warstw ubrania ochronnego z podaniem nazw handlowych obecnie obowiązujących na rynku w poszczególnych państwach. Uwzględniono również stosowane modyfikacje oraz wykorzystywane technologie. Wskazano, że transformacja materiałowo-konstrukcyjna w omawianych krajach jest na różnym poziomie, lecz tendencje zbieżają w tym samym kierunku i polegają na stopniowym wypieraniu materiałów naturalnych tkaninami syntetycznymi. Skutkuje to niewątpliwie lepszą ochroną przed ogniem. Umożliwia spełnienie szeregu wymagań dotyczących parametrów związanych z termoregulacją organizmu, wodoodpornością, paroprzepuszczalnością, czy wytrzymałością mechaniczną. Poza tym zapewnia o wiele większy komfort użytkowania, przejawiający się tym, że ubranie nie podrażnia skóry, nie ogranicza ruchów albo swoim ciężarem nie przyczynia się do dodatkowego wysiłku.

Summary

What needs to be especially considered during firefighting actions is providing firefighters with Personal Protective Equipment. It includes eyes and face protection, clothes, head and ears protection and the protection of respiratory system. The main aim of the PPE is to protect the users effectively from the various outer dangers, which can be met in work environment. Only when there is enough insight into the structure of protective clothing and the fabrics from which they have been made, PPE serves the purpose. This research paper emphasizes the issue of fabric which are commonly used to produce a special and light clothing in the English speaking countries such as The Unites States, Canada, Australia, New Zealand, The Great Britain and the Republic of South Africa, and German speaking ones such as Germany, Austria and Switzerland. There are also both the information about using technologies and modifications, and the commercial products. The study of the fabric transformation throughout the years shows that the use of advanced technology appears in most of the countries and that the natural fabrics are becoming gradually replaced with synthetic ones, which gives better protection from fire. In addition, thanks to this, the fabrics parameters such as waterproofness and durability are more promising.

Słowa kluczowe: ubranie strażackie, materiały, PPE, komfort użytkowania;

Keywords: firefighting clothing, fabrics, PPE, utility comfort;

1. Wprowadzenie

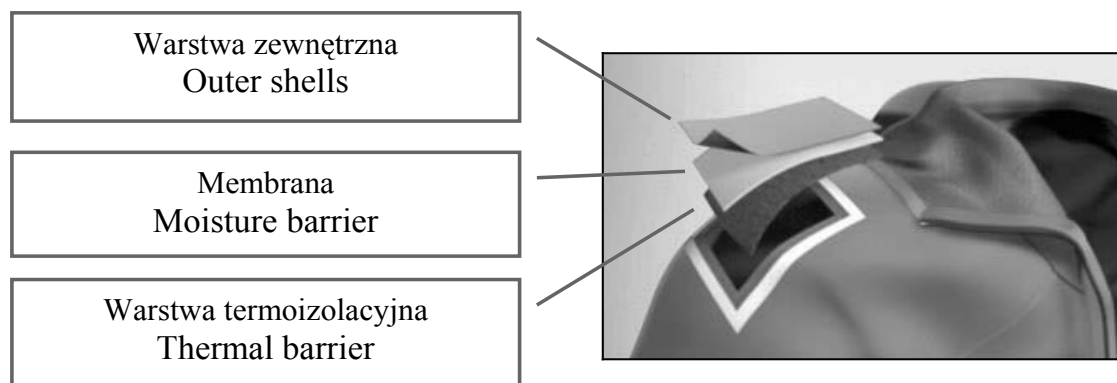
Odzież ochronna powinna kompleksowo zabezpieczać przed zagrożeniami, co oznacza, ochronę od zewnątrz jak i od wewnątrz. W dużym uproszczeniu, przez ochronę od zewnątrz rozumie się warstwę ubrania jako barierę przed żarem, wodą, substancjami chemicznymi, natomiast

ochrona wewnętrzna jest rozumiana jako oddychalność. Podczas akcji ratowniczych strażakom towarzyszy stres, pośpiech i wzmożony wysiłek fizyczny. Aby nie doprowadzić do przegrzania organizmu, wytwarza on ciepło i pot. Zbyt szczelna warstwa materiału może powodować niebezpieczne skutki. Jednymi z nich są poparzenia,

które tworzą się na skutek braku ochrony przed żarem, w wyniku namakania przez pot materiału znajdującego się bezpośrednio w kontakcie ze skórą. Kolejnym niebezpiecznym następstwem jest stres wywołany przegrzaniem organizmu. Jest on spowodowany zaburzonym mechanizmem schładzania. Kiedy nie ma możliwości odprowadzenia wydzielanego przez organizm ciepła, jego ilość wciąż wzrasta, podnosi temperaturę, do tego stopnia, że w najgorszym wypadku prowadzi do śmierci udarowej [2].

2. Przekrój przez warstwy ubrania ochronnego

Ponieważ nie skonstruowano jeszcze materiału posiadającego wszystkie właściwości ochronne, zaprojektowano ubranie, które ma budowę warstwową. Składa się z warstwy zewnętrznej, membrany, warstwy termoizolacyjnej oraz podszewki, która – w zależności od modyfikacji – może stanowić oddzielną warstwę (ubranie cztero-warstwowe) lub być połączona z warstwą termoizolacyjną (ubranie trzywarstwowe). Każda warstwa jest wykonana z innego materiału i posiada charakterystyczne cechy, które w połączeniu stanowią skuteczne innowacyjne rozwiązanie o szerokim zakresie ochrony.



Ryc. 1. Model trzywarstwowego ubrania ochronnego [3]

Fig. 1. The model of three-layer firefighting clothing [3]

2.1. Warstwa zewnętrzna

Przez pojęcie warstwy zewnętrznej (ang. outer shells) rozumie się najbardziej zewnętrzną warstwę materiału, z wyjątkiem lamówek, materiału wzmacniającego i mankietów. Może być ona wykonana z impregnowanych tkanin bawełnianych, lecz w większości przypadków jest wykonana z syntetycznych włókien aramidowych, występujących w handlu pod nazwą Nomex® (firma DuPont), Kevlar® (firma DuPont), Twaron® (firma Teijin Aramid), Technora® (firma Teijin Aramid), tkanin poliamidowych PBO i PBI [4], [5], [6].

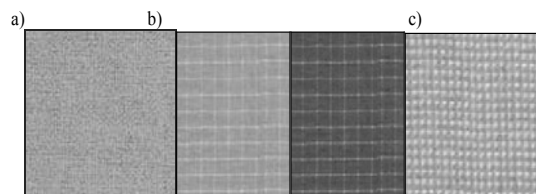
Tkaniny na bazie włókien PBI są elastyczne i lekkie, a także zapewniają właściwą termoregulację organizmu, minimalizując ryzyko urazów związanych ze stresem wywołanym przegrzaniem organizmu. Dzięki temu możliwe jest szybsze i bardziej precyzyjne działanie.

W roku 1985 w Stanach Zjednoczonych wprowadzono materiały PBI Gold® (Ryc.2a) o splocie płóciennym. W dalszym ciągu są one dostępne na rynku w standardowej gramaturze wynoszącej 255 g/m² oraz niższej – 200 g/m². Składają się z włókien Kevlar® (60%) i z włókien PBI (40%).

Unowocześnioną wersją tych materiałów był w 2003 r. PBI Matrix® (Ryc.2b), który stanowi kompozycję wcześniejszych PBI Gold Plus® (40%) i włókien Kevlar® (60%). Materiał ten posiada splot tzw. Rip-Stop, który charakteryzuje się wypukłym wzmocnieniem z innego włókna w formie zauważalnej kratki. Taka struktura zwiększa wytrzymałość tkaniny na zerwanie [5].

W roku 2012 kolejną generację tkanin zewnętrznej powłoki na bazie włókien PBI stał się produkt o nazwie PBI Max™ (Ryc.2c). Skład procentowy materiału PBI Max™ to w 70% włókna PBI i w 30% włókna Kevlar®. Obecnie jest to najnowocześniejszy materiał stosowany jako warstwa zewnętrzna ubrań specjalnych. Charakteryzuje się on jeszcze wyższą wytrzymałością mechaniczną przy doskonałej odporności na wysokie temperatury i zmniejszonym ciężarze. Podnosi poprzeczkę dla dostępnych obecnie na rynku materiałów o tym samym zastosowaniu [6], [7]. W celu lepszej ochrony wszystkie wyżej wymienione ma-

teriały posiadają teflonowe wykończenie (DuPont), które zapewnia zmniejszoną absorpcję wody.



Ryc. 2. Produkty firmy PBI Performance Products, Inc (USA) [8]

a) PBI Gold®, b) PBI Matrix® (złoty i czarny), c) PBI Max®

Fig. 2. The products of PBI Performance Products, Inc (USA) [8]

a) PBI Gold®, b) PBI Matrix® (gold and black), c) PBI Max®

Niekwestionowanym liderem w branży włókienniczej od 225 lat jest specjalistyczna brytyjska firma Hainsworth, która jako pierwsza wprowadziła w Wielkiej Brytanii tkaniny trudnopalne. Ponadto jest ona światowym liderem w dziedzinie rozwoju, produkcji i stosowania wyrobów włókienniczych, która dostarcza materiały stosowane w odzieży ochronnej dla strażaków od ponad 100 lat. Wykorzystuje TI-Technologię

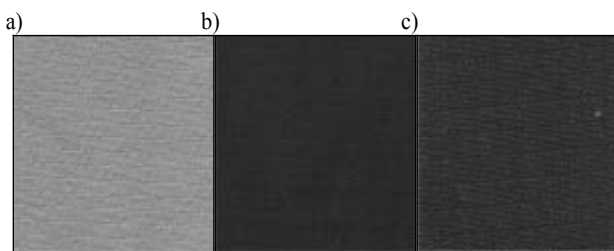
(ang. TI-Technology™) polegającą na specjalnym splocie tkaniny złożonej z włókien Nomexu® i Kevlaru®, gdzie każdy rodzaj włókna tworzy oddzielną warstwę. Dzięki temu możliwa jest maksymalizacja korzyści wynikających z każdego włókna. Poniżej przedstawiono jak działa TI-Technologia:



Ryc. 3. Mechanizm działania TI-Technologii [9]

Fig. 3. The mechanism of TI-Technology [9]

Warstwa zewnętrzna zbudowana jest z włókien Nomex®, zapewniających niepalność tkaniny, natomiast warstwa wewnętrzna z włókien Kevlar® – wytrzymałość i wysoką odporność na ścieranie i degradację UV. Materiał posiada luźną, przepuszczalną konstrukcję, przestrzenie pomiędzy włóknami wypełnione są powietrzem, tkanina charakteryzuje się dużą oddychalnością. Pod wpływem płomienia warstwa złożona z włókien Nomex® łączy się z warstwą włókien Kevlar®, dochodzi do przemieszczenia się warstw oraz zmniejszenia odległości pomiędzy włóknami, co zwiększa ochronę termiczną.



Ryc. 4. Produkty firmy Hainsworth (Wielka Brytania)

[10], [11], [12]

- a) Hainsworth Titan® b) Hainsworth Atlas®
- c) Hainsworth Metis®

Fig. 4. The products of Hainsworth (Great Britain)

[10], [11], [12]

- a) Hainsworth Titan® b) Hainsworth Atlas®
- c) Hainsworth Metis®

Do produktów wykorzystujących TI-technologie™ należą materiały zarówno elastyczne, oddychające i minimalizujące zagrożenia spowodowane stresem cieplnym, jak i bardzo wytrzymałe. Są to:

Hainsworth Titan® o składzie: 89% Nomex®, 9% Kevlar®, 2% dodatek antystatyczny

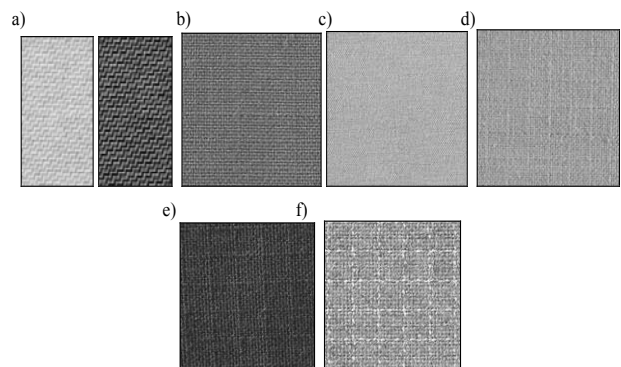
- P-140, [10] – Ryc. 4a,
- Hainsworth Atlas®, zapewniający najlepszą ochro-

nę przed płomieniem, spośród omawianych materiałów Hainsworth, jego skład to: 59% Nomex®, 40% Kevlar®,

- 1% dodatek antystatyczny P-140, [11] – Ryc. 4b,
- Hainsworth Metis®, do stosowania w połączeniu z pikowanymi warstwami termoizolacyjnymi, którego skład to: 87% Nomex®, 11% Kevlar®, 2% dodatek antystatyczny P-140, [12] – Ryc. 4c.

Poniżej przedstawiono tkaniny stosowane jako warstwy zewnętrzne [7]:

- Materiał Armor 7.0™, firmy Safety Components (USA), skład: 50% włókna Kevlar®
- i 50% Kevlar® + Nomex®, posiada teflonowe wykończenie firmy DuPont, (Ryc. 5a)
- Materiał ADVANCE ULTRA®, firmy Innotex (Kanada), o strukturze Rip-Stop
- i wykończeniu Super Shelltite®, skład: 60% Kevlar®, 20% Nomex®, 20% PBO® (Ryc.5b)
- Materiał BRIGADE® Nomex IIIA®, firmy Innotex (Kanada), o strukturze Rip-Stop
- i wodoodpornym wykończeniu, skład: 93% Nomex®, 5% Kevlar®, 2% węgiel, (Ryc. 5c)
- Materiał MILLENIA LIGHT® & MILLENIA XT®, firmy Innotex, o strukturze Rip-Stop
- i wykończeniu Super Shelltite®, skład: 60% Kevlar®, 40% PBO®, (Ryc.5d)
- Materiał Fusion®, firmy Innotex (Kanada), o strukturze Rip-Stop i wodoodpornym wykończeniu Super Shelltite®, skład: 60% Kevlar®, 40% Nomex®, (Ryc. 5e)
- Materiał GEMINI®, firmy Innotex (Kanada), o strukturze Rip-Stop i wodoodpornym wykończeniu Super Shelltite®, skład: 60% Kevlar®, 40% PBI®, (Ryc. 5f)



Ryc. 5. Warstwy zewnętrzne [7]

- a) Armor 7.0™ (złoty i czarny), b) ADVANCE ULTRA®, c) BRIGADE® Nomex IIIA®,
- d) MILLENIA LIGHT® & MILLENIA XT®,
- e) Fusion®, f) GEMINI®

Fig. 5. Outer shells [7]

- a) Armor 7.0™ (gold and black), b) ADVANCE ULTRA®, c) BRIGADE® Nomex IIIA®,
- d) MILLENIA LIGHT® & MILLENIA XT®,
- e) Fusion®, f) GEMINI®

Wszystkie warstwy ochronne wymagane dla odzieży gaśniczych dostarcza firma TenCate (z siedzibą w Holandii), która jest innowacyjnym producentem tkanin. Tkaniny zostały certyfikowane zgodnie z normą EN 469:2005 [13]:

TenCate Tecashield® – MI 9180 (Millenia Light™), o składzie: 59% włókna

- p-aramidowe, 39% PBO, 2% antystatyk Static-Control™, gramaturze wynoszącej
- 180 g/m², a także wodoodpornym wykończeniu i strukturze Rip-Stop (Ryc. 5a)

TenCate Tecashield® – AV 9200 (Advance Light™), o składzie: 78% włókna

- p-aramidowe, 20% włókna m-aramidowe, 2% Static-Control™, gramaturze wynoszącej 200 g/m², a także wodoodpornym wykończeniu i strukturze Rip-Stop (Ryc. 5b)

- TenCate Tecashield® – BX 9220, o składzie: 93% włókna m-aramidowe, 5% włókna

- p-aramidowe, 2% Static-Control™ i gramaturze: 220 g/m² (Ryc. 5c)

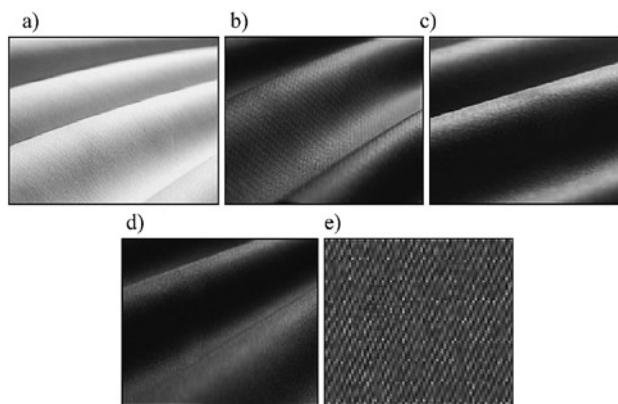
- TenCate Tecashield® – FX 9220, o składzie: 93% włókna m-aramidowe, 5% włókna

- p-aramidowe, 2% dodatek antystatyczny Static-Control™, o strukturze Rip-Stop

- i gramaturze równej 220 g/m² (Ryc. 5d)

- TenCate Tecashield® – BV 9120, o składzie: 94% Nomex® III, 5% włókna

- p-aramidowe, 1% Static-Control™ oraz gramaturze 265 g/m² (Ryc. 5e)



Ryc. 6. Produkty firmy TenCate (Holandia) [13]
a) Millenia Light™, b) Advance Light™, c) BX 9220,
d) FX 9220, e) BV 9120

Fig. 6. The products of TenCate (Netherlands) [13]
a) Millenia Light™, b) Advance Light™,
c) BX 9220, d) FX 9220, e) BV 9120

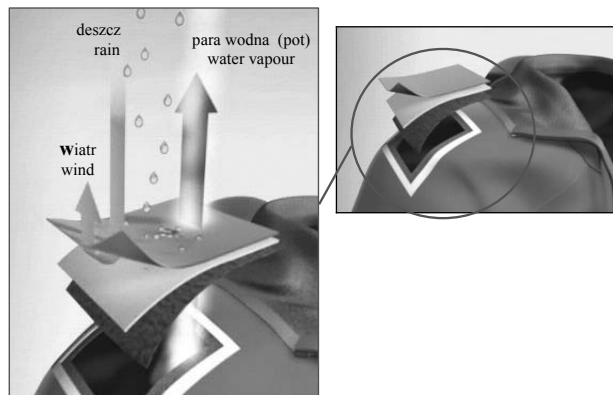
2.2. Membrana

Mikroporowata hydrofobowa membrana (ang. moisture barrier) stanowi środkową warstwę ubrania i ma ona zapobiegać przenikaniu cieczy i utrzymywać właściwą równowagę cieplną.

Powinna być wodoszczelna, by nie doszło do przemakania warstwy termoizolacyjnej, ale na tyle przepuszczalna, by umożliwić odprowadzenie pary wodnej powstają-

cej na skutek pocenia się użytkownika [5]. Do produkcji membran wykorzystuje się tworzywa sztuczne, takie jak: politetrafluoroetylen (PTFE), poliuretan, poliester.

- Najważniejszymi parametrami membrany są wodoszczelność (oznaczana jako W_p i wyrażona w [Pa]) oraz przepuszczalność pary wodnej, inaczej oddychalność (oznaczana jako R_{et} i wyrażona w [m²-Pa/W]) [5], [14].

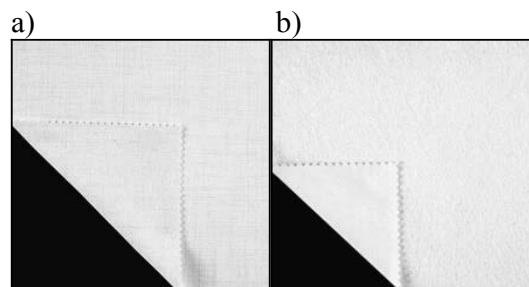


Ryc. 7. Zasada działania paroprzepuszczalnej i wodoodpornej membrany [15]

Fig. 7. The rule of working waterproof membrane [15]

Do produkcji ubrań ochronnych bardzo często stosuje się membranę amerykańskiej firmy Gore-Tex, która została opracowana w latach 80-tych. Cechy membrany [14], [15]:

- porowata (ponad 9 miliardów mikroskopijnych porów na cal kwadratowy)
- wodoszczelna (pory są około 20.000 razy mniejsze od kropli wody, więc woda nie przenika)
- oddychająca (para wodna lub pot przenika, gdyż pory są 700 razy większe od cząsteczki pary wodnej)
- wykonana z politetrafluoroetylen PTFE (teflonu)
- wykazuje dużą trwałość i odporność na zagniecenia
- Inne przykłady membran zilustrowano poniżej [16]:
- CROSSSTECH® Typ 4A, to laminat posiadający w swoim składzie: 93% włókien
- m-aramidowych, 5% włókien p-aramidowych oraz 2% antystatyku (Ryc. 7a)
- RT7100® Typ 3D - laminat: podłoże z włókniny + warstwa PTFE (Ryc. 7b)



Ryc. 8. Produkty firmy Innotech (Kanada)
a) CROSSSTECH® Typ 4A, b) RT7100®Typ3D [16]

Fig. 8. The products of Innotech (Canada)

a) CROSSSTECH® Type 4A, b) RT7100®Type3D[16]

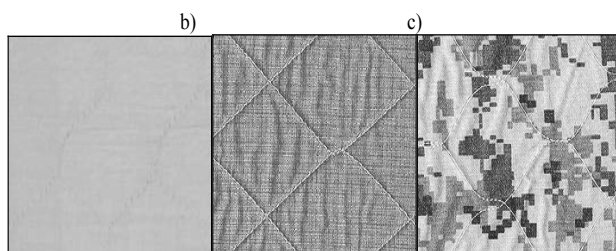
2.3. Warstwa termoizolacyjna

Warstwa termoizolacyjna (ang. thermal barrier) izoluje przed środowiskiem zewnętrznym i stanowi barierę przed wnikaniem do wnętrza ubrania promieniowania ciepłego. Ten cel osiąga się przez odpowiednie rozwiązanie konstrukcyjne, polegające na modelu składającym się z włókien, pomiędzy którymi znajduje się powietrze. Ważne jest, aby warstwa nie była zbyt gruba – a co za tym idzie cięższa – ponieważ może to przyczynić się do zmniejszenia komfortu noszenia i ograniczenia ruchów. Do produkcji warstw termoizolacyjnych wykorzystuje się wełnę, włókna aramidowe, aramidowo-wiskozowe oraz poliestrowe [5].

Najważniejszymi parametrami określającymi warstwę termoizolacyjną są wskaźnik przenikania ciepła od płomienia oraz wskaźnik przenikania ciepła od promieniowania ciepłego.

Poniżej przedstawiono kilka innowacyjnych propozycji modeli warstw termoizolacyjnych, które można spotkać na rynku [16], [17]:

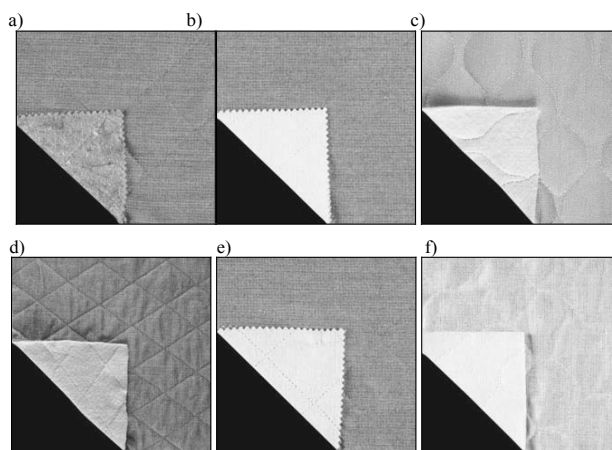
- Materiał pikowany Glide™ firmy Safety Components (USA), 60% Kevlar®, (Ryc. 8a)
- Materiał pikowany Chambray™ firmy Safety Components (USA), z Nomexu®, (Ryc. 8b)
- Materiał pikowany Bravo™ firmy Safety Components (USA), składający się z włókien Nomexu®, Kevlaru® oraz włókien wiskozowych, (Ryc. 8c)
- Materiały pikowane firmy Innotex (Kanada), w 100% z Nomexu®, odpowiednio



Ryc. 9. Produkty firmy Safety Components a) Glide™, b) Chambray™, c) Bravo™ [17]

Fig. 9. The products of Safety Components a) Glide™, b) Chambray™, c) Bravo™ [17]

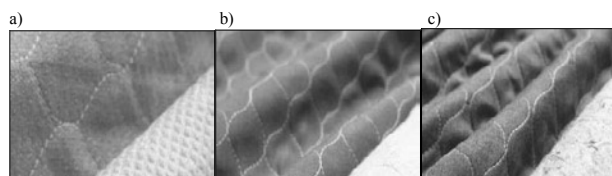
- XLT-Lite Chambray™ (Ryc. 9a) oraz Xtra-Lite Chambray™ (Ryc. 9b)
- Materiał Caldura® Silver NP, 100% włókna aramidowe, firma Innotex, (Ryc. 9c)
- Materiał składający się z dwóch warstw o różnej gramaturze, Chambray® 2-warstwowy, firmy Innotex (Kanada), w składzie posiada włókna Nomex® i Kevlar®, (Ryc. 9d)
- Pikowany materiał XE389 Chambray®, z włókien Nomex®, firmy Innotex, (Ryc. 9e)
- Materiał składający się z dwóch warstw o różnej gramaturze, Glide® 2-warstwowy, firmy Innotex (Kanada), z włókien aramidowych Nomex®, (Ryc. 9f)



Ryc. 10. Produkty firmy Innotex (Kanada) [16] a) XLT-Lite Chambray™, b) Xtra-Lite Chambray™, c) Caldura® Silver NP, d) Chambray 2-warstwowy, e) XE389 Chambray®, f) Glide® 2-warstwowy

Fig. 10. The products of Innotex (Canada) [16] a) XLT-Lite Chambray™, b) Xtra-Lite Chambray™, c) Caldura® Silver NP, d) Chambray 2-Layers, e) XE389 Chambray®, f) Glide® 2-Layers

- Materiał TenCate Tecashield® – CQ 703 (Quantum 3-D™ Light) o gramaturze równej 210 g/m² oraz parametrach: HTI₂₄ = 9,3; HTI₂₄ - HTI₁₂ = 3,0; RHTI₂₄ = 12,5; RHTI₂₄ - HTI₁₂ = 5,0; występuje jako modyfikacja: warstwy termoizolacyjnej (włókna aramidowe) i podszewki (włókna m-aramidowe (GoldCheck™), firma TenCate (Holandia), (Ryc. 10a)
- Materiał TenCate Tecashield® – CQ 700 (Aralite™ NP) o gramaturze równej 245 g/m² oraz parametrach: HTI₂₄ = 12,3; HTI₂₄ - HTI₁₂ = 3,8; RHTI₂₄ = 17; RHTI₂₄ - HTI₁₂ = 6,5; występuje jako modyfikacja: warstwy termoizolacyjnej (włókna aramidowe) i podszewki (włókna m-aramidowe), firma TenCate (Holandia), (Ryc. 10b)
- Materiał TenCate Tecashield® – CQ 8(Q-8™) o gramaturze wynoszącej 270 g/m² oraz parametrach: HTI₂₄ = 12,4; HTI₂₄ - HTI₁₂ = 3,7; RHTI₂₄ = 14,6; RHTI₂₄ - HTI₁₂ = 4,7; występuje jako modyfikacja: warstwy termoizolacyjnej (włókna aramidowe/włókna wiskozowe) i podszewki (włókna m-aramidowe 50% + modakrylowe 50%), firma TenCate (Holandia), (Ryc. 10c)



Ryc. 11. Produkty firmy TenCate (Holandia) [13] a) CQ 703 (Quantum 3-D™ Light), b) CQ 700 (Aralite™ NP), c) CQ 8(Q-8™)

Fig. 11. The products of TenCate (Netherlands) [13] a) CQ 703 (Quantum 3-D™ Light), b) CQ 700 (Aralite™ NP), c) CQ 8(Q-8™)

2.4. Podszewka

Podszewka to warstwa ubrania specjalnego znajdująca się najbliżej ciała użytkownika. Może ona stanowić oddzielną warstwę lub być połączona z warstwą termoizolacyjną.

Do produkcji podszewek stosuje się impregnowane tkaniny bawełniane, włókna aramidowe lub aramidowo-wiskozowe [5].

2.5. Modyfikacje warstw

Nieustannie trwają badania nad poprawą funkcjonalności ubrań specjalnych. Producenci odzieży ochronnej stale wprowadzają innowacje. Jedną z nich było np. wprowadzenie konstrukcji laminowanej, która charakteryzuje się większą przepuszczalnością pary wodnej. Składa się ona z dwóch warstw tekstylnych, tzw. laminatu i podszewki izolującej. Membrana, w tym przypadku klejona jest z warstwą zewnętrzną. Dodatkową zaletą jest duża odporność na ścieranie i rozdieranie, poprzez zwartą konstrukcję laminatu.

Konstrukcja linearna składa się z trzech warstw tekstyliów: warstwa zewnętrzna, warstwa izolacyjna, a pomiędzy nimi membrana.

podczas akcji interwencyjnych. W wysokich temperaturach bawełna zapalała się, natomiast skóra pękała. Niewystarczającym rozwiązaniem okazało się również nanoszenie substancji chemicznych na powierzchnię materiałów. Użytkowanie takiej odzieży w trudnych warunkach oraz pranie powodowały, że wraz z upływem czasu traciły swoje właściwości ochronne. Poza tym szczelna, zaadsorbowana warstwa uniemożliwia regulację ciepłą i przepuszczalność pary wodnej, przyczyniając się do niskiego komfortu pracy [2].

Wraz z rozwojem technologii zastępowano włókna naturalne włóknami syntetycznymi. Jednym z głównych powodów był fakt, że włókna wykonane z polimerów wykazują nowe lub korzystniejsze właściwości niż włókna naturalne.

Metoda wytwarzania włókien syntetycznych z polimerów jest powszechnie stosowana

i ma wyjątkowe znaczenie. W pierwszym etapie następuje przeprowadzenie polimeru – który jest ciałem stałym – w stan ciekły. Może odbywać się to na dwa sposoby: przez rozpuszczenie polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku lub przez stopienie polimeru (przędzenie ze

Tabela. 1.

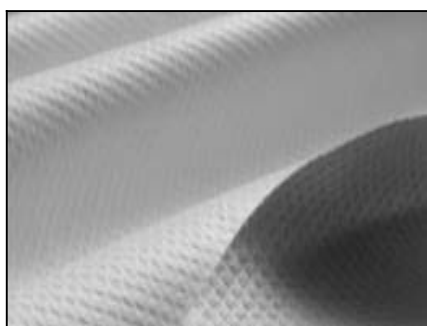
Porównanie konstrukcji laminatowej i liniowej

Table. 1.

The comparison between laminate and linear constructions

Konstrukcja laminatowa	Warstwa zewnętrzna		Membrana	Poduszka Powietrzna	Podszewka
Konstrukcja liniowa	Warstwa zewnętrzna	Poduszka Powietrzna	Membrana	Poduszka Powietrzna	Podszewka

Holenderska firma TenCate materiał (Ryc. 8) – łączący cechy warstwy termoizolacyjnej z włókien aramidowych i membrany (PTFE/PU) – o parametrze: Ret = 17.2 m²·Pa/W i gramaturze równej 140 g/m² [13].



Ryc. 12. Materiał TenCate Tecashield® – CX 140 firmy TenCate (Holandia) [13]

Fig. 12. TenCate Tecashield® – CX 140 fabric of TenCate (Netherlands) [13]

3. Materiały stosowane kiedyś i dziś

Pierwsze ubrania specjalne były wykonane z materiałów naturalnych, jednak nie zapewniały one odpowiedniej ochrony przed zagrożeniami mającymi miejsce

stopu). Przędzenie ze stopu to proces mniej skomplikowany, o większej wydajności oraz bardziej przyjazny dla środowiska, dlatego też jest częściej stosowany w przemyśle. Drugi etap polega na przepychaniu ciekłego polimeru przez kanaliki dyszy przędzalniczej, co prowadzi

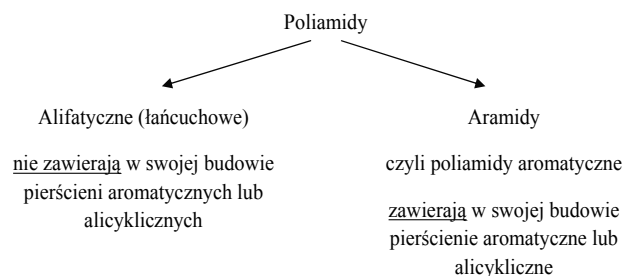
do uformowania włókna. Następnie powstałe włókno została się lub utwardza, a później poddaje dodatkowej obróbce. Należą do niej takie czynności jak pokrywanie powierzchni włókna odpowiednimi substancjami, rozciąganie lub stabilizacja [18].

3.1. Poliamidy aromatyczne - Aramidy

Poliamidy to grupa związków chemicznych, które znalazły zastosowanie przy produkcji odzieży ochronnej. Są to polimery, zawierające w swojej cząsteczce ugrupowania (–CO–NH–). W celu poprawy odporności cieplnej i mechanicznej poliamidu stosuje się modyfikacje, polegające na wprowadzeniu pierścienia benzenowego lub alicyklicznego (pierścienia utworzonego z atomów węgla połączonych za pomocą wiązań pojedynczych lub podwójnych, bez układu aromatycznego) do łańcucha poliamidowego. Otrzymany produkt to aramid [19].

Włókna aramidowe cieszą się dużym uznaniem, ze względu na następujące właściwości [20], [4]:

- są niepalne – niepalność nie jest następstwem obróbki chemicznej, lecz wynika ze struktury molekularnej, zatem materiał nie traci swoich właściwości ochronnych pod wpływem intensywnego użytkowania odzieży oraz prania
- nie topią się
- nie podtrzymują palenia
- ulegają karbonizacji – rozkład w temperaturze około 430°C
- mają mały ciężar właściwy (Nomex® – 1,38 g/cm³, Kevlar® – 1,44 g/cm³)
- są odporne na większość substancji chemicznych, z wyjątkiem mocnych kwasów
- organicznych i zasad
- posiadają dużą odporność mechaniczną
- charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozciąganie – włókna Kevlar®
- są pięciokrotnie bardziej wytrzymałe od stali w przeliczeniu na jednostkę masy, dziesięciokrotnie niż aluminium, a także mocniejsze niż włókna szklane i węglowe
- mają małą kurczliwość cieplną
- charakteryzują się niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej
- wykazują właściwości dielektryczne



Właściwości poliamidów aromatycznych zależą od izomerycznej budowy merów, sekwencji wiązań atomowych z pierścieniami benzenowymi oraz od budowy wiązań wodorowych.

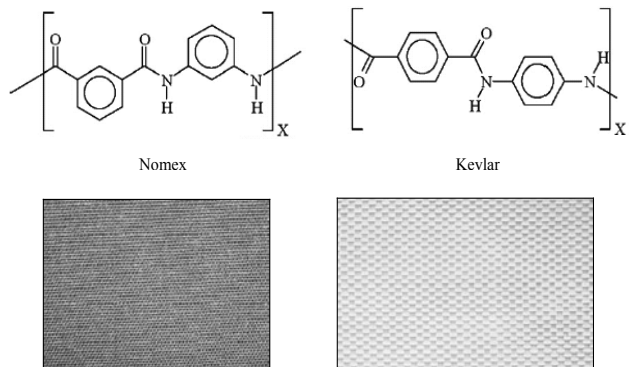
Komercyjnie stosowanymi aramidami są Nomex® i Kevlar®. Z chemicznego punktu widzenia są to izomery konstytucyjne (strukturalne), stąd nazwa:

- Nomex® - poli(m-fenyleneoizoftalamid) lub poli(izoftalano-1,3-fenylo diamid)
- Kevlar® - poli(p-fenylenotereftalamid) lub poli(tereftalano-1,4-fenylo diamid)

Oznacza to, że związki te posiadają ten sam skład pierwiastkowy, lecz inną budowę przestrzenną. Skutkuje to różnicami we właściwościach fizykochemicznych takimi jak np. temperatura topnienia, czy gęstość.

Na Ryc. 13 przedstawiono wzory strukturalne omawianych aramidów. Różnica w budowie przestrzennej związku jest związana z położeniem podstawników w pierścieniu aromatycznym. Przedrostek (m-) w nazwie

związku oznacza odmianę izomeryczną meta, czyli cząsteczkę z podstawnikami w pozycjach 1 i 3. Natomiast przedrostek (p-), oznacza izomer para, czyli cząsteczkę z podstawnikami w pozycjach 1 i 4 [21].



Ryc. 13. Po lewej: wzór strukturalny Nomexu [21] oraz zdjęcie tkaniny Nomex® [22] Po prawej: wzór strukturalny Kevlaru [21] oraz zdjęcie tkaniny Kevlar® [22]

Fig. 13. Left: Nomex structure [21] and the photograph of Nomex® fabric [22] Right: Kevlar structure [21] and the photograph of Kevlar® fabric [22]

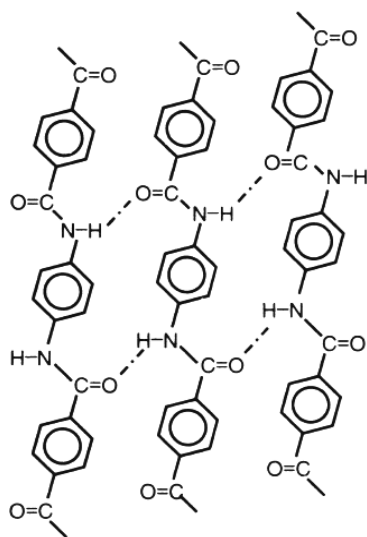
3.1.1. Nomex®

W celu pozyskania materiału zapewniającego niezawodną ochronę przed narażeniem na działanie otwartego płomienia – pod koniec lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku – rozpoczęto badania nad metodą syntezy włókien Nomex®. Około roku 1960, zespół badawczy z firmy DuPont opracował technologię produkcji włókien początkowo znanych pod nazwą handlową HT-1, a później opatentowane jako Nomex®. Pierwsze rozwiązania komercyjne pojawiły się na rynku w roku 1967.

Ubrania ochronne produkowane z włókien Nomex® doskonale sprawdzają się w warunkach pożaru, wyładowania elektrostatycznego, wybuchu substancji łatwopalnych, czy działania łuku elektrycznego. W kontakcie z wysokimi temperaturami, następuje absorpcja znacznej części energii cieplnej przez włókno, w wyniku czego włókno pęcznieje i zwiększając swoją objętość, tworzy barierę izolacyjną, która ogranicza wnikanie ciepła do wnętrza ubrania. Jednocześnie odprowadza wilgoć z powierzchni ciała użytkownika na zewnątrz i przepuszcza powietrze (zgodnie z normą ISO 9237) [23].

3.1.2. Kevlar®

Technologię wytwarzania włókien Kevlar® również opracowała firma DuPont. Od chwili wprowadzenia ich na rynek minęło ponad 40 lat, a włókna – dzięki swoim unikatowym właściwościom – w dalszym ciągu są powszechnie wykorzystywane przy projektowaniu produktów zapewniających bezpieczeństwo w różnorodnych niekorzystnych warunkach [24].



Ryc. 14. Budowa przestrzenna Kevlaru® [24]
Fig. 14. The structure of Kevlar® [24]

Budowa przestrzenna włókien Kevlaru® determinuje ich unikalne właściwości. Za wysoką wytrzymałość mechaniczną odpowiedzialna jest regularna struktura, która składa się ze sztywnych, liniowo rozmieszczonych łańcuchów polimerowych. Pomiedzy łańcuchami występują silne wiązania wodorowe, co powoduje, że struktura staje się uporządkowana, a ruchy segmentowe łańcuchów polimerowych są ograniczone.

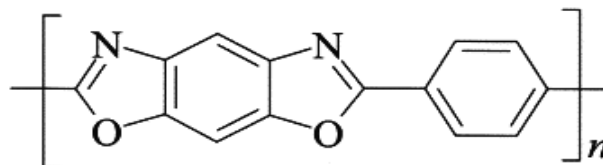
Występowanie w łańcuchu polimerowym stabilnych chemicznie pierścieni aromatycznych, sąsiadujących z wiązaniami amidowymi z jednej strony przynosi korzyści w postaci trwałości i odporności w wysokich temperaturach, ale z drugiej strony wraz ze wzrostem ilości pierścieni aromatycznych wzrasta trudność przy przetwarzaniu.

Pomimo licznych zalet, włókna z p-aramidów nie są pozbawione wad. Jedną z nich jest to, że pod wpływem promieniowania UV ulegają powolnej degradacji. Degradacja powoduje niekorzystne zmiany, takie jak: wzrost kruchości i sztywności włókien, pękanie łańcuchów polimerowych, co prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej. Może występować również modyfikacja powierzchni, przejawiająca się powstawaniem spękań, zmianą barwy, zmatowieniem. Aby zredukować negatywny wpływ promieni UV stosuje się dodatki w postaci stabilizatorów. Ze względu na to, że włókna Kevlaru® ulegają karbonizacji (nie topią się, tylko rozkładają) nie można zastosować popularnej i przyjaznej środowisku metody polegającej na przedzeniu włókien ze stopu. Włókna wytwarza się z anizotropowego roztworu, gdzie rozpuszczalnikiem jest kwas siarkowy. W pierwszym etapie roztwór wtryskuje się do tzw. strefy powietrznej (ang. air gap), gdzie następuje formowanie się włókien o wysokiej orientacji cząsteczek. Drugim etapem jest schłodzenie poprzez wprowadzenie włókien do kąpieli koagulacyjnej (15%-roztworu kwasu siarkowego lub czystej wody) o temperaturze 5°C. Następnie poddaje się je obróbce: płukaniu, suszeniu w temperaturze 150°C pod naprężeniem 0,5 MPa

oraz rozciąganiu przez 1-2 sekundy w temperaturze około 400°C w atmosferze azotu [4], [18], [24].

3.2. PBO

Dalsze badania nad polimerami doprowadziły do prób syntezy, a następnie opracowania – w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku na Uniwersytecie Stanforda – technologii wytwarzania nowej grupy włókien syntetycznych. Mowa o włóknach poli(p-fenyleno-2,6-benzobisoksazolu) – w skrócie PBO. Do produkcji wprowadziła je japońska firma Toyobo Corporation pod nazwą handlową Zylon® [25].



Ryc. 15. Wzór strukturalny włókna PBO [26]
Fig 15. The structure of PBO [26]

Z chemicznego punktu widzenia łańcuchy PBO są sztywniejsze, a także nie posiadają grup amidowych ($-C(=O)-N<$), przez co przewyższają włókna aramidowe odpornością na działanie ognia (ulegają rozkładowi w temperaturze 650°C) oraz wytrzymałością na rozciąganie (dwukrotnie większa niż Kevlar®) [18], [27].

Wyróżnia się dwa rodzaje włókien Zylon®, AS (ang. as spun – jak przędza) oraz HM (ang. high modulus – wysokomodułowe) [27].

Produkcja włókien PBO odbywa się w warunkach pozbawionych światła ze względu na ich wrażliwość na działanie promieniowania UV-VIS (dużą wrażliwością na działanie światła w zakresie UV i światła widzialnego), produkowane włókna muszą być nawijane na bębny w ciemności. Włókna PBO wytwarzane w formie włókien (ciągłych lub ciętych), tkaniny, dzianiny, pulpy znajdują zastosowanie (jako półprodukty) m.in. w produkcji odzieży ochronnej, kamizelek kuloodpornych, hełmów, rękawic odpornych na przecięcia [25].

3.3. PBI

PBI to organiczne włókno opracowane pierwotnie w projekcie Apollo dla NASA ze względu na niepalne właściwości. Od 1983 r. zostały uznane za jedne z najlepszych materiałów, mających zastosowanie m.in. jako ochronna powłoka zewnętrzna [8].

Posiada charakterystyczne właściwości [8]:

niepalność (wskaźnik ograniczonego indeksu tlenowego LOI>41)

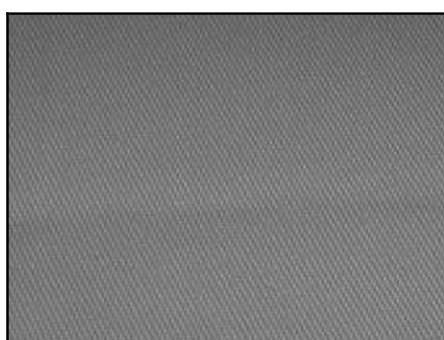
- nietopliwość
- niekurczliwość
- stabilność termiczna w wysokich temperaturach
- duża odporność chemiczna na działanie roztworów kwasów i zasad nieorganicznych i organicznych związków chemicznych
- zachowanie elastyczności pod działaniem płomienia

3.4. Tkaniny niepalne - Proban®

Marka Proban® jest własnością międzynarodowego przedsiębiorstwa przemysłowego Rhodia. Tkaniny Proban® mogą być produkowane z bawełny (100%), jako mieszanka bawełny (88%) z włóknami nylonowymi o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie (12%) oraz bawełny z włóknami poliestrowymi. Taka kompozycja składników nie tylko chroni przed wysoką temperaturą, płomieniem i łukiem elektrycznym, ale również zapewnia:

- trwałość i odporność na ścieranie (włókna poliestrowe)
- przepuszczalność powietrza (bawełna)

Licencjonowanym producentem materiałów Proban® jest np. australijska firma Bruck [28].



Ryc. 16. Tkanina Proban® (typ FR-7A®, 100% bawełny) firmy Westex® (Kanada) [22]

Fig. 16. Proban fabric (type FR-7A®, 100% cotton) of Westex® (Canada) [22]

Przykładową tkaninę Proban® przedstawiono na Ryc. 15. Jest ona miękka i wygodna w noszeniu. Spełnia wymagania norm państw UE, Ameryki oraz Wielkiej Brytanii.

3.5. Materiały wzmacniające

Jednym z najpopularniejszych materiałów wzmacniających jest kauczuk syntetyczny występujący pod nazwą handlową Neopren® jako produkt amerykańskiego koncernu DuPont. Do jego najważniejszych właściwości należy duża wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na działanie ognia, związków chemicznych, promieniowania UV, ozonu i warunków atmosferycznych. Neopren® znajduje bardzo szerokie zastosowania w przemyśle, a jednym z nich jest odzież ochronna. Wodoodporne fragmenty materiału umieszcza się na ubraniu w miejscach, gdzie ekspozycja na ścieranie jest najwyższa, czyli m.in. na łokciach i mankietach kurtki, nogawek spodni, na klapach kieszeni oraz przy kołnierzu.

Jako tkaniny wzmacniające sprawdzają się również materiały z włókien p-aramidowych. Jako przykład komercyjnego zastosowania można podać produkt Ara-Shield® firmy TenCate (USA). Ze względu na większą elastyczność i mały ciężar stanowi on alternatywę dla stosowanych kiedyś lat ze skóry (80% lżejszy niż skóra). Ponadto – w przeciwieństwie do skóry – jest nieprzepuszczalny dla wody. Wykazuje bardzo wysoką odporność mechaniczną i termiczną. Jest odporny na ścieranie, a także na wszystkie popularne metody czyszczenia. Nie pęka pod wpływem wielokrotnego namakania i wysuszania. Dostępny jest w kilku kolorach (czarny, złoty, szary, żółty) [29].

Tabela 2.

Porównanie parametrów materiałów [21], [27], [36], [37]

Table 2.

Comparison of fabrics [21], [27], [36], [37]

Rodzaj włókien	Aramidowe				PBO		PBI	poliestrowe
Nazwa handlowa	Nomex® (m-aramid)	Kevlar® (p-aramid)	Twaron®	Technora®	ZYLON® AS	ZYLON® HM	PBI®	Poliester
Producent	DuPont	DuPont	Teijin Aramid	Teijin Aramid	Toyobo Corporation	Toyobo Corporation	PBI Performance Products	-
Gęstość [g·cm ⁻³]	1,38	1,44	1,45	1,39	1,54	1,56	1,4	1,38
Wytrzymałość na rozciąganie [GPa]	0,59 - 0,86	2,9 - 3,0	2,4 - 3,6	3,4	5,8	5,8	0,4	1,1
Moduł sprężystości przy rozciąganiu [GPa]	7,9 - 12,1	70 - 112	60 - 120	72	180	270	5,6	15
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	20 - 45	2,4 - 3,6	2,2 - 4,4	4,6	3,5	2,5	30	25
Temperatura rozkładu [°C]	400 - 430	520 - 540	500	500	650	650	550	260
Absorpcja wody [%]	5,2	3,9	3,5 - 5,0	4,0	2,0	0,6	15	0,4
Wskaźnik ograniczonego indeksu tlenowego LOI	29	29	29	25	68	68	41	17

Wszystkie przedstawione materiały są ogólnodostępne na rynku światowym. Głównymi producentami tych materiałów na świecie są kraje anglojęzyczne. W krajach niemieckojęzycznych do produkcji ubrań strażackich stosuje się większość z tych materiałów. Najczęściej wykorzystuje się materiały z włókien aramidowych, PBO i PBI oraz membrany znanej na całym świecie firmy W. L. Gore & Associates [30], [31], [32], [33], [34], [35].

4. Podsumowanie

W niniejszej publikacji dowiedziono, że postęp technologiczny w kontekście ubrań strażackich w omawianych krajach miał analogiczny przebieg. Polegał on na stopniowym wypieraniu materiałów naturalnych, takich jak wełna, bawełna, czy skóra, tkaninami syntetycznymi – niepalnymi materiałami polimerowymi.

Najpopularniejszymi materiałami stosowanymi przy produkcji ubrań niezależnie od państwa są włókna aramidowe (Nomex® i Kevlar®), a następnie włókna PBO oraz PBI.

Wiedza na temat funkcjonalności i ergonomii ubrań ochronnych stosowanych w innych państwach świata pozwoli na opracowanie modelu, jeszcze lepszego pod względem użytkowym, niż to dotychczas.

Literatura:

- Maklewska E., *Ubrania specjalne dla strażaków - właściwości i metody badawcze w świetle wymagań normy PN-EN 469:2008*, Techniczne Wyroby Włókiennicze 1/2009, Instytut Technologii Bezpieczeństwa MORATEX;
- Artykuł sponsorowany przez firmę WL Gore & Associates Polska Sp. z o.o., *Punkt zapalny – odzież ochronna*, Magazyn EDURA nr 1/2008;
- Materiały informacyjne firmy W. L. Gore & Associates;
- Fejdyś M., Łandwajt M., *Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe*, Techniczne Wyroby Włókiennicze nr 1-2/2010, Instytut Technologii Bezpieczeństwa MORATEX;
- Czarnecki R., *Ubranie specjalne*, Przegląd Pożarniczy 1/2011;
- <http://www.pbiproducts.com> [22.10.2012];
- <http://www.safetycomponents.com> [22.10.2012];
- <http://www.pbiproducts.com/international/en/pbi-advantage/history/> [22.10.2012];
- http://www.hainsworth.co.uk/downloads/110225_TI-TECHNOLOGY_Final.pdf;
- <http://www.hainsworth.co.uk/technical-and-industrial-textiles/firefighters-ppe-fabric/hainsworth-titan> [22.10.2012];
- <http://www.hainsworth.co.uk/technical-and-industrial-textiles/firefighters-ppe-fabric/hainsworth-atlas> [22.10.2012];
- <http://www.hainsworth.co.uk/technical-and-industrial-textiles/firefighters-ppe-fabric/hainsworth-metis> [22.10.2012];
- http://www.tencate.com/emea/Images/EN_CX14028-21238.pdf [22.10.2012];
- Maklewska E., *Odzież „oddychająca” czy „paroprzepuszczalna”?*, Techniczne Wyroby Włókiennicze nr 3-4/2010, Instytut Technologii Bezpieczeństwa MORATEX;
- <http://www.gore-tex.pl> [22.10.2012];
- <http://innotexprotection.com/materials/barriers/> [22.10.2012];
- <http://www.safetycomponents.com/Fire/ThermalLiners/> [22.10.2012];
- Bartczak Z., Polimerowe materiały orientowane i „superwytrzymałe”, Skróty artykułu z kwartalnika firmy Sinograf, przygotowany na zlecenie Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, 24.09.2010;
- Buza D., Sas W., Szczeciński P., *Chemia organiczna. Kurs podstawowy*, OWPW 2006;
- <http://www.dupont.com> [22.10.2012];
- Garcia J. M., Garcia F.C., Serna F., J. L. de la Peña, *High-performance aromatic polyamides*, Progress in Polymer Science 35 (2010) 623–686, 25.09.2009;
- <http://www.safetyclothingcanada.com/ISR%20Catalogue%202012.pdf> [22.10.2012];
- <http://www.nakedwhiz.com/gasketsafety/nomex-technicalguide.pdf> [22.10.2012];
- http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/downloads/KEVLAR_Technical_Guide.pdf
- Wesołowska M., Delczyk-Olejniczak B., *Włókna w balistyce - dziś i jutro*, Techniczne Wyroby Włókiennicze nr 1-2/2011, Instytut Technologii Bezpieczeństwa MORATEX;
- Saito Y., Imaizumi M., Ban K., Tahara A., Wada H., Jinno K., *Development of miniaturized sample preparation with fibrous extraction media*, Journal of Chromatography A, 30.01.2004, Strony 27–32;
- <http://www.toyobo-global.com> [22.10.2012];
- <http://bruckgroup.com/textile-technology/proban-fabrics> [22.10.2012];
- <http://www.tencate.com/2658/TenCate/TenCate-Protective-Fabrics/Region-North-America/en/Home/en-Home-Products/TenCate-Ara-shield> [22.10.2012];
- <http://www.rosenbauer.com> [22.10.2012];
- <http://www.texport.at> [22.10.2012];
- <http://www.alwit.de/> [22.10.2012];
- <http://s-gard.de> [22.10.2012];
- <http://www.growag.ch> [22.10.2012];
- www.schlauchmarty.ch [22.10.2012];
- <http://www.teijinaramid.com/aramids/twaron/> [22.10.2012];
- Jacobs M. J. N., Van Dingenen J. L. J., *Ballistic protection mechanisms in personal armour*, Journal of Materials Science 36 (2001) 3137 – 3142, DSM High Performance Fibers, Eisterweg 3, 6422 PN Heerlen, The Netherlands.

bryg. mgr inż. Dariusz Czerwienko

absolwent Szkoły Głównej Służby Pożarniczej, wieloletni pracownik CNBOP-PIB, kierownik i wykonawca wielu projektów związanych z techniką pożarniczą, autor wielu publikacji i monografii. Obecnie główny specjalista w KG PSP – kierownik Zespołu Laboratoriów Technicznego Wyposażenia Straży Pożarnej i Technicznych Zabezpieczeń Przeciwopozarowych CNBOP-PIB.

mgr inż. Karolina Lemańska

absolwentka kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Obecnie

pracuje w Zespole Laboratoriów Technicznego Wyposażenia Straży Pożarnej i Technicznych Zabezpieczeń Przeciwopozarowych w Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwopozarowej-PIB.

mgr inż. Łukasz Pastuszka

absolwent Wydziału Transportu Politechniki Radomskiej. Kilkuletni pracownik CNBOP-PIB, kierownik i wykonawca projektów związanych z techniką pożarniczą. Obecnie zastępca kierownika Zespołu Laboratoriów Technicznego Wyposażenia Straży Pożarnej i Technicznych Zabezpieczeń Przeciwopozarowych CNBOP-PIB.