

# ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Научная статья

УДК 539.217 + 691; DOI: 10.61260/2304-0130-2024-1-25-33

## КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕР/ГРАФЕНА В РОБОТИЗИРОВАННЫХ УСТАНОВКАХ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

✉ Кузьмин Анатолий Алексеевич;

Пермяков Алексей Александрович;

Романов Николай Николаевич.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

✉ kaa47@mail.ru

*Аннотация.* Показано, что многочисленные устройства содержат собственные источники электрического питания, использующие значительное число биполярных транзисторов и тиристоров средней и большой мощности, нуждающихся в их дополнительном охлаждении в виде внешних радиаторов для отвода избыточного тепла. Для их изготовления, кроме традиционных сплавов на основе алюминия, перспективными являются такие материалы, как полимеры с наполнителями высокой теплопроводности. Предлагается технология насыщения поверхности композитного материала, в которой используются нанокристаллы нитрида бора для снижения термического сопротивления на границе раздела. Установлено, что теплопроводящие свойства как вдоль, так и поперек волокон полимера по мере увеличения содержания нанокристаллической формы нитрида бора до 25 % увеличиваются и достигают значения 21,3 Вт/(м·К). Это значение более чем в два раза превышает возможный максимум коэффициента теплопроводности при отсутствии графенового слоя: 9,8 Вт/(м·К) при массовом содержании нитрида бора до 50 %. Благодаря своим характеристикам композитный материал на основе полимер/графена имеет перспективы в качестве материала для охлаждения устройств с высокой плотностью энергопотребления.

*Ключевые слова:* роботизированная установка пожаротушения, охлаждение процессора, композитный материал, нитрид бора, оксид графена

**Для цитирования:** Кузьмин А.А., Пермяков А.А., Романов Н.Н. Композитные материалы на основе полимер/графена в роботизированных установках пожаротушения // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2024. № 1. С. 25–33. DOI: 10.61260/2304-0130-2024-1-25-33.

### Введение

В случае необходимости обеспечить противопожарную защиту крупных автономных и малообслуживаемых промышленных объектов как от внешнего воздействия природного пожара, так и для локализации и подавления очагов горения технологического оборудования, зданий и сооружений целесообразно применение стационарных роботизированных установок пожаротушения (РУП), представляющих комплекс автоматической системы обнаружения возможного очага горения и системы управления подачей огнетушащего средства непосредственно в очаг пожара.

Реализация принципа локализации и подавления очага пожара без непосредственного присутствия оперативного персонала в рабочей зоне РУП обеспечивается на основе компьютерного слежения различными режимами функционирования автономной системы пожаротушения с обратной связью в реальном времени о размере пожара и направлении подачи огнетушащего средства.

РУП представляют собой комплекс, включающий размещенные на объекте через определенный интервал пожарные лафеты (устройства, позволяющие подавать огнетушащую струю и управлять ею) с закрепленной на них системой обнаружения возгорания и интеллектуального управления (рис. 1) [1, 2].

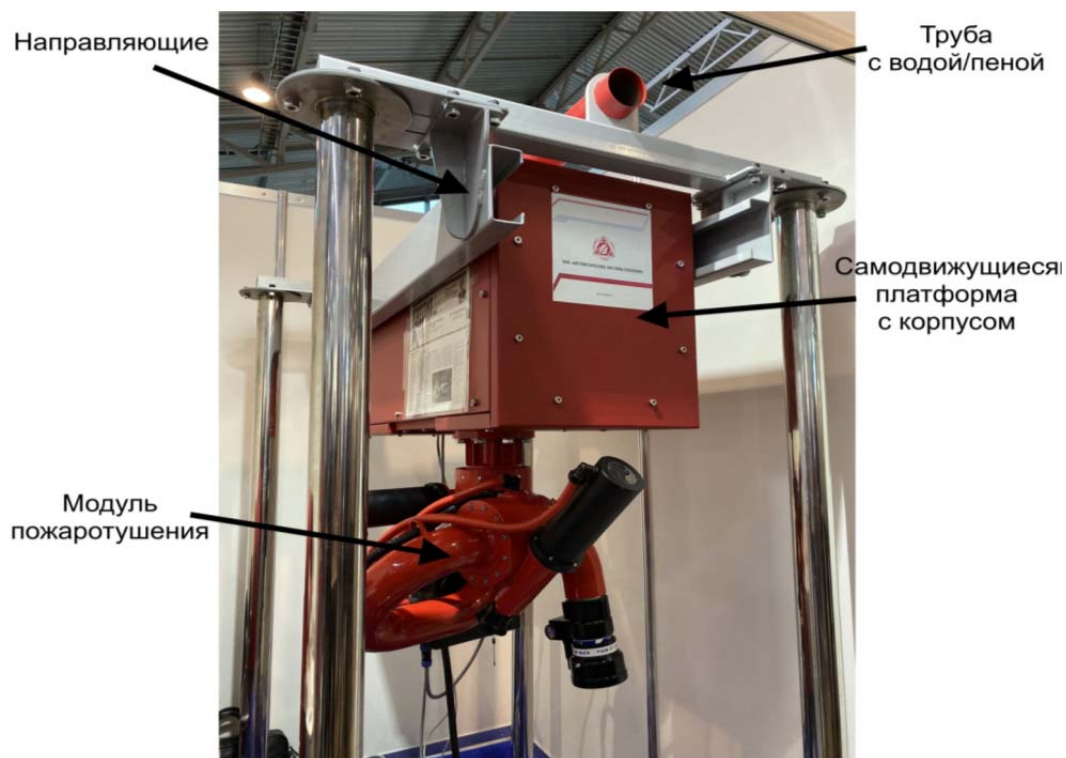


Рис. 1. Самодвижущийся РУП

Принцип работы комплекса следующий. В повседневном состоянии РУП располагаются в местах парковки. При поступлении сигнала от стационарной пожарной сигнализации РУП выезжают по направляющим к очагу возгорания. При помощи встроенного пожарного извещателя система определяет точное место пожара. Далее РУП пристыковываются к ближайшему стационарному узлу, соединенному с трубопроводом, по которому подается тушащая жидкость (вода или пена). Затем РУП направляют на очаг струю огнетушащей жидкости при помощи управляемого лафета. Все эти действия производятся в автоматическом режиме, без участия персонала. На программируемом комплексе пожаротушения оборудована видеокамера, при помощи которой оператор может следить за действиями РУП и за очагом пожара. Таким образом, РУП содержат многочисленные устройства (самодвижущиеся платформы, программно-управляемые лафетные стволы, включая системы привода, блоки управления и электрические затворы, видеокамеры, блоки радиоуправления и др.), имеющие собственные источники электрического питания. Эти устройства используют значительное число биполярных транзисторов и тиристоров средней и большой мощности, нуждающихся в их дополнительном охлаждении в виде внешних радиаторов для отвода избыточного тепла. Контакт между корпусами электронных приборов и металлическими радиаторами обеспечивается специальными термопастами. Кроме того, современные высокопроизводительные процессоры также нуждаются в принудительном охлаждении.

Для изготовления теплоотводящих радиаторов, кроме традиционных сплавов на основе алюминия, перспективными представляются такие материалы, как полимеры с наполнителями высокой теплопроводности (металлы, углерод, керамические материалы). Подобные композиты имеют низкую плотность и достаточно просто обрабатываются [3].

В качестве наполнителя таких композитных материалов в последние десятилетия конструкторами РУП предложен нитрид бора из-за его хороших теплопроводящих свойств, высокой электрической изоляции, которые существенны для использования вместо термопаст при охлаждении электронных устройств [4].

Для получения полимерных композитных пленок с высокой теплопроводностью на основе нитрида бора в работах [5, 6] было предложено использовать инновационные технологии, такие как вакуумная фильтрация и электроспиннинг. Там же было установлено, что неизбежное рассеяние фононов на границах раздела между наполнителями и матрицей приводит к относительно низким теплопроводящим свойствам ( $\lambda < 10$  Вт/(м·К) в плоскости, перпендикулярной полимерной матрицы из-за наблюдаемого рассеяния фононов на границах раздела между наполнителями и матрицей. Для улучшения межфазных взаимодействий между металлическими или керамическими наполнителями и полимерными матрицами насыщение наружной поверхности композита слоем органических молекул считается эффективной мерой [7].

Однако нитрид бора химически инертен и его очень трудно химически или физически насыщать органическими соединяющими молекулами из-за его высокой энергии связи. В работе [8] предполагается, что химическая активность функциональных групп образуется в основном на краях или дефектных участках поверхностей нитрида бора и может вызывать ослабление его внутренних связей. Теоретически для достижения хорошего контакта межфазные модификаторы должны иметь химическую структуру, сходную с наполнителями и матрицами, и таким образом обладать сходными фоннными спектральными характеристиками, основанными на хорошо известной взаимосвязи структура-свойство между типами связей и фоннными спектрами [9].

Чтобы решить эту проблему, в работе [10] предлагается инновационная технология насыщения поверхности композитного материала, называемая «самомодифицирующейся наноинтерфейсной», в которой используются нанокристаллы нитрида бора для снижения термического сопротивления на границе раздела между нитридом бора и полимерной матрицей. С одной стороны, используемый материал имеет ту же структуру решетки, что и собственно нитрид бора, обеспечивая сходные спектральные характеристики фононов. С другой стороны, нанокристаллы нитрида бора содержат значительное количество гидроксильных и аминогрупп для взаимодействия с полимерной матрицей композитного материала, что значительно улучшает процесс межфазного теплопереноса.

Полученный таким образом гибкий полимерный композит на основе нитрида бора с содержанием 25 % по массе может обеспечивать коэффициент теплопроводности материала 21,3 Вт/(м·К) в перпендикулярном направлении относительно полимерной матрицы, что более чем в два раза превышает заявленный максимум. При этом сохраняется высокая теплопроводность по направлению в плоскости полимерной матрицы 20,3 Вт/(м·К). Моделирование молекулярной динамики показывает, что идеальное соответствие фоннного спектра между нанокристаллами нитрида бора и традиционными наполнителями и сильное взаимодействие между саомодифицированными наполнителями и полимерной матрицей являются двумя основными факторами, способствующими снижению термического сопротивления композитного материала на границе раздела фаз.

### Методы исследования

Нанокристаллы нитрида бора были синтезированы простым гидротермальным способом: 0,1 г порошка борной кислоты растворяли в дистиллированной воде (10 мл) с последующим добавлением 0,035 г меламина. Смесь перемешивали при температуре 90 °С до полного растворения и гидротермально нагревали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 200 °С в течение 16 ч. После реакции раствор подвергали диализу в течение двух суток и замораживали для получения порошка нанокристаллов нитрида бора.

Порошок гексагонального нитрида бора диспергировали в 100 мл особо чистого изопропилового спирта с 0,02 г порошка нанокристаллов нитрида бора и перемешивали более суток при комнатной температуре с последующим центрифугированием при частоте 12 000 об/мин в течение 10 мин. Порошок сферического нитрида бора собирали и высушивали методом сублимационной сушки. Необходимое количество альгината натрия и поливинилового спирта растворяли в воде при интенсивном перемешивании при температуре 90 °С в течение 30 мин с последующим перемешиванием с 0,05 % по массе лимонной кислоты при комнатной температуре в течение суток. По завершении процесса при комнатной температуре в течение суток определенное количество порошка сферического нитрида бора перемешивали еще в течение 30 мин до получения геля.

Смешанная суспензия могла также содержать пузырьки воздуха, образующиеся при перемешивании, поэтому гель капал на плоскую подложку, где тщательно удалялись видимые пузырьки воздуха. Плоская поверхность монолитного льда, содержащего ионы  $\text{Ca}_2^+$  (3 мас. %  $\text{CaCl}_2$ ), плотно прижималась к гелю для образования плоской пленки. Через 10 мин монолитный лед удаляли, а замороженную пленку геля, образовавшуюся на ледяной подложке, погружали в этанол на полчаса с последующей заменой растворителя на ацетон. Композитная пленка была получена после сушки при температуре 60 °С и низкой влажности (ниже 15 %) [8].

В целом процесс получения образцов композитного материала на основе нитрида бора отображен на рис. 2.

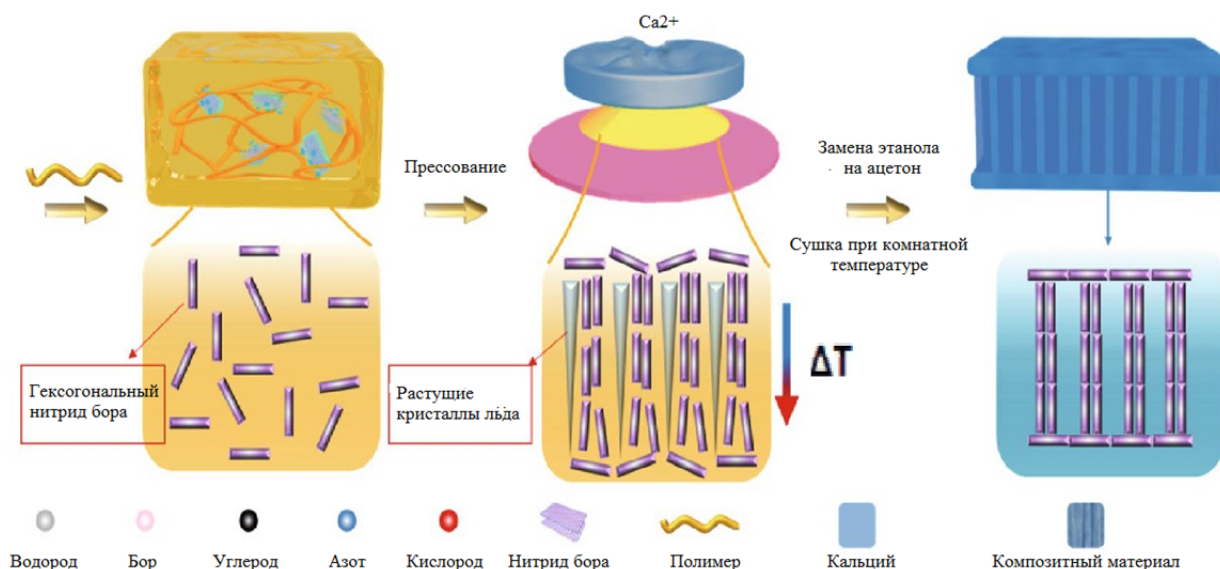


Рис. 2. Процесс изготовления композитного материала на основе нитрида бора

### Теоретический анализ

В работе [11] предложено использовать крупномасштабный атомно-молекулярный массово-параллельный симулятор в режиме неравновесной молекулярной динамики для оценки величины межфазного термического сопротивления исследуемого композитного материала. Межатомные взаимодействия в полимерном материале описывались согласованным силовым полем, в то время как связи внутри графенового слоя и слоя нанокристаллов нитрида бора описывались параметризованным потенциалом Терсоффа для гибридных наноструктур [12]. Режим неравновесной молекулярной динамики теплового поля и процесс теплоотвода на границе слоев был обеспечен стационарностью теплового потока во всех точках исследуемого образца композитного материала. На границах раздела слоев композитного материала наблюдается температурный перепад, а межфазное тепловое сопротивление  $R_1$  на слое может быть вычислено при помощи уравнения:

$$R_1 = \frac{\Delta T}{\frac{Q}{A}},$$

где  $\Delta T$  – температурный перепад на границе раздела слоев;  $Q$  – тепловой поток;  $A$  – площадь границы раздела образцов, с размерами  $17 \times 17 \times 107$  мм.

Результаты моделирования представлены на рис. 3.

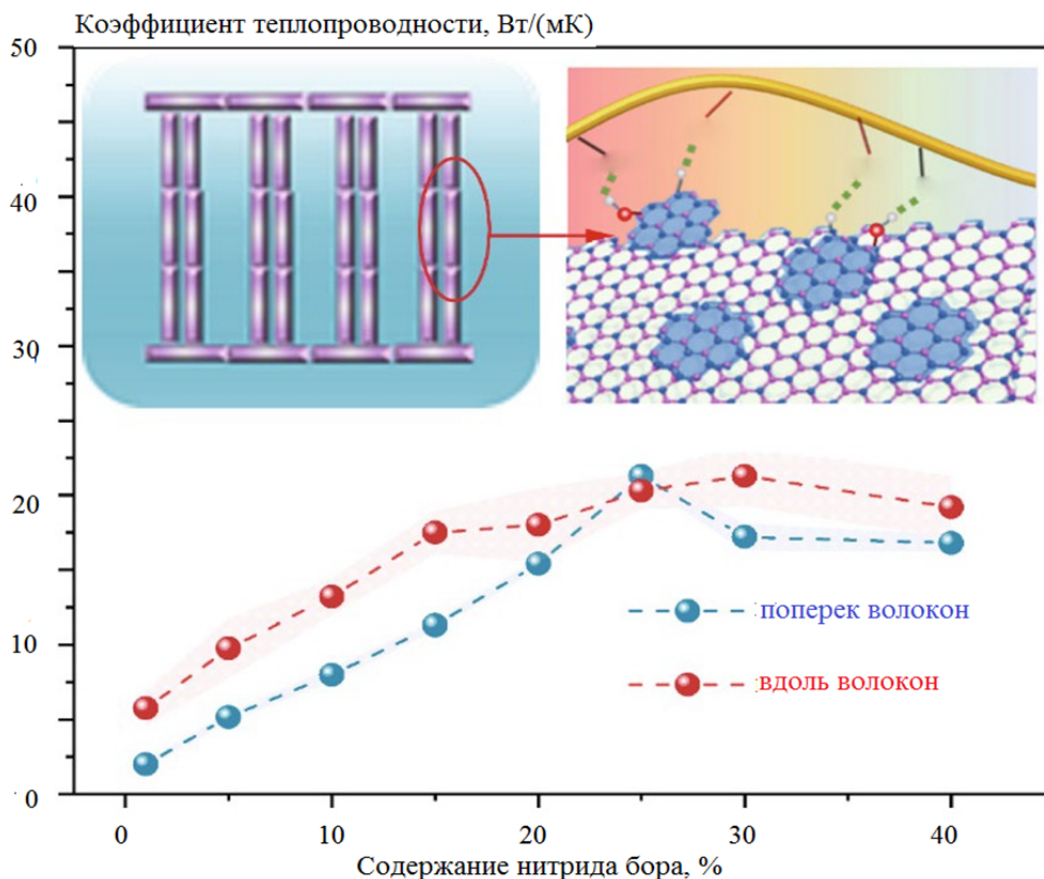


Рис. 3. Результаты моделирования передачи тепла в композитном материале в различных направлениях относительно волокон

В ходе моделирования полное термическое сопротивление образцов композитного материала, модифицированного нанокристаллами нитрида бора  $R_1 = 5,18 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ , что вполне согласуется с результатами натурного эксперимента, описанного в работе [13].

После дополнительной модификации поверхностей раздела слоев композитного материала оксидом графена значения полного термического сопротивления образцов  $R_1 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ .

### Результаты моделирования и их анализ

Исследовать теплопроводящие свойства композитного материала, модифицированного нанокристаллами нитрида в зависимости от направления движения тепла, позволяют графики, представленные на рис. 3. Из этих графиков следует, что теплопроводящие свойства как вдоль, так и поперек волокон полимера теплопроводящие свойства по мере увеличения содержания нанокристаллической формы нитрида бора до 25 % его массового содержания увеличиваются и достигают значения 21,3 Вт/(м К). Это значение более чем в два раза превышает возможный максимум коэффициента теплопроводности при отсутствии графенового слоя: 9,8 Вт/(м К) при массовом содержании нитрида бора до 50 % [14].



Различные точки перегиба на графиках коэффициентов теплопроводности композитного материала, модифицированного нитридом бора вдоль и поперек волокон полимерного материала, в работе [15] объясняется различиями в процессе усадки, обусловленными сушкой материала после замены этанола на ацетон, что очевидно и влияет на формирование теплопроводящих трактов распространения тепла.

Поскольку нанокристаллическая фракция нитрида бора выступает в качестве теплового связующего между нитридом бора, и полимером, была исследована теплопроводность композитов с различным массовым соотношением нанокристаллической фракции в нитриде бора (рис. 4).

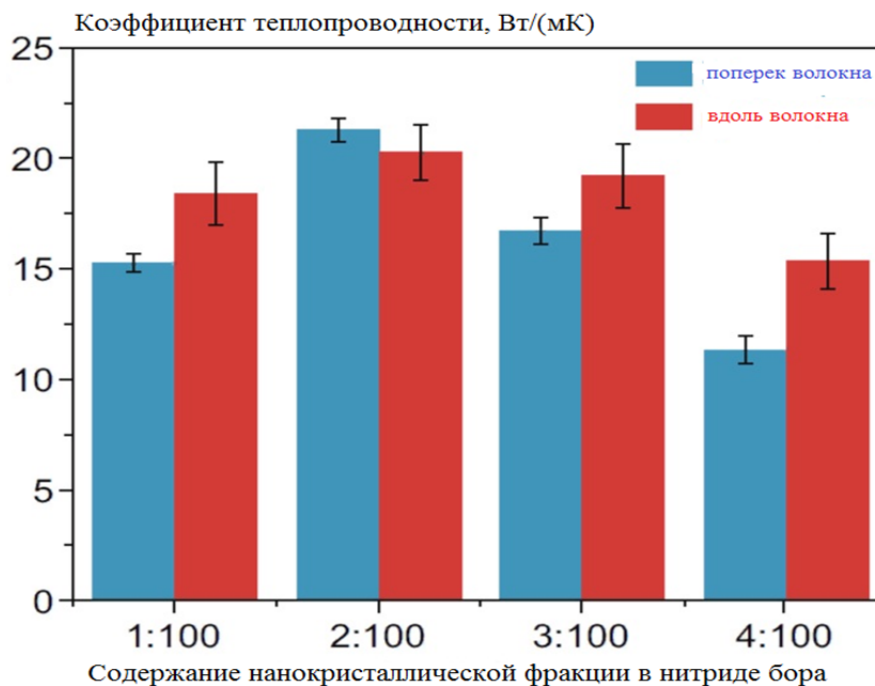


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности композитного материала от направления распространения тепла

Как показано на рис. 4, незначительная концентрация нанокристаллической фракции нитрида бора (1:100) не обеспечивает эффективный внутренний контакт между нитридом бора и полимером, в то время как чрезмерное количество нанокристаллических частиц нитрида бора (4:100) ухудшает теплопередачу между нитридом бора и полимером. Это объясняется меньшим коэффициентом теплопроводности нитрида бора по сравнению с полимером, хотя они содержат большое количество структурных единиц, улучшающих процесс их межфазного взаимодействия с полимерной матрицей [16].

На рис. 5 показано, что без каких-либо модификаций композит на основе нитрида бора демонстрирует коэффициент теплопроводности поперек и вдоль волокон полимера всего 10,4 и 13,2 Вт/(м К) соответственно.

Учитывая, что оксид графена имеет большое количество ОН-цепочек для взаимодействия с полимерной матрицей и лишь небольшое насыщение решетки (менее 2 %) оксидом бора [10], он также был использован для модификации композитного материала оксидом графена. У такого материала коэффициент теплопроводности в зависимости от направления поперек или вдоль волокон полимера составил 12,8 и 16,7 Вт/(м К) соответственно.

Благодаря своим характеристикам, включая хорошие теплопроводящие свойства, достаточную механическую прочность, способность к изгибу, отличную электрическую изоляцию и стабильность формы, композитный материал на основе полимер/графена имеет перспективы в качестве материала для охлаждения устройств с высокой плотностью энергопотребления.

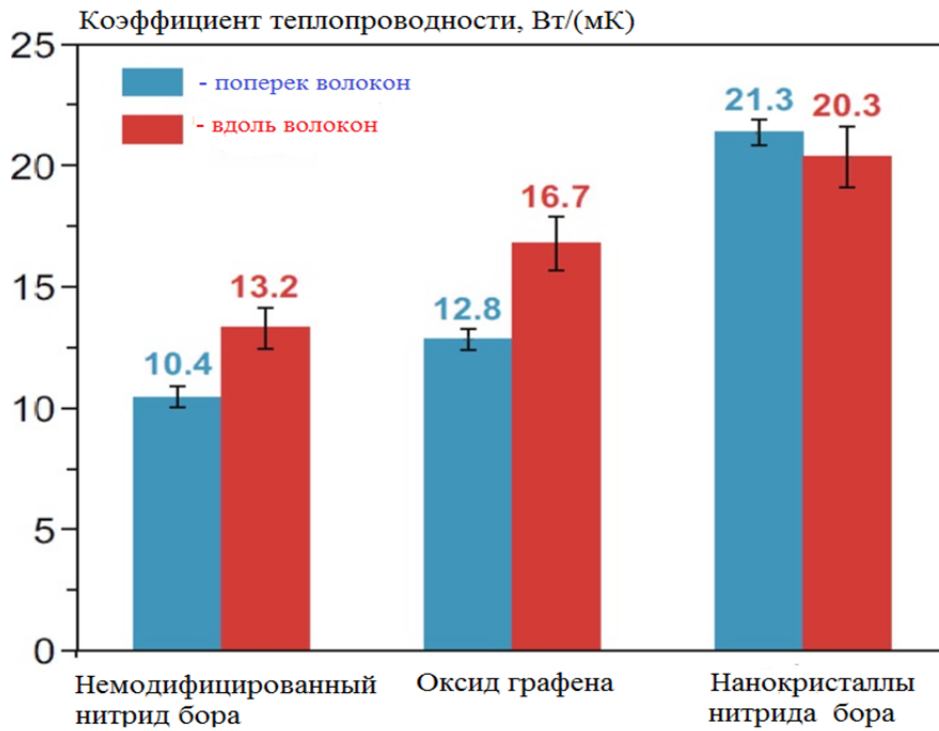


Рис. 5. Коэффициент теплопроводности композитного материала в зависимости от модификаций нитрида бора

Таким образом, чтобы оценить эффективность охлаждения такого материала в реальных условиях эксплуатации РУП, коммерчески широко используемая термопаста и образец композитного материала на основе полимер/графена такой же площадью  $3 \times 3 \text{ см}^2$  и толщиной 80 мкм были отдельно помещены между процессором тепловой мощности 54 Вт (рис. 6) и алюминиевым радиатором.

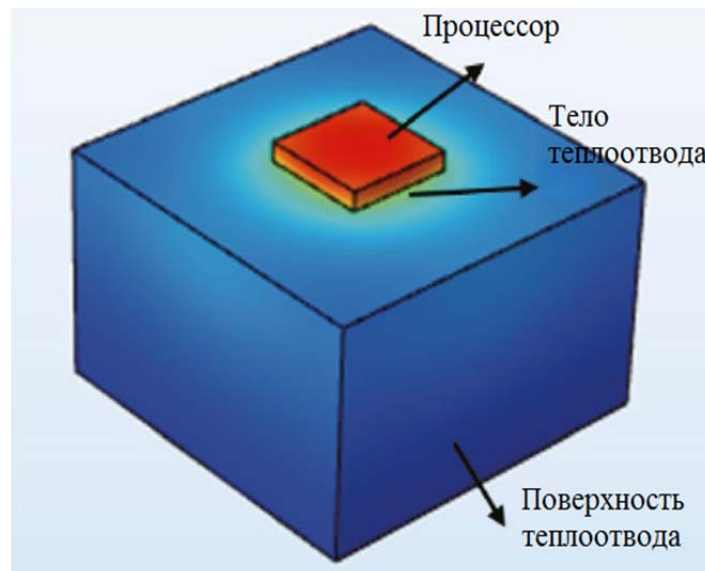


Рис. 6. Схема принудительного охлаждения процессора

На рис. 7 представлена динамика изменения температуры центрального процессора в зависимости от времени работы с контактными материалами (термопаста, композитная пленка на основе полимер/графена) и без них, работающего в режиме максимальной мощности. По сравнению со случаем работы с без контактными материалами

установившаяся температура процессора при использовании композитной пленки может значительно снизиться на 60 °С, что больше, чем при использовании термопасты (30 °С), подтверждая значительно более эффективную охлаждающую способность исследуемого материала.

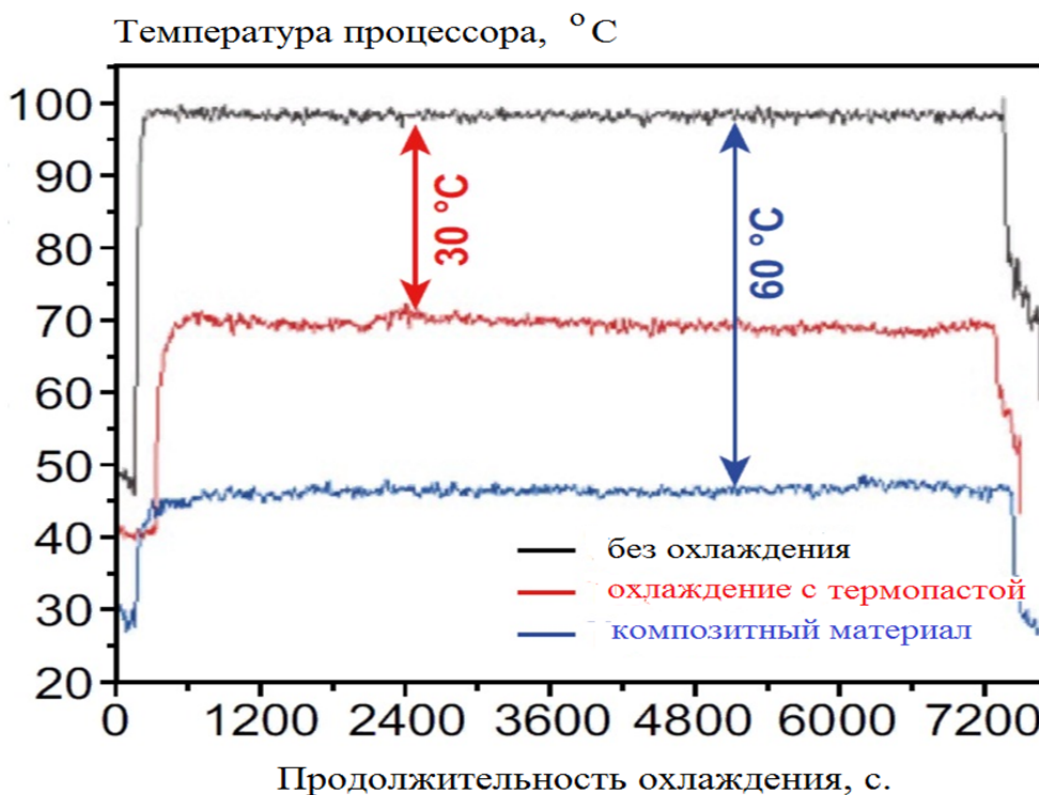


Рис. 7. Температура на корпусе процессора

### Заключение

Сверхвысокая теплопроводность и превосходная электронная изоляция делают полученный гибкий композит на основе полимер/графена наиболее перспективным средством рассеивания тепла для мощных электронных устройств, входящих в состав РУП следующего поколения. Эта технологическая идея самомодифицирующегося наноинтерфейса обеспечивает инновационную стратегию улучшения межфазных взаимодействий и может быть распространена на изготовление других органико-неорганических гибридных и композитных материалов, которые нелегко изготовить с помощью традиционных стратегий модификации поверхности на основе органических молекул.

### Список источников

1. СП 160.1325800.2014. Здания и комплексы многофункциональные. Правила проектирования. М.: Минстрой, 2014. 21 с.
2. Горбань Ю.И. Пожарные роботы и ствольная техника в пожарной автоматике и пожарной охране. М.: Пожнаука, 2013. 351 с.
3. Emerging flexible thermally conductive films: mechanism, fabrication, application / С.Р. Feng [et al.] // Nano-Micro Lett. 2022. № 14. P. 127.
4. High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion / Q. Cai [et al.] // Sci. Adv. 2019.



5. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability / J. Chen [et al.] // ACS Nano 2019. № 13 (1). P. 337–345.
6. Highly thermoconductive, thermostable and super-flexible film by engineering 1D rigid rod-like aramid nanofiber/2D boron nitride nanosheets / K. Wu [et al.] // Adv. Mater. 2020. № 32 (8).
7. Effects of chemical bonding on heat transport across sinter faces / M.D. Losego [et al.] // Nat. Mater. 2012. № 11. P. 502–506.
8. Control of a dual-cross-linked boron nitride framework and the optimized design of the thermal conductive network for its thermoresponsive polymeric composites / F. Jiang [et al.] // Chem. Mater. 2019. № 31. P. 7686–7695.
9. Challenges and solutions in surface engineering and assembly of boron nitride nanosheets / Z. Liu [et al.] // Mater. Today. 2021. № 44. P. 194–210.
10. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity / Y. Yao [et al.] // Small. 2018. № 14 (13). e1704044.
11. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics // J. Comput. Phys. 1995. № 117. P. 1–19.
12. An ab-initio CFF93 all-atom force-field for polycarbonates / H. Sun [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1994. № 116 (7). P. 2978–2987.
13. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation / Z. Lin [et al.] // Compos. Sci. Technol. 2014. № 90. P. 123–128.
14. Directional xylitol crystal propagation in oriented micro-channels of boron nitride aerogel for isotropic heat conduction / M.A. Kashfipour [et al.] // Compos. Sci. Technol. 2019. № 182.
15. Highly thermally conductive graphene-based thermal interface materials with a bilayer structure for central processing unit cooling / Z.G. Wang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. № 13 (21). P. 25325–25333.
16. Qian X., Zhou J., Chen G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials // Nat. Mater. 2021. № 20. P. 1188–1202.

**Информация о статье:** статья поступила в редакцию: 26.02.2024; принята к публикации: 01.03.2024

*Информация об авторах:*

**Кузьмин Анатолий Алексеевич**, доцент кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат педагогических наук, доцент, e-mail: kaa47@mail.ru, SPIN-код: 3604-7853

**Пермяков Алексей Александрович**, начальник кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат педагогических наук, доцент, e-mail: ftoorb@igps.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2081-6934>, SPIN-код: 5444-3350

**Романов Николай Николаевич**, доцент кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат технических наук, доцент, e-mail: nik57nik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8254-9424>, SPIN-код: 4828-4313