

БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Научная статья

УДК 622.276; DOI: 10.61260/2304-0130-2025-1-28-38

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТЕКСТИЛЯ НА ОСНОВЕ Р-Н СЕГМЕНТАРНОГО КОАКСИАЛЬНОГО АЭРОГЕЛЯ ДЛЯ БОЕВОЙ ОДЕЖДЫ ПОЖАРНОГО

✉ Кузьмина Татьяна Анатольевна;

Лобова Софья Федоровна;

Маэр Олег Михайлович.

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

✉ kuzmina@igps.ru

Аннотация. Показаны возможности использования термоэлектрического текстиля в боевой одежде пожарного, в том числе и для электропитания автономной системы раннего предупреждения. Описан процесс коаксиального мокрого формования волокна в сердцевинно-оболочечном сегменте р-п перехода на основе метода непрерывного попеременного коаксиального мокрого штопора, в эксперименте были использованы волокна полипарафенилентерефталамида с сердцевидно-оболочечном сегментом р-п перехода. Исследованы электрические свойства термоэлектрических волокон, а также зависимости напряжение-деформация н-сегментных, р-сегментных и р-п сегментированных термоэлектрических волокон, температурная зависимость коэффициента Зеебека. Установлено, что термоэлектрические волокна р-типа и н-типа с одинаковым количеством отдельных волокон генерировало почти одинаковое выходное напряжение, значение указывало на перспективу возможности формирования батареи волокон. Сделан вывод о возможности использования термоэлектрических тканей на основе термоэлектрических арамидных нановолокон для изготовления боевой одежды пожарных и тем самым обеспечения автономным питанием датчиков пожарной сигнализации.

Ключевые слова: боевая одежда пожарных, коаксиальное мокрое прядение, термоэлектрическое волокно, сегментированные волокна, термоэлектрический текстиль

Для цитирования: Кузьмина Т.А., Лобова С.Ф. Использование термоэлектрического текстиля на основе р-п сегментарного коаксиального аэрогеля для боевой одежды пожарного // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2025. № 1. С. 28–38. DOI: 10.61260/2304-0130-2025-1-28-38.

Введение

Боевая одежда должна быть эффективным защитным барьером между пожарными и опасными факторами пожара (ОФП), а также играть жизненно важную роль в минимизации ожогов кожи пожарного от высоких температур, продуктов горения или теплового излучения пламени и обеспечении безопасности личного состава во время тушения пожара или проведения аварийно-восстановительных работ [1]. Арамидное волокно, которое является наиболее эффективным материалом для боевой одежды, может подвергаться термическому разложению, когда температура продуктов горения превышает 500 °C, что приводит к выходу ее из строя и не обеспечивает тепловую защиту пожарного [2]. Поэтому представляется актуальным выбор эффективных стратегий по защите пожарных от теплового воздействия при проведении пожарно-спасательных работ, в частности, в условиях чрезвычайно высокой температуры и пламени.

В настоящее время эффективные стратегии защиты пожарных в первую очередь классифицируются как активные и пассивные стратегии противопожарной защиты [3, 4]. В целом пассивная защита пожарных направлена на улучшение показателей тепловой защиты боевой одежды за счет увеличения слоев и толщины, что, в свою очередь, приводит к увеличению веса боевой одежды, затрудняет теплоотвод через нее и ухудшает показатели влагопроницаемости. Также активная стратегия защиты пожарного предусматривает, например, наличие специального датчика, который может быть встроен в боевую одежду и позволяет контролировать температуру на ее поверхности в случае пожара. Такая локальная система позволяет обеспечить раннее предупреждение пожарных о возможности термического разложения материала боевой одежды [4]. Таким образом, пожарные могут отойти на безопасное расстояние и предупредить возможное повреждение боевой одежды, тем самым обеспечив свою безопасность. Данная активная концепция боевой одежды пожарного была впервые описана в работе [5] и привлекла повышенный интерес исследователей в области обеспечения безопасности пожарных.

В настоящее время специалисты преимущественно исследуют датчики на основе изменений резистентности, которые в большинстве своем основаны на применении оксидных графенов и других полупроводниковых материалов. Первое решение позволяет обеспечить одноразовое раннее обнаружение критического воздействия ОФП на боевую одежду даже в условиях повышенной влажности [6]. Материалы на основе полупроводников позволяют использовать аналогичную, но обратимую зависимость сопротивления от воздействия высокотемпературных продуктов горения ($>500^{\circ}\text{C}$) или теплового излучения ($>1,5 \text{ кВт}/\text{м}^2$) для срабатывания предупреждения критического воздействия ОФП на пожарного. Существующие датчики пожарной сигнализации резистивного типа требуют наличия внешних источников электрического питания, которые не всегда удовлетворяют потребностям службы на достаточно длительный срок [7]. Между тем проблемы возникают не только при их интеграции в боевую одежду, но также увеличивается сложность системы пожарной сигнализации, что провоцирует нестабильность ее работы, особенно в условиях пожара. Решением проблемы стало бы создание носимого температурного датчика без внешнего источника питания.

Использование термоэлектрического текстиля (ТЭТ) имеет многообещающие перспективы в решении вышеупомянутой задачи на пути к производству носимых температурных датчиков с автономным питанием на основе их миниатюризации [8]. По сравнению с термисторами датчики на основе ТЭТ могут напрямую преобразовывать тепло пожара в электрическую энергию и, соответственно, инициировать систему пожарной сигнализации и срабатывание сигнала тревоги без внешнего источника питания [9]. Однако самая сложная задача связана с разработкой технологии формирования чередующихся р-п переходов при изготовлении ТЭТ. При этом важно сохранить такие свойства ТЭТ, как динамическая податливость поверхности, воздухопроницаемость, возможность стирки, гибкость.

До сих пор последовательности чередующихся р-п переходов на сегментных волокнах ТЭТ изготавливаются методом нанесения покрытия, погружением или напылением на обычных волокнах с чередованием таких слоев. Однако наблюдается нестабильность защитного слоя и, как следствие, возможное его истирание при длительном механическом трении и деформации, вызванные боевой работой пожарного [4]. В отличие от вышеупомянутого подхода, коаксиальное мокрое прядение является эффективным способом формирования последовательности чередующихся р-п переходов. Волокна со структурой защитной оболочки обеспечивают требуемые механические и технические характеристики ТЭТ. Подобная структура ТЭТ предполагает формирование последовательно соединенных р-п переходов вдоль волокон посредством плетения, что оптимизирует ее термоэлектрические характеристики [10].

Таким образом, существует задача практической реализации эффективной стратегии защиты пожарных с помощью технологии изготовления датчиков пожарной сигнализации с автономным питанием на основе коаксиальных аэрогелевых волокон с сегментами p-n переходов.

Методы исследования

Авторы работы [5] использовали для эксперимента отдельные волокна полипарафенилентерефталамида, выполненные с использованием технологии коаксиального мокрого формования на сердцевидно-оболочечном сегменте p-n перехода длиной более 1 200 мм, а также фрагменты ТЭТ размерами не менее 50×50 мм, сформированные на той же основе.

При изготовлении такого материала использовался метод депротонирования. Для пропитки арамидных волокон были подготовлены прядильные добавки в виде специального раствора: 1,5 г гидрооксида калия и столько же порошка арамидных волокон добавляли в сосуд с 3 мл дистиллированной воды и 80 мл диметилсульфоксида с последующим перемешиванием в течение недели в магнитном поле. После этого получается вязкая темно-красная суспензия с концентрацией 18 мг/мл. Таким образом было получено 0,2 г монтмориллонита, который постепенно добавляли в 1 мл диметилсульфоксида, и полученную суспензию механически перемешивали при 1 000 об/мин в течение получаса для получения однородной дисперсии. Наконец, результирующую дисперсию (1 мл) смешивали с приготовленной суспензией (25 мл), получая таким образом прядильные добавки для мокрого прядения [5].

Подготовка к формированию p-n переходов предполагает постепенное добавление 1 г порошка Ti_3AlC_2 в тефлоновую емкость с 20 мл гидрооксида калия и 1,6 г LiF и перемешивание в постоянном магнитном поле в течение 36 ч при комнатной температуре. После этого полученный продукт повторно промывали дистиллированной водой и обрабатывали ультразвуком в течение трех часов. Далее продукт добавляли в водный раствор серницина (0,02 г/мл) и механически перемешивали в течение получаса, добиваясь образования однородной дисперсии в виде прядильной массы из n-сегментарных термоэлектрических волокон.

Дисперсия одностенных углеродных нанотрубок (чистота >50 %, диаметр <2 нм и средняя длина 5–30 мкмм) в массовом соотношении 1:1 для получения прядильных присадок типа p-type spinning dopes в качестве других основных материалов была получена окислением в смеси серной и азотной кислоты, что должно было улучшить проводимость и диспергируемость присадки.

Для получения прядильных добавок типа 0,1 г порошка Ti_3AlC_2 добавляли в смесь серной и азотной кислоты (3:1 по объему) и непрерывно перемешивали в течение 48 ч. Затем обработанный кислотой продукт многократно промывали деионизированной водой путем центрифугирования при 8 000 об/мин для получения гомогенной суспензии (50 мг/мл). Полученную суспензию смешивали со слоистыми латеральными структурами на основе максенов типа $Ti_3C_2T_x$ в массовом соотношении 1:1 по мере отжима присадка для мокрого прядения термоэлектрических (ТЭ) волокон p-сегмента ТЭТ [7, 11].

Процесс коаксиального мокрого формования волокна с сердцевинно-оболочечным сегментом p-n перехода предполагает использование метода непрерывного попеременного коаксиального мокрого штопора. Этот метод предусматривает использование специальной коаксиальной иглы, которая состоит из внешней иглы (15 г, внутренний диаметр: 1,4 мм) и внутренней иглы (22 г, внутренний диаметр: 0,4 мм) (рис. 1).

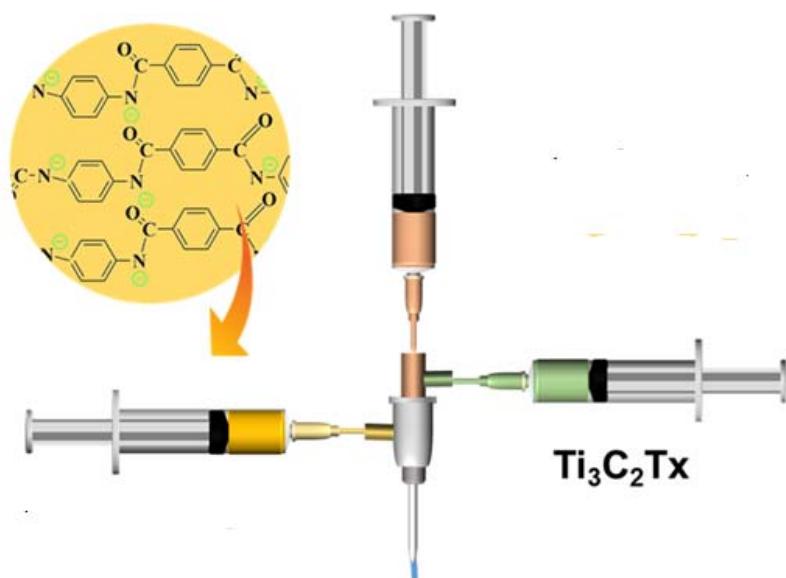


Рис. 1. Схема процесса коаксиального мокрого прядения

Формовочные материалы вводились во внешнюю иглу. Прядильные добавки поочередно подкачивались во внутренние иглы с помощью отдельных шприц-насосов. Порошки для формования оболочки и сердцевины были экструдированы в водно-коагуляционную ванну с 2 % раствором хлорида аммония при скоростях 300 и 150 мкл/мин соответственно. Постоянный коэффициент растяжения при коаксиальном прядении поддерживался приблизительно равным 1,1. Затем сформированные волокна были замочены в 50 % водном растворе трет-бутилового спирта до удаления части воды. Далее волокна накручивались на намоточную катушку и охлаждались для формирования р-п переходов на сердцевинно-оболочечных сегментах волокна (рис. 2).

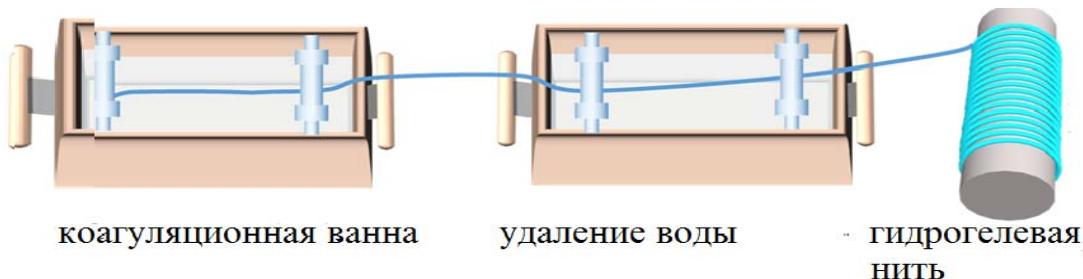


Рис. 2. Процесс обработки волокон типа сердцевина-оболочка

Расстояние между сформированными на термоэлектрическом волокне р-п переходами составило 1,2 см, а соединение между ними осуществлялось серебряными нанопровониками из серебряной нанопроволоки (Ag NWs, чистота > 99,5 %, диаметр 50 нм и средняя длина 100 мкмм). Средняя длина электрического соединения между двумя соседними волокнами ТЭТ составляла 2 мм.

Электрические свойства ТЭ волокон оценивались с помощью четырехзондового измерителя удельного сопротивления. Механические свойства были исследованы на испытательной машине Instron 3365 при скорости загрузки на растяжение 5 мм в минуту. Была проведена оценка поведения волокон при термическом разложении с помощью термогравиметрического анализатора STA 6000 со скоростью сканирования 10 °С в минуту [12]. Одновременно изучались электропроводящие характеристики ТЭ волокон с помощью системы определения коэффициента Зеебека и удельного сопротивления. Милливольтметр Dongguan Daxian был применен для записи генерируемого сигнала выходного напряжения от ТЭ волокон с сегментированными р-п переходами.

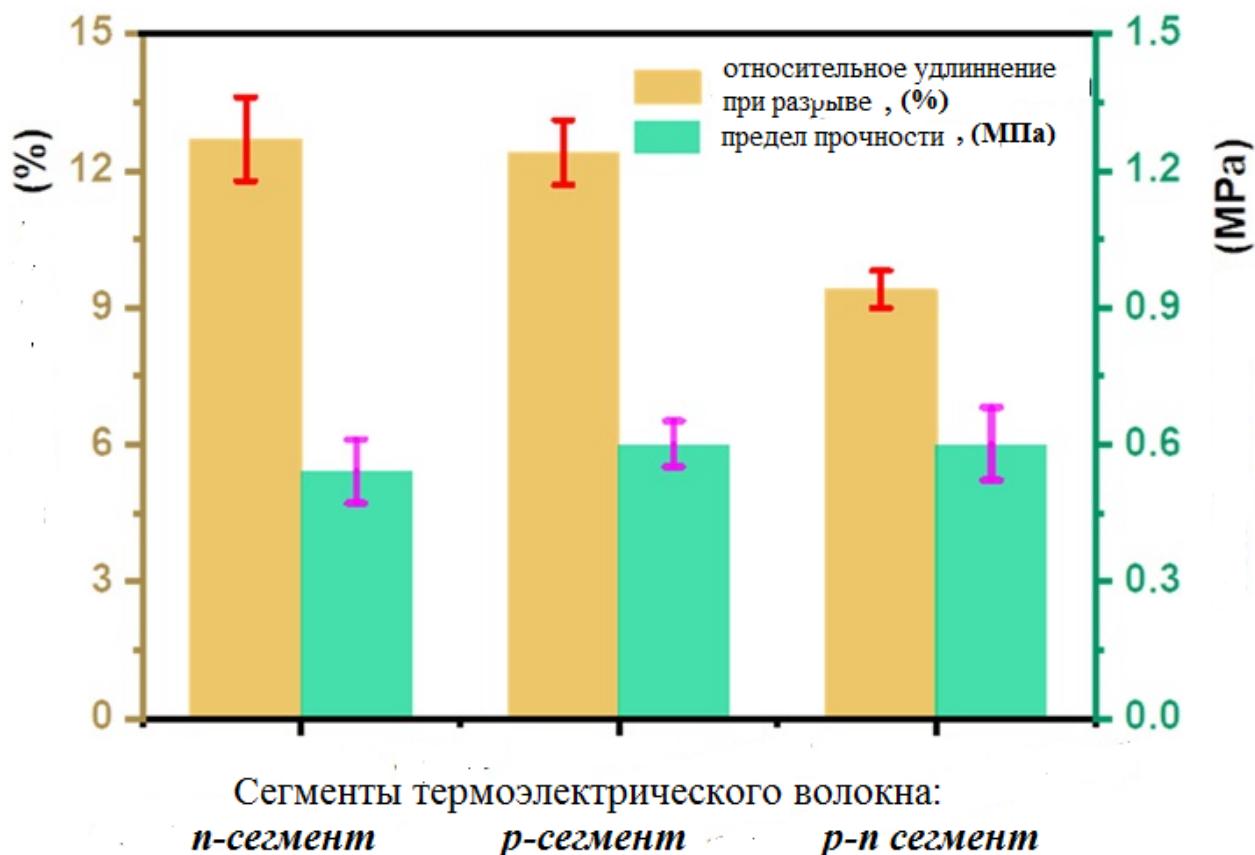
Результаты исследования и их обсуждение

Исходя из возможности практического применения, огнестойкость является важным показателем для ТЭТ на основе ТЭ волокон с сегментированными р-п переходами в качестве материала для изготовления боевой одежды пожарных.

Исследователями [9] испытание на вертикальное горение было проведено в процессе визуальной оценки огнестойкости ТЭТ с ТЭ волокнами, сегментированными р-п переходами. Сегмент ТЭ волокна без монтмориллонита немедленно загорался, как только он вступал в контакт с открытым пламенем, и прогорал в течение трех секунд.

Напротив, сегментированное ТЭ волокно не воспламенялось и сохраняло свою форму после непосредственного контакта с открытым пламенем в течение пяти секунд, подтверждая, что монтмориллонит повышает огнестойкость р-п сегментированных ТЭ волокон.

Механические характеристики ТЭТ являются важным параметром, определяющим возможность размещения температурных датчиков на боевой одежде. На рис. 3 показаны графические зависимости растягивающего напряжения-деформации р-сегмента, п-сегмента и чередующиеся р-п для сегментированных ТЭ волокон [9].



Сегменты термоэлектрического волокна:
n-сегмент *p-сегмент* *p-n сегмент*

Рис. 3. Механические свойства сегментированных ТЭ волокон

На рис. 4 представлены результаты измерения соответственно р- и п-сегментов ТЭ волокна.

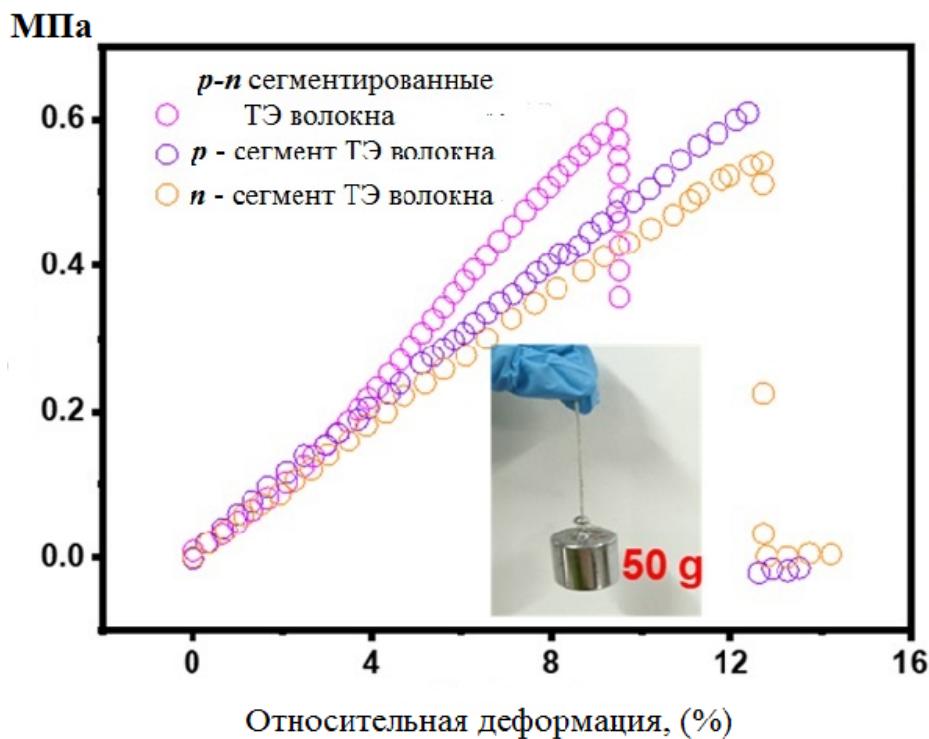


Рис. 4. Зависимости напряжения–деформации n-сегментных, p-сегментных и p-n сегментированных ТЭ волокон

Полученные результаты измерений позволили сделать вывод, что p-сегменты и n-сегменты ТЭ волокон допускают максимальное удлинение 12,4 % и 12,7 % при значениях растягивающего напряжения 0,54 и 0,6 МПа соответственно. Напротив, p-n сегментированное ТЭ волокно показало аналогичную прочность на растяжение 0,56 МПа и относительное удлинение при разрыве 9,4 %.

Кроме того, характеристики (электрическое сопротивление, диаметр, предел прочности при растяжении, пористость, вязкость, гибкость) p-n сегментированных ТЭ волокон были дополнительно исследованы на возможность их использования для изготовления боевой одежды пожарных посредством сравнения с описанным в работах [2, 5, 7, 9, 13] аэрогелевым волокном (рис. 5).

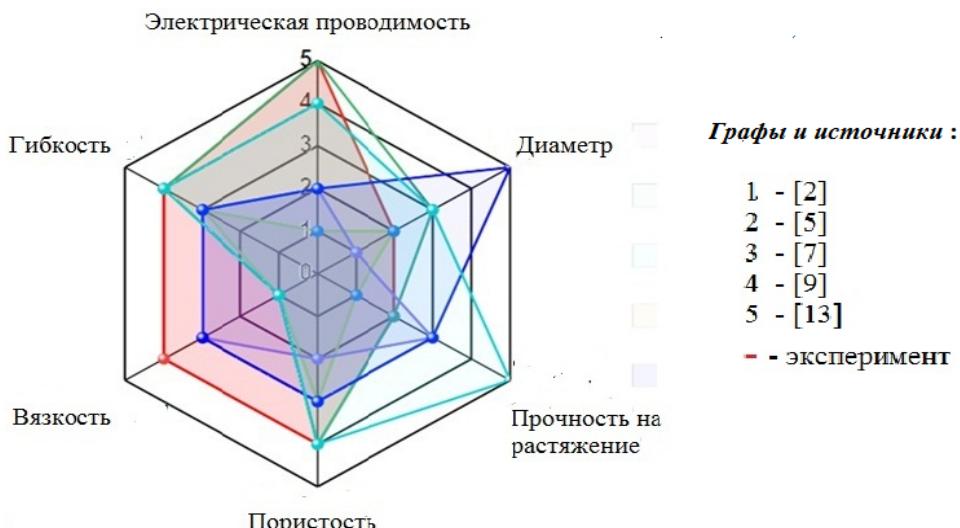


Рис. 5. Сравнительная диаграмма основных характеристик p-n сегментированного ТЭ и аэрогелевого волокна

Как показано на рис. 6, величина коэффициента Зеебека была отрицательной в диапазоне 200–350 °C, а это значит, что электроны являются основными носителями электрического заряда.

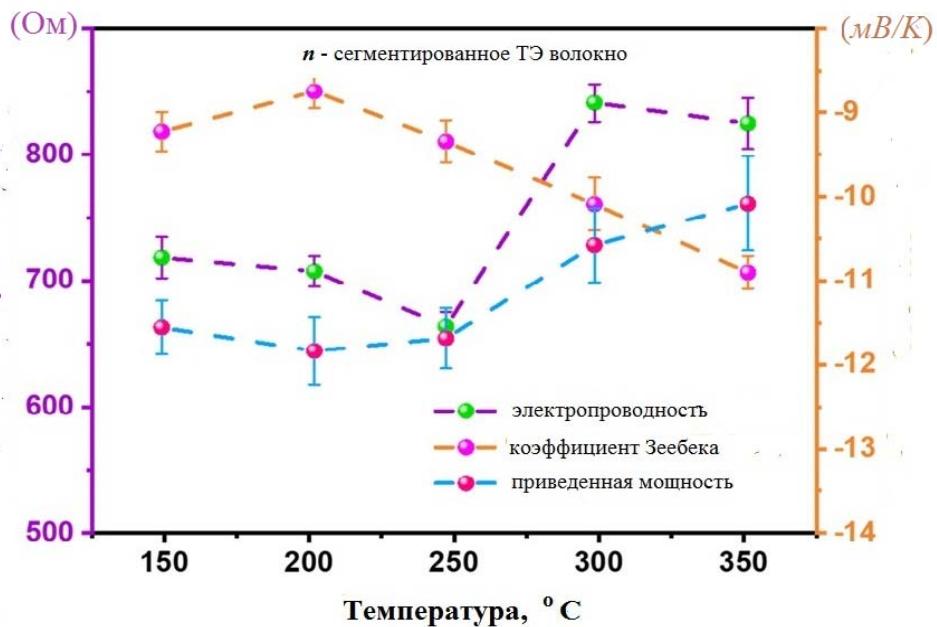


Рис. 6. Электрические характеристики n-сегментированного ТЭ волокна

Величина коэффициента Зеебека в n-сегменте ТЭ волокна по мере прогрева сначала уменьшалась, затем постепенно увеличивалась, а электропроводность показывала противоположную тенденцию, демонстрирующую типичное металлоподобное поведение.

С добавлением обработанных кислотой частиц углеродной нанотрубки в суспензию в температурном диапазоне 150–350 °C знак коэффициента Зеебека изменился на положительный. Это подтверждает наличие p-типа носителей в сердцевине p-сегментированного ТЭ волокна (рис. 7).

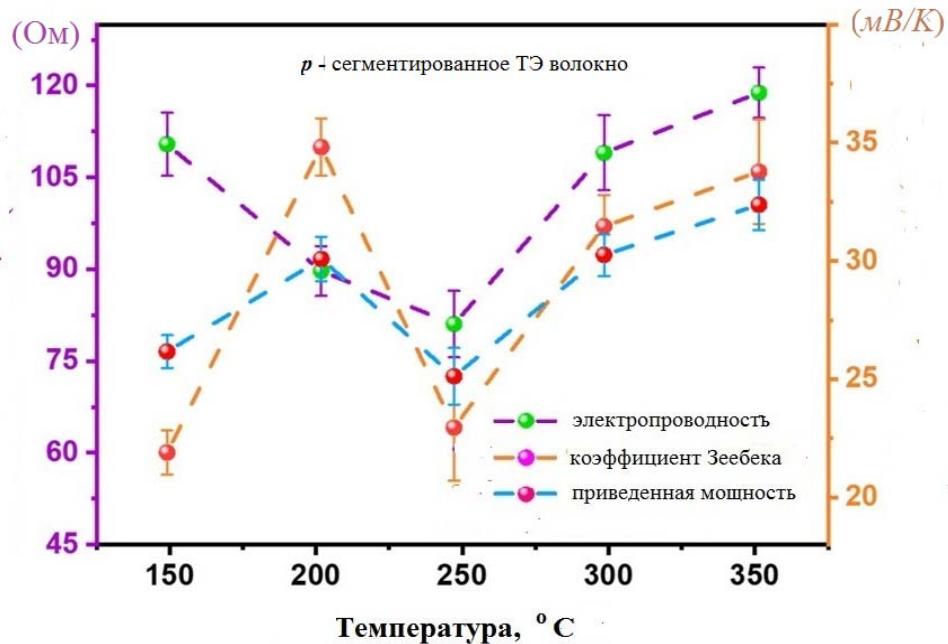


Рис. 7. Электрические характеристики p-сегментированного ТЭ волокна

Температурная зависимость приведенной мощности р-сегментированного ТЭ волокна в диапазоне 200–250 °С практически повторяет температурную зависимость коэффициента Зеебека: сначала уменьшается, а затем увеличивается.

Электрическое сопротивление цепи из двух пар сегментов р-п сегментированного ТЭ при температуре 20 °С составило 23,76 Ом.

Как показано на рис. 8, количество волокон влияет на выходное напряжение, снимаемое с ТЭ волокон р-типа и ТЭ волокон п-типа в актуальном для боевой одежды диапазоне температур 50–400 °С.

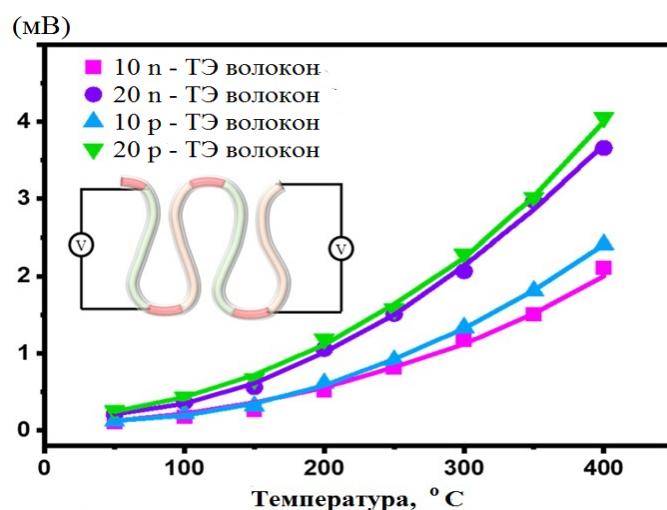


Рис. 8. Выходное напряжение различного количества волокон типа р или п при различной температуре

Результаты эксперимента показали, что выходное напряжение росло приблизительно линейно с ростом температуры, а выходное напряжение р-типа ТЭ волокон (состоящих из 20 отдельных волокон) было почти вдвое больше, чем у такого же ТЭ волокна, содержащего 10 отдельных волокон. В частности, выходное напряжение волокон р-типа, содержащих 10 отдельных волокон, составляло 2,31 мВ, а у ТЭ волокна типа р, состоящего из 20 отдельных волокон, составляло 4,17 мВ при той же температуре 400 °С. Между тем ТЭ волокно р-типа и ТЭ волокно п-типа с одинаковым количеством отдельных волокон генерировало почти одинаковое выходное напряжение, значение которого указывало на перспективу возможности формирования батареи сегментированных ТЭ волокон р-п.

На рис. 9 изображены результаты измерений выходного напряжения на ТЭ волокнах с разным числом р-п сегментов при различных температурах.

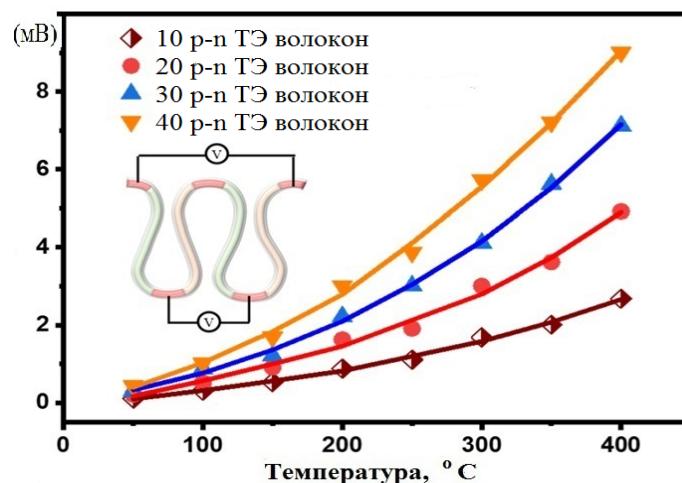


Рис. 9. Напряжения разомкнутой цепи р-п сегментированных ТЭ волокон при различной температуре

Для р-п сегментированных ТЭ волокон, длина которых возросла с 10 до 40 пар р-п, наблюдалось увеличение выходного напряжения с 2,68 мВ до 9,01 мВ при температуре 400 °C, что характерно для традиционных термоэлектрических материалов [10].

Процесс исследования повторяемости и стабильности выработки электроэнергии предполагал проведение пяти циклов чередования нагрева (400 °C) и охлаждения (20 °C) ТЭ с 20 парами р-п сегментов (рис. 10).

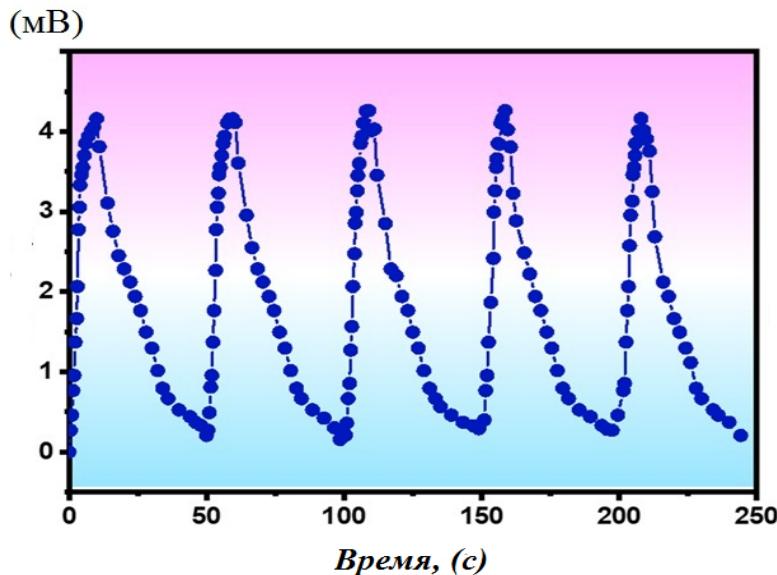


Рис. 10. Выходное напряжение на 20 парах р-п сегментированных ТЭ волокон в течение 5 циклов: нагрев 400 °C, охлаждение 20 °C

Было обнаружено, что наибольшее выходное напряжение на ТЭ волокнах с 20 парами р-п сегментов наблюдалось при температуре 400 °C и оставалось неизменным на уровне около 4,25 мВ в течение пяти циклов нагрева и охлаждения.

Учитывая, что в ходе боевой работы пожарного его одежда неизбежно изгибается при ношении, сопротивление изменения р-п сегментов ТЭ волокон $(R-R_0)/R_0$ (R_0 и R – сопротивление перед и после изгиба, соответственно), а выходное напряжение исследовалось при различных углах изгиба от 0 до 180° при температуре 20 °C (рис. 11).

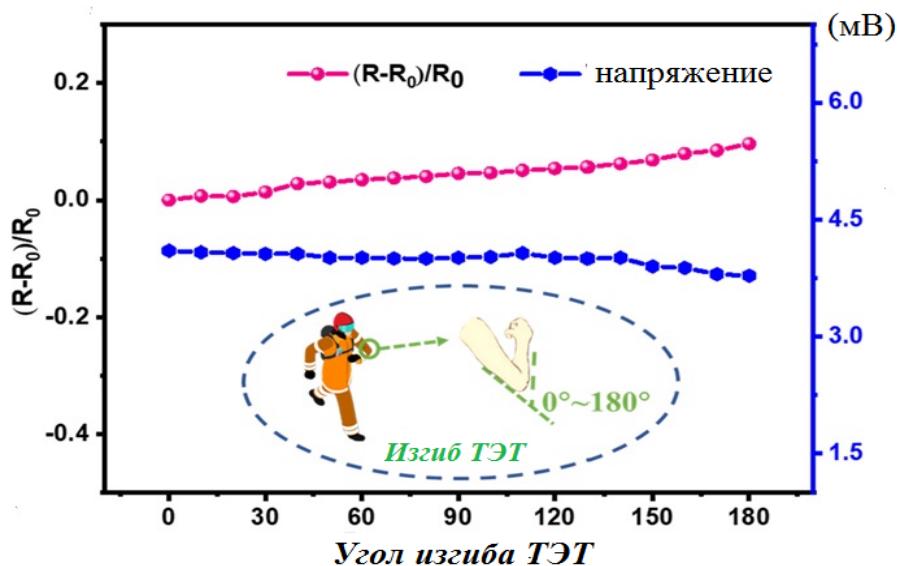


Рис. 11. Изменение сопротивления и выходного напряжения под разными углами изгиба для ТЭТ

Результаты измерений дают основание полагать, что диапазон изменения величины сопротивления составлял менее 9,6 %, а максимальный уровень потерь выходного напряжения на р-п сегментах ТЭ волокон составил 7,8 %.

Для дальнейшего изучения долговечности сегмента р-п ТЭ волокон были измерены изменения относительного сопротивления $(R-R_0)/R_0$ и выходного напряжения $(V-V_0)/V_0$ (V_0 и V – выходное напряжение до и после изгиба, соответственно) после 200 циклов, изгиб на 150° (рис. 12).

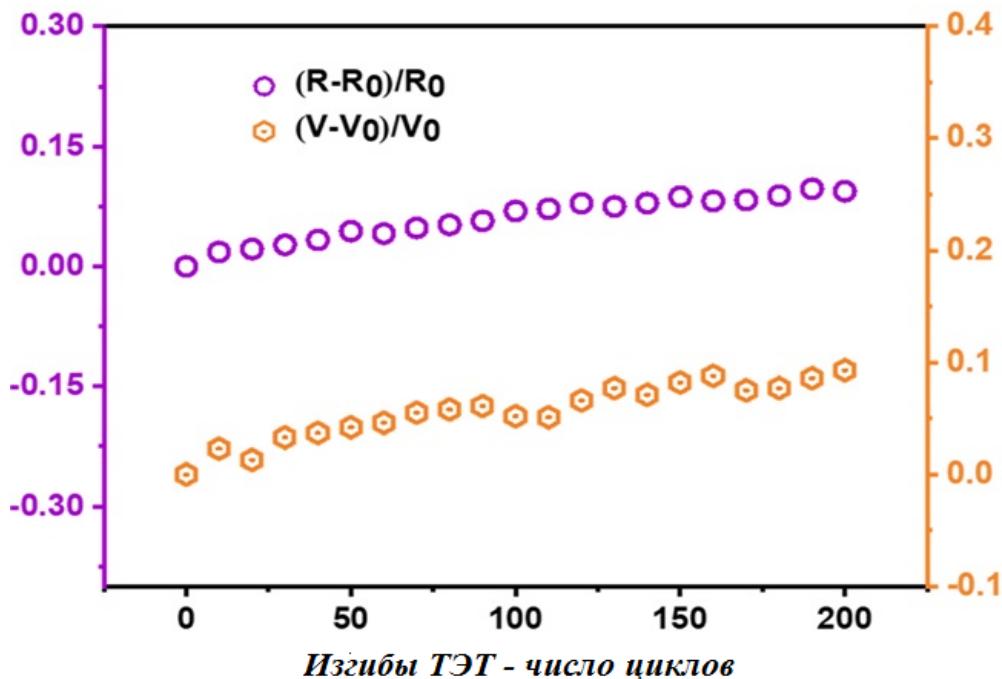


Рис. 12. Влияние циклов изгиба на величины сопротивления и напряжения при угле изгиба 150° ТЭ волокон с 20 парами р-п сегментов

Результаты измерений показали, что максимальные изменения напряжения и сопротивления составили 9,7 % и 9,3 % после 200-кратного сгибания-разгибания ТЭТ соответственно.

Заключение

Возможность использования ТЭТ на основе ТЭ арамидных нановолокон для изготовления боевой одежды пожарных и тем самым обеспечения автономным питанием датчиков пожарной сигнализации нашла свое подтверждение в ходе проведенных экспериментов [5, 9].

Анализ механических свойств р-п сегментированных термоэлектрических волокон позволяет предположить, что характеристики проводимости (5 класс), вязкость (4 класс) и гибкость (4 класс) делают практически возможным размещение термических датчиков резистивного типа на боевой одежде пожарного.

Механизм выработки электрической энергии на р-п сегментированных ТЭ волокнах основан на разнице температур различных сегментов.

Количество волокон в ТЭТ влияет на выходное напряжение, снимаемое с ТЭ волокон р-типа и ТЭ волокон п-типа в диапазоне температур 50–400 °C, актуальном для боевой работы пожарных.

Можно предположить, что стабильность сопротивления и выходного напряжения на р-п сегментах ТЭ арамидных нановолокон при изгибе ТЭТ были в основном обусловлены сформированной защитной оболочкой.

Список источников

1. Основные требования и рекомендации к боевой одежде пожарного. URL: <https://protivpozhara.com/oborudovanie/ekipirovka /boevaja-odezhda-pozharnogo> (дата обращения: 26.11.2024).
2. Оценка качества боевой одежды пожарного и рекомендации по ее совершенствованию / М.В. Киселева // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, научноемкие технологии и материалы. № 1. 2022. С. 185–188.
3. Будькина Т.А., Будькина К.Ю. Превентивная противопожарная защита // Современные инновации в науке и технике: сб. науч. трудов VII конф. с междунар. участием. Курск, 2017. С. 47–50.
4. Токаревский П.А. Боевая одежда пожарного с интегрированной интеллектуальной защитной системой // Техносферная безопасность в XXI веке: сб. трудов IX Всерос. науч.-практ. конф. Иркутск, 2019. С. 280–285.
5. An ultralight self-powered fire alarm e-textile based on conductive aerogel fiber with repeatable temperature monitoring performance used in firefighting clothing / H.L. He [et al.] // ACS Nano. Vol. 16. № 2. P. 2953–2967. DOI: 10.1021/acsnano.1c10144.
6. Влияние температурных условий синтеза оксида графена на зависимость проводимости от влажности после термического восстановления / Т.Е. Тимофеева [и др.] // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 834–840.
7. Hierarchically designed super-elastic metafabric for thermal-wetcomfortable and antibacterial epidermal electrode / J.C. Dong [et al.] // Adv. Funct. Mater. 2022. № 32 (48).
8. Высокотехнологичная одежда, вырабатывающая электрический ток / А.А. Лифанов [и др.] // Надежность и качество: труды Междунар. симпозиума. Пенза, 2020. Т. 2. С. 91–93.
9. Stretchable thermoelectric generators with enhanced output by infrared reflection for wearable application / B. Wu [et al.] // Chem. Eng. 2023. № 453 (4). P. 139749. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139749.
10. Ильин С.Ю., Лучинин В.В. Гибридная волоконная наноэнергетика (е-нанотекстиль) для автономного обеспечения жизнедеятельности человека // Биотехносфера. 2016. № 3-4 (45-46). С. 49–72.
11. Переключение проводимости в латеральных каналах на основе максенов $Ti_3C_2T_x$ / Н.В. Якунина [и др.] // Изв. вузов. Электроника. 2023. Т. 28. № 1. С. 88–95. DOI: 10.24151/1561-5405-2023-28-1-88-95.
12. Газдиев А.М., Кузьмин А.А., Пермяков А.А. Повышение огнестойкости волокнистых теплоизоляционных материалов применением аэрогелей // Проблемы управления рисками в техносфере. 2022. № 2. (62) С. 144–153.
13. Bjrn P. J. Building integrated photovoltaics: a concise description of the current state of the art and possible research pathways // Energies. 2016. Vol. 9. № 21. P. 1–31.

Информация о статье: статья поступила в редакцию: 02.02.2025; принята к публикации: 03.03.2025

Информация об авторах:

Кузьмина Татьяна Анатольевна, доцент кафедры надзорной деятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат педагогических наук, доцент, e-mail: kuzmina@igps.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3573-785X>, SPIN-код: 2511-0787

Лобова Софья Федоровна, старший научный сотрудник исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), e-mail: sophyf@mail.ru, SPIN-код: 5123-5511

Маэр Олег Михайлович, доцент кафедры надзорной деятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат экономических наук, e-mail: oleg.maer.84@mail.ru, SPIN-код: 6979-7289