

УДК 614.84

Литвиненко І.В.,
Вишгородське районне управління Державної
служби з надзвичайних ситуацій України у Київській області

Слагін Г. І.,
кандидат хімічних наук

Кришталь Д.О.,
кандидат наук з державного управління

Архипенко В.О.
кандидат педагогічних наук

Алексєєва О.С.
кандидат технічних наук

Черкаський інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля
Університету цивільного захисту України
[DOI: 10.24412/2520-6990-2024-4197-41-45](https://doi.org/10.24412/2520-6990-2024-4197-41-45)

НЕБЕЗПЕКА ВИНИКНЕННЯ ПОЖЕЖ, СПРИЧИНЕНИХ САМОЗАЙМАННЯМ ПОРОЛОНІВ, ПРОСОЧЕНИХ ЖИРАМИ

Lytvinenko Iliia,
The chief inspector of the Vyshgorod district administration of the State emergency services of Ukraine,
Kyiv region

Yelagin Georgiy,
candidate of chemical sciences

Krystal Dmytro,
candidate of science in public administration

Volodymyr Arkhipenko,
candidate of pedagogical sciences

Alekseeva Olena
candidate of technical sciences

Cherkassy Institute of Fire Safety named after the Heroes of Chernobyl National University of Civil Defense of
Ukraine

FIRE HAZARD CAUSED BY SELF-IGNITION OF FOAM RUBBERS, IMPREGNATED WITH FATS

Анотація.

Однією з причин виникнення пожежі досить часто є самозаймання. У випадку просочення горючих речовинах з розвинутою поверхнею, до яких відноситься пінополіуретан, рідинами з молекулами, що містять подвійні зв'язки, самонагрівання з наступним самозайманням виникає при досить низьких температурах. Найбільш сприятливими умовами для виникнення самонагрівання є підвищення температури при зберіганні без нагляду шматків поролону, просочених такими рідинами. В даній роботі показано, що за фізико-хімічним механізмом, самозаймання тут відноситься до теплового. Досліджено фактори, які сприяють виникненню самонагрівання в цих випадках. Визначено важливі для початку самонагрівання показники типових марок пінополіуретанів та найбільш поширених в Україні оліф та лаків. Показано залежність температури початку самонагрівання від вмісту подвійних зв'язків у речовині, яка просочує поролон. Розроблено рекомендації, які включають заходи з усунення умов для самозаймання, спричиненого самонагріванням поролону, просоченого сполуками з подвійними зв'язками.

Abstract.

One of reasons of origin of fire often enough is spontaneous combustion. In case of impregnation combustibles with the developed surface, foam rubbers behaves to that, by liquids with molecules, that contain double copulas, self-ignition with next spontaneous combustion arises up at subzero enough temperatures. The most favorable terms for the origin of self-ignition are increases of temperature at storage without the supervision of the pieces of foam rubber, saturated with such liquids. It is shown in this work, which after the physical-chemical mechanism of spontaneous combustion here behaves to thermal. Factors that assist the origin of self-ignition in these cases are investigational. The important for the beginning of self-ignition indexes of typical brands of foam rubbers are certain and most widespread in Ukraine of drying oil and varnishes. Dependence of temperature of beginning of self-ignition is shown on content of double connections in a substance, which impregnates with foam rubber. Recommendations, that include measures on the removal of terms for spontaneous combustion and fire caused, are worked out.

Ключові слова: самонагрівання, самозаймання, пінополіуретан (поролон), подвійні зв'язки.

Keywords: self-ignition, spontaneous combustion, foam rubber, doubles copulas.

Вступ. Поролони – спінені поліуретани – одні із найбільш поширених полімерних матеріалів [1, 2]. Їх використовують для виготовлення великої кількості виробів, у тому числі побутових. В багатьох випадках ці вироби застосовуються не тільки за прямим призначенням, а і в якості губки, наприклад, для нанесення на різні поверхні лаків чи оліф. Але розвинена поверхня пінополіуретану, незначна його теплопровідність і горючість, у випадку просочення сполуками з **подвійними зв'язками**, створюють умови для виникнення систем, небезпечних у пожежному відношенні.

В даній роботі показано, що пожежа тут починається з самонагрівання і самозаймання, причому за фізико-хімічним механізмом – до самозаймання теплового. Досліджено фактори, які сприяють виникненню самонагрівання в цих випадках. Визначено важливі для початку самонагрівання показники типових марок пінополіуретанів та найбільш поширених в Україні оліф та лаків. Показано залежність температури початку самонагрівання від вмісту подвійних зв'язків у речовині, яка просочує поролон. Розроблено рекомендації, які включають заходи з усунення умов для самозаймання і пожежі, що виникає при самонагріванні поролону, просоченого сполуками з подвійними зв'язками.

Мета дослідження. Завдання даної роботи полягало у доведенні саме теплового, у цьому випадку, фізико-хімічного механізму самозаймання і визначенні умов, які ведуть до самонагрівання, а також у розробленні рекомендацій з організації заходів, які б дозволили уникнути створення умов для самозаймання і пожежі, спричиненої таким самонагріванням, як на стадії виробництва поролону, так і на стадії його використання.

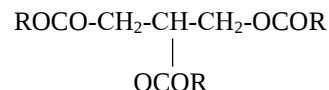
Аналіз останніх досліджень. Самонагрівання починається при певній температурі. Відбувається це у випадку, коли в таких процесах кількість тепла, що виділяється, перевищує кількість тепла, яка відводиться. У початковій фазі самонагрівання надлишкове тепло в системі, точніше надлишкова енергія, може з'явитися з різних причин [3]. Залежно від цієї причини розрізняють мікробіологічне, хімічне та теплове samozagorannya.

Мікробіологічним називається samozagorannya в результаті самонагрівання, яке виникло в результаті життєдіяльності мікроорганізмів. Мікроорганізми завжди присутні в оточуючому середовищі. Потрапивши у вологий полісахаридний матеріал, вони живляться цим матеріалом і розмножуються. Цей процес супроводжується розігрівом до температур в 60-70°C, що прискорює реакції окиснення субстрату і відщеплення молекул води з обугленням субстрату. Утворене активоване вугілля містить порожнини і здатне до більш активного окиснення і до адсорбції. Обидва процеси проходять з виділенням енергії і приводять до samozagorannya.

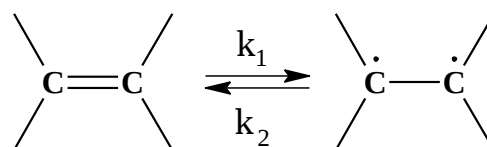
Самонагрівання, яке виникло під дією взаємодії речовин між собою (хімічної взаємодії) вважається **хімічним** samozagorannya. За великим рахунком, взаємодія з киснем повітря – теж хімічна реакція. Але прийнято вважати, що самозаймання при

взаємодії матеріалу з повітрям відноситься до теплового самозаймання, а самозаймання при взаємодії між собою всіх інших типів речовин – до самозаймання хімічного.

До теплового відносять samozagorannya, викликане самонагріванням, що виникло в результаті **зовнішнього** нагріву речовини (матеріалу, суміші), яка контактує з повітрям, до температури, більшої за температуру самонагрівання. Найбільш схильні до нього рослинні масла та тваринні жири. За хімічним складом і ті і другі відносяться до естерів гліцерину і жирних кислот.



У більшості випадків залишок органічної кислоти містить **подвійні зв'язки**, які здатні до окиснення, або до полімеризації. Обидві реакції проходять з виділенням тепла. Але, перед тим як утворити нові зв'язки (з киснем або з іншим атомом карбону) треба розірвати один зі старих подвійних зв'язків. Для цього потрібна енергія активації. Ця енергія майже вдвічі менша, ніж та, що виділяється при утворенні зв'язків одинарних. Але вона існує. Тому реакції полімеризації й окиснення починаються з потрапляння в систему якоїсь невеличкої порції енергії, яка розриває один або декілька подвійних зв'язків, утворюючи вільні радикали.



Надзвичайно активні вільні радикали за час у 10^{-5} - 10^{-7} частки секунди утворюють нові зв'язки: карбон-оксидні або карбон-карбонові. І це відбувається з виділенням значної кількості енергії. А далі вже наступні подвійні зв'язки розриваються за рахунок енергії, що виділяється при утворенні нових карбон-оксидних, або карбон-карбонових зв'язків. Невелике значення енергії розриву подвійних зв'язків (енергії активації реакції) є причиною початку цих реакцій при відносно низьких температурах, тобто при відносно невеликому значенні температури самонагрівання. Здатність масла або жиру до самонагрівання тим більша, чим більше в молекулі подвійних зв'язків. Кількість у матеріалі ненасичених зв'язків оцінюють визначенням йодного числа. Йодне число – це кількість грамів йоду, яку 100 г жиру або масла поглинає у певних умовах. Чим більше йодне число, тим більше суміш схильна до samozagorannya.

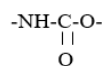
Крім кількості подвійних зв'язків, важливе значення має поверхня контакту матеріалу з повітрям. Велика поверхня забезпечує велику кількість центрів реакції одночасно. А, отже, і велику кількість тепла, що виділяється, і прискорення нагрівання до температури займання.

З цим показником пов'язана і пористість матеріалу і його теплопровідність. Як правило, горючі речовини мають теплопровідність меншу, ніж ма-

теріали негорючі, або важкогорючі. Чим більша пористість, тим більша поверхня контакту з киснем; а чим менша теплопровідність, тим гірше тепло відводиться у зовнішнє середовище.

При просоченні поролонів (пінополіуретанів) жирами або маслами виникає система з матеріалом, який має подвійні зв'язки і розподілений на розвиненій поверхні пористого горючого матеріалу з низькою теплопровідністю. Тобто виникає система, здатна до теплового samozагорання.

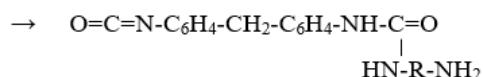
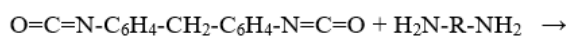
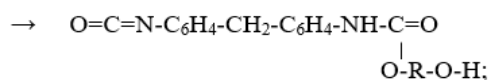
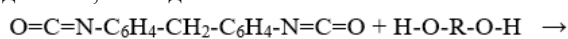
Поліуретани - це лінійні або просторово-зшиті полімери, які в основному ланцюзі містять уретанові групи:



Більшу частину жорстких пінополіуретанів, які в побуті називають поролонами, отримують з толуїлендіізоціанатів [1, 2]



у найпростішому випадку взаємодією їх з діоломи, або з діамінами:



На практиці використовують полііоли та поліаміни.

В теперішній час випускають еластичні пінополіуретани різних марок, які відрізняються об'ємною масою і розміром комірок. В Україні поширені: ППУ-Е-25-1,8; ППУ-Е-25-3,2; ППУ-Е-25-0,8; ППУ-Е-40-0,8; ППУ-Е-40-1,2; ППУ-Е-45-0,8; ППУ-Е-50-1,0; ППУ-Е-60-0,4. Перша цифра в цих позначеннях вказує об'ємну масу в кг/м³, друга – середній розмір комірки в мм.

Ще більше, ніж поролони, в промисловості і побуті використовуються масла, жири, лаки та оліфи. Рослинні і тваринні масла та жири представляють собою суміші гліцеридів насичених та ненасичених кислот. При цьому, натуральні оліфи, тобто рідкі рослинні масла, переважно містять моногліцериди. Якість оліф, в першу чергу, визначається вмістом подвійних карбон-карбонових зв'язків у кислотній частині гліцериду. Чим більше подвійних зв'язків містять молекули оліфи, тим вона якісніша: тим швидше при використанні вона отверджується і тим міцніше покриття створює. Натуральна оліфа ніяких штучно введених розчинників, чи інших мономерних або полімерних домішок містити не повинна.

На жаль, в сучасних умовах «натуральна оліфа», виготовлена окремими фірмами по ТУ підприємств, містить дешеві сторонні розчинники та полімери. Це збільшує термін отвердження, знижує міцність покриття і викликає появу у повітрі приміщень парів легколетючого розчинника. Більш чесні фірми такі суміші випускають під назвою оліфа «оксоль». У пожежному відношенні оксоль

небезпечніша, ніж якісна натуральна оліфа, так як, крім схильності до самонагрівання, ще й містить легколетючі розчинники, які мають температуру спалаху, нижчу за 61⁰С а то і за 28⁰С, тобто відносяться до легкоспалахуючих або, навіть, до особливо небезпечних сполук.

Лаки – це розчини полімерів у відносно летючих органічних розчинниках. Лак створює покриття не отвердженням, а висушуванням, залишаючи полімерну плівку після випаровування розчинника. Сполуки з подвійними зв'язками там в принципі не потрібні.

Однак, до деяких лаків, з метою покращення якості покриття, ненасичені сполуки, в основному ті ж гліцериди ненасичених кислот, в невеликих кількостях додають. У пожежному відношенні лак небезпечніший ніж оліфа, так як містить значні кількості легколетючих і легкоспалахуючих органічних розчинників.

Таким чином, представлені сьогодні на ринку України натуральні оліфи і оліфи «оксоль» обов'язково містять сполуки з подвійними зв'язками. Що стосується лаків, то в їх складі теж можуть бути присутніми такі сполуки.

При дослідженні пожеж, спричинених тепловим самонагріванням твердих горючих речовин з розвиненою поверхнею, просочених рослинними, тваринними і синтетичними маслами та жирами, і при проектуванні виробництв із застосуванням таких матеріалів, треба мати оцінку здатності подібних систем до самонагрівання і самозаймання. Між тим, для великої кількості оліф та лакофарбних матеріалів, представлених сьогодні на ринку України і виготовлених по ТУ підприємств, пожежонебезпечність не оцінюється навіть приблизно. Необхідність оперативної оцінки ризику виникнення та швидкого розвитку горіння при застосуванні таких матеріалів обумовлюють актуальність проведення досліджень, спрямованих на визначення їх пожежонебезпечності та здатності до самозаймання.

Теплове самоспалахування, як показав ще Я.Г.Вант-Гофф [4], починається з порушення теплової рівноваги між системою, в якій проходить реакція, і середовищем, яке цю систему оточує. Пізніше цю ідею було поєднано з теорією ланцюгових реакцій і, в результаті, розроблено кінетичну теорію самоспалахування, яка отримала назву «теорія теплового вибуху». Згідно з цією теорією, кількість теплоти, яка виділяється в процесі, при збільшенні в системі температури зростає за законом експоненти; а кількість теплоти, що знімається середовищем, яке оточує систему, при збільшенні температури змінюється за законом прямої пропорційності різниці між температурою системи і температурою зовнішнього середовища.

Дослідження, що проводилися в останні роки, більшою частиною стосувалися процесів самонагрівання зерна або іншої рослинної сировини [5-7]. А ці процеси проходять за мікробіологічним механізмом. Їх моделювання розроблено достатньо детально [8].

При моделювання теплового самозаймання поролонів, просочених жирами [9-11], як і в інших

подобних випадках, виділяють три стадії. Перша з них - виникнення ланцюга - відбувається без зміни маси системи і з поглинанням енергії з оточуючого середовища. На другій стадії енергія в системі починає виділятися, а маса її збільшуватися за рахунок поглинання ззовні кисню. На третій стадії йде інтенсивне виділення системою і енергії (теплоти) і маси (за рахунок утворення летючих продуктів згорання – оксидів карбону та парів води). Модель балансу енергії кожної стадії розроблено досить детально [9-11]. При цьому показано залежність кінетики кожної з цих стадій від певних показників поролону та рідини, яка його просочує.

В даній роботі розрахунковим і експериментальним шляхом визначено саме ті показники типових зразків поролону і типових зразків оліф та лаків, від яких залежить схильність систем до самонагрівання і самозаймання.

Висновки. В твердих горючих речовинах з розвиненою поверхнею, до яких відноситься пінополіуретан, у випадку просочення їх рідинами, в молекулах яких присутні подвійні зв'язки, при певному збігу обставин спостерігається самонагрівання з наступним самозайманням. Найбільш сприятливими умовами для виникнення самонагрівання є підвищення температури при зберіганні без нагляду шматків поролону, просочених такими рідинами. І чим більший вміст подвійних зв'язків має просочувальна рідина, тим при нижчій температурі починається самонагрівання просоченого нею поролону. В досліджених зразках пінополіуретану і в досліджених зразках оліф групи, здатні до взаємодії між собою, практично відсутні. Практично відсутні і мікроорганізми, здатні викликати мікробіологічне самозаймання. До того ж, мікробіологічне самонагрівання не розвивається за години, для його реалізації потрібно принаймні декілька діб. Отже, єдиним можливим фізико-хімічним механізмом виникнення тут самонагрівання може бути тільки тепловий. Таким чином, можна вважати, що основним, і скоріше за все єдиним, фізико-хімічним механізмом самозаймання систем, які складаються з пінополіуретану, просоченого рідинами з подвійними зв'язками, є самозаймання теплове.

З метою зниження небезпеки виникнення пожеж за рахунок теплового самонагрівання систем з пінополіуретану, просоченого сполуками з подвійними зв'язками, пропонуються наступні рекомендації.

1. Під час виробництва і транспортування пінополіуретанів виключити можливість потрапляння на них оліф, фарб та лаків.

2. При виробництві пінополіуретанів впроваджувати хімічну модифікацію, яка підвищить їх стійкість до самозаймання.

3. Здійснювати введення до складу пінополіуретанів антипіренів.

4. В сертифікатах та паспортах на виробах з пінополіуретанів вказувати правила дотримання пожежної безпеки при їх використанні, особливо за непрямим призначенням.

5. Впроваджувати вогневий захист пінополіуретанів шляхом покриття плівками із вогнетривкого матеріалу, поверхневого просочування вогнегасними сполуками та покриття поверхні негорючими емалями, лаками та фарбами.

6. На етикетках виробів горючих рідин (оліф, фарб та лаків) вказувати правила пожежної безпеки при їх використанні, особливо за непрямим призначенням.

7. Не допускати на одній виробничій ділянці одночасну роботу з пінополіуретанами та нітроцелюлозними, масляними або алкідними лакофарбними матеріалами

8. При використанні пінополіуретанів в якості губки, просоченої оліфами, фарбами та маслами, влаштувати для відходів окремі металеві ящики, встановлені поза виробничими приміщеннями.

9. Виключити можливість початку теплового самонагрівання систем з пінополіуретану, просоченого оліфами, фарбами та маслами, шляхом дотримання температурних меж, які б не перевищували температуру самонагрівання даної системи.

Список літератури:

1. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. Пер. з англ. М., «Химия», 1968., 231 с.

2. Словіковська І. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Переклад з польської. Видавництво Варшавської політехніки. Варшава, 1999.

3. Єлагін Г.І., Тищенко О.М., Алексєєв А.Г., Нуянзін В.М., Майборода А.О. Теорія виникнення, розвитку, горіння та вибуху. Припинення горіння. Черкаси: ЧПБ, 2020. – 490 с.

4. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике // М.: ОНТИ – 1936. - 627 с.

5. Кріса І.А., Єременко С.А., Ольшанський В.П. Про наближене обчислення параметрів пластового осередку і часу досягнення пожежебезпечного режиму саморозігрівання рослинної сировини / Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки – 2004, № 2 (10), С. 17-19.

6. Откідач Д.М., Цапко Ю.В., Ляшенко С.А., Омелюта В.П. Аспекти безпечних умов зберігання зерна / Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки – 2005, № 2 (12), С. 60-63.

7. Откідач Д.М. Забезпечення вибухобезпечних умов зберігання зерна / Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки – 2006, № 1 (13), С. 77-82.

8. Кріса І.А., Єременко С.А., Ольшанський В.П. Моделювання та наближене обчислення параметрів пластового осередку і часу досягнення пожежебезпечного режиму саморозігрівання рослинної сировини / Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки – 2004, № 2 (10), С. 17-19.

9. Єлагін Г.І., Литвиненко І.В., Алексєєв А.Г. Моделювання теплового самозаймання порожнистих горючих матеріалів, просочених сполуками з подвійними зв'язками. Повідомлення 1. Інтегральна модель балансу енергії при виникненні

ланцюга. Науковий вісник УкрНДІПБ, № 1 (21), 2010 р., стор. 140 – 145.

10. Литвиненко І.В., Алексєєв А.Г. Єлагін Г.І., Моделювання теплового самозаймання порожнистих горючих матеріалів, просочених сполуками з подвійними зв'язками. Повідомлення II. – Науковий вісник УкрНДІПБ, № 1 (23), 2011 р., стор. 167 – 171.

11. Алексєєв А.Г., Єлагін Г.І., Литвиненко І.В. Моделювання теплового самозаймання порожнистих горючих матеріалів, просочених сполуками з подвійними зв'язками Повідомлення 3. Інтегральна модель балансу енергії при розвитку ланцюга. Науковий вісник УкрНДІПБ, № 1 (27), 2013 р., стор. 161 – 166.

12. Єлагін Г.І., Литвиненко І.В., Щербина В.С., Тарасов С.С. Модифікована методика визначення йодного числа рослинних масел та жирів. Науковий вісник УкрНДІПБ, № 2, (20), 2009, С. 204-207.

13. Єлагін Г.І., Дядченко О.І., Алексєєв А.Г. Лабораторний практикум з дисципліни «Основи теорії розвитку і припинення горіння». Навчальне видання. Черкаси, АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2010 р., 76 с.

14. Єлагін Г.І., Литвиненко І.В. Пристрій для визначення температури теплового самонагрівання речовин і матеріалів. Патент України № 36113; опубл. 10.10.08, Бюл. № 19.