

- [Текст] / И. А. Хлусов, В. Ф. Пичугин, М. А. Рябцева. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. – 149 с.
2. Breme, J. Titanium and titanium alloys. Biomaterials of preference [Текст] / J. Breme // In the Proceeding of the Sixth World Conference on Titanium. – Paris, 1988. – P. 57–67.
 3. Петровская, Т. С. Силикофосфатные стекла как компонент биоактивных покрытий [Текст] / Т. С. Петровская // Стекло и керамика. – 2002. – № 12. – С. 34–37.
 4. Шмелева, И. Н. Плазменное нанесение биоактивных покрытий на медицинские имплантаты и эндопротезы [Текст] / И. Н. Шмелева, Н. Ю. Михайленко, И. К. Батрак // Стекло и керамика. – 1997. – № 1. – С. 25–27.
 5. Grellner, F. Gradient coatings – a new use in the manufacture of implants [Текст] / F. Grellner, S. Ahne, S. Gottschling, P. Grcil // Ceram. Forum Int. – 1997. – Vol. 74(9). – С. 540–542.
 6. Свентская, Н. В. Силикофосфатные биокомпозиционные материалы с регулируемой поровой структурой для костно-пластической хирургии [Текст]: автореф. дис. на соиск. науч. степ. канд. техн. наук: 05.17.11 / Н. В. Свентская; РХТУ им. Менделеева Д. И. – М., 2011. – 159 с.
 7. Bruyere, O. Effects of strontium ranelate on spinal osteoarthritis progression [Текст] / O. Bruyere, D. Delferriere, C. Roux // Ann. Rheum. Dis. – 2008. – Vol 67. – P. 335–339.
 8. Saiz, E. In vitro behavior of silicate glass coating on Ti6Al4V [Текст] / E. Saiz, M. Goldman, J. M. Gomez-Vega [и др.] // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – P. 3749–3756.
 9. Verne, E. Correlation between microstructure and properties of biocomposite coating / E. Verne, E. Bona, E. Angelini and other // Eur. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 22, № 13. – P. 2315–2323.
 10. Саввова, О. В. Дослідження розчинності спечених кальційсиликофосфатних склокристалічних матеріалів [Текст] / О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, О. В. Бабіч // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ. – 2011. – № 5. – С. 146–150.
 11. Безбородов, М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол [Текст] / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 304 с.

Після вогнебіозахисту деревини постає необхідність просочувальних засобів утриматися в структурі протягом тривалого часу в умовах коливання температури і вологості. Розроблено математичну модель процесу вимивання антипіренів із модифікованої деревини після її оброблення, яка дозволяє зробити прогноз зміни концентрації захисних речовин та зробити раціональний вибір засобів для збільшення строку експлуатації обробленої деревини

Ключові слова: просочення, антипірени, антисептики, деревина, дифузія, гідрофобізатори, вимивання, експлуатаційна стійкість деревини

После огнебиозащиты древесины возникает необходимость пропиточных средств удержаться в структуре в течение длительного времени в условиях колебания температуры и влажности. Разработана математическая модель процесса вымывания антипиренов с модифицированной древесины после ее обработки, которая позволяет сделать прогноз изменения концентрации защитных веществ и сделать рациональный выбор средств для увеличения срока эксплуатации обработанной древесины

Ключевые слова: пропитка, антипирены, антисептики, древесина, диффузия, гидрофобизаторы, вымывание, эксплуатационная стойкость древесины

УДК 614.842

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТОЙКОСТИ МОДИ- ФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ К ВЫМЫВАНИЮ ЗАЩИТНЫХ СРЕДСТВ

Ю. В. Цапко

Кандидат технических наук,
старший научный сотрудник, докторант
Институт вяжущих веществ и материалов
им. В. Д. Глуховского
Киевский национальный университет
строительства и архитектуры МОН Украины
пр. Воздухофлотский, 31, г. Киев,
Украина, 03680
E-mail: Alekslion7777@bigmir.net

1. Введение

Эксплуатационная надежность и эффективность огнезащиты модифицированной древесины зависит,

главным образом, от качества и реакционной способности огнезащитного средства, а также от класса условий эксплуатации объекта, где применяются эти материалы. Со временем эта эффективность может

уменьшаться, в связи с происходящими процессами вымывания антипирена через поверхность пропитанной древесины, а потому раскрытие закономерностей массопереноса антипирена в модифицированной древесине является актуальным, как для науки, так и практики.

2. Литературный обзор

До недавнего времени для огнезащиты древесины и других целлюлозосодержащих материалов использовали небольшое количество препаратов: сульфат аммония, диаммонийфосфат, ортоборат натрия бура, карбонат аммония и борную кислоту [1]. Приведенные солевые антипирены водорастворимые, и чем лучше растворяется антипирен в воде, тем быстрее он будет вымываться из древесины, и тем меньше будет время эксплуатации защищенной древесины. Для уменьшения скорости массопереноса антипиренов в огнезащитной древесине используют различные способы, в частности, нанесение полимерной водорастворимой пленки антисептика «Гембар» (смеси ДСА) [2].

Процесс вымывания солевого антипирена из древесины, в период эксплуатации, представляется следующим образом. Молекулы воды из воздуха адсорбируются капиллярно-пористой структурой древесины с образованием плёнки растворителя для солевого антипирена. В порах происходит растворение солевого антипирена и за счёт различных факторов массопереноса он перемещается на поверхность древесины, где после испарения воды образуются кристаллы солевого антипирена и под действием гравитационных сил последний осыпается с поверхности древесины [3, 4]. Наличие полимерной плёнки антисептика на поверхности образца может способствовать как замедлению, так и ускорению процесса вымывания, в зависимости от свойств покрытия [5]. Этот процесс подобен процессу послойной отработки капиллярно-пористых материалов [6, 7].

3. Цель и задачи исследования

Рассмотреть общее положение массопереноса антипирена в древесине и на основании математического моделирования процесса вымывания в окружающую среду обосновать комплексную защиту древесины антисептиками, антиперенами и гидрофобизаторами.

4. Моделирование процесса вымывания защитных средств древесины и влияние поверхностной гидрофобизации на вынос антипирена

За разработанным расчетно-аналитическим методом, когда в процессе эксперимента измеряется относительная концентрация антипирена в окружающей среде, определена интенсивность массопереноса модификаторов с обработанной древесины, где в качестве антипирена использовалась смесь сульфатов и фосфатов аммония [4]. По полученным данным рассчитан коэффициент диффузии и массопереноса (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения массопереноса антипирена с модифицированной древесины

Древесина модифицированная	Коэффициент диффузии (D), м ² /с	Коэффициент массопереноса (β), м/с
антипиреном	2,9·10 ⁻⁵	44,6·10 ⁻³
антипиреном + антисептиком (2 %)	1,75·10 ⁻⁸	5·10 ⁻⁴
антипиреном + антисептиком + гидрофобизатором	1,5·10 ⁻¹¹	0,05·10 ⁻⁵

Полученные результаты показали, что применение полимерного антисептика в 3,3 раза, а дополнительно гидрофобизатора в 14 раз уменьшает процесс массопереноса антипирена, что в свою очередь уменьшает вымывание и должно повысить срок эксплуатации модифицированной древесины и расширить область ее применения.

Практический интерес при разработке новых и более эффективных веществ, представляют аналитические зависимости, позволяющие путем непосредственных вычислений прогнозировать глубину продвижения фронта фазовых превращений в защищенном материале, а также определить толщину растворенного слоя антипирена, вымываемого из образца.

Для построения математической модели процесса вымывания антипирена с модифицированной древесины с полимерной оболочкой антисептика введем условность: материалы оболочки и образца однородные и капиллярно-пористый материал образца пропитан солевым раствором антипирена равномерно (рис. 1) [8]. При таких допущениях задача симметрична относительно геометрической оси образца.

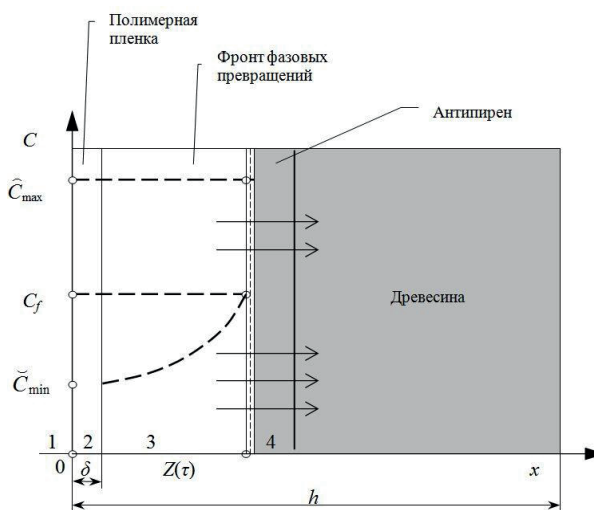


Рис. 1. Схема процесса вымывания антипирена из древесины, покрытой оболочкой антисептика: 1 – внешняя среда, $x < 0$; 2 – полимерная пленка, $0 \leq x \leq \delta$ (δ – толщина полимерной пленки, м); 3 – зона образца с растворенным веществом, $\delta < x \leq Z(t)$ (Z – координата фронта фазового превращения, м); 4 – материал образца с твердым веществом, $\delta \leq x \leq \delta + h$ (h – половина толщины образца, м)

Дифференциальное уравнение диффузии, описывающее процесс вымывания, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i} \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = 0, \tag{1}$$

где C_i - концентрация вещества в i -ой области, кг/м³;
 D_i - коэффициент диффузии вещества в i -ой области, м²/с;
 τ - время пребывания образца в среде после пропитки, с.

Для решения уравнения (1) сформулируем начальные и граничные условия.

В начальный момент времени содержание пропиточного вещества во внешней среде и на поверхности покрытия образца минимальное, а в материале образца – максимальное, фронт растворения отсутствует, а потому начальные и граничные условия можно записать следующим образом:

$$Z(0) = 0; C_i(x,0) = \bar{C}_{\min}, i = 1...3;$$

$$C(x,0) = \begin{cases} \bar{C}_{\min}, & x \leq \delta; \\ \bar{C}_{\max}, & x > \delta. \end{cases} \tag{2}$$

На границе полимерной пленки и внешней среды задается граничное условие третьего рода:

$$D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0} = \beta(C_2 - C_1) \Big|_{x=0}, \tag{3}$$

где β – коэффициент массообмена между поверхностью полимерной пленки и внешней средой, м/с.

Учитывая непрерывность полей концентрации и диффузионных потоков вещества на границе полимерной пленки и материала образца и на фронте растворения концентрации вещества и массовые потоки вещества совпадают (условия четвертого рода):

$$C_2(\delta, \tau) = C_3(\delta, \tau), C_3[Z(\tau), \tau] = C_4[Z(\tau), \tau] = C_f. \tag{4}$$

Аналитическое решение уравнения (1) с начальными и граничными условиями (2 – 4) возможно лишь в отдельных случаях [9, 10]. Отметим, что такое решение представляется в интегральном виде или бесконечными рядами, требует проведения большого объема вычислений. Для решения задачи (1 – 6) применены численные методы анализа по явной схеме. Вводим безразмерные переменные:

$$\bar{x} = \frac{x}{2h}; Fo_i = \frac{D_i \tau}{\bar{x}^2}; \bar{Z} = \frac{Z}{2h}; \bar{C} = \frac{C}{C_{\max}}, \tag{5}$$

где Fo – диффузионное число Фурье.

Расчетная сетка представлена узлами по пространству $i = 0...100$, полученные путем условного разделения образца сечениями с шагом $\Delta \bar{x}$ и на временные слои n с шагом ΔFo при условии $\beta = \Delta Fo / \Delta \bar{x}^2 = 1/6$, что обеспечивает устойчивость явной схемы при расчете по шаблону:

$$\bar{C}_i^{n+1} = \frac{1}{6} (\bar{C}_{i+1}^n + 4\bar{C}_i^n + \bar{C}_{i-1}^n). \tag{6}$$

В результате исходное уравнение (1) превращается в систему алгебраических уравнений и сетевые значения безразмерных зависимых переменных стали

функциями сетевых значений чисел Фурье ($F = \frac{\Delta Fo}{\Delta \bar{x}^2}$),

а на границе полимерной пленки и внешней среды –

Нусельта ($N = \frac{D_2}{\beta \cdot \Delta \bar{x}}$).

5. Апробация результатов исследований

Проведены исследования по определению вымывания антипиренов из древесины покрытых оболочкой антисептика и гидрофобизатора. Исходное содержимое антипирена на поверхности оболочки антисептика было принято равным 20 % от его первоначального содержания в древесине. В табл. 2 приведены результат расчета уравнения (1) при $F = 0,01$ и $N = 0,01$.

Таблица 2

Распределение концентрации антипирена в слоях образца древесины при покрытии оболочкой антисептика

Слой образца	Итерации						
	10	20	30	40	50	60	70
На поверхности оболочки	0,280	0,328	0,387	0,403	0,407	0,407	0,405
В середине оболочки	0,318	0,335	0,402	0,403	0,435	0,464	0,489
На границе раздела	0,448	0,495	0,539	0,581	0,621	0,659	0,695
На глубине ¼ толщины	0,810	0,741	0,714	0,707	0,704	0,703	0,701
На глубине ½ толщины	1,000	0,942	0,897	0,850	0,804	0,760	0,720

Как видно из табл. 2, в начале эксплуатации модифицированной древесины, при постоянной интенсивности диффузионного выноса антипирена – скорость продвижения фронта фазовых превращений снижается, что соответствует полному растворению средства в образце, после чего начинается процесс постепенного его вымывание в окружающую среду.

В случае применения гидрофобизатора содержимое антипирена на поверхности оболочки антисептика было принято равным 10 % от его первоначального содержания в древесине при $F = 0,0001$ и $N = 0,0001$, результаты расчета приведены в табл. 3. Применение гидрофобизатора намного уменьшает процесс вымывания антипиренов из древесины.

На рис. 2 показано зависимости значения концентрации антипирена в образце с изменением толщины полимерного антисептика и гидрофобизатора, критическое значение которой можно определить по уравнению:

$$\delta = \frac{Nu \cdot D_2}{\beta}. \tag{7}$$

Таблица 3
Распределение концентрации антипирена в слоях образца древесины при покрытии оболочкой антисептика и гидрофобизатора

Слой образца	Итерации									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
На поверхности оболочки под гидрофобизатором	0,131	0,155	0,156	0,138	0,113	0,086	0,061	0,039	0,021	0,006
В середине оболочки	0,177	0,181	0,197	0,215	0,232	0,244	0,255	0,263	0,271	0,279
На границе раздела	0,249	0,295	0,339	0,381	0,421	0,459	0,495	0,530	0,562	0,593
На глубине ¼ толщины	0,987	0,948	0,904	0,866	0,837	0,815	0,799	0,789	0,783	0,780
На глубине ½ толщины	1,000	0,999	0,998	0,995	0,989	0,983	0,976	0,971	0,966	0,960

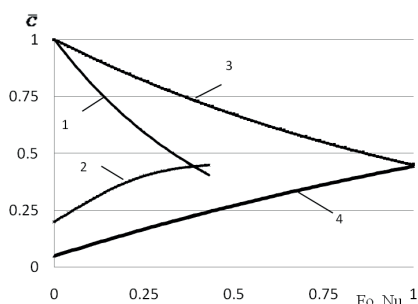


Рис. 2. Изменение концентрации огнезащитного вещества \bar{c} в древесине в зависимости от Fo (1 – антисептика, 3 – гидрофобизатора) и Nu (2 – антисептика, 4 – гидрофобизатора)

Рассчитанная толщина полимерной оболочки антисептика для смеси ДСА-2, при которой наступает разрушение, составляет $12,6 \cdot 10^{-6}$ м, а в случае применения гидрофобизатора – $29,5 \cdot 10^{-6}$ м.

6. Выводы

Таким образом, предложенная математическая модель и метод ее числовой реализации дают возможность определять параметры процесса вымывания модификаторов в древесине и оболочке ее покрытия в окружающую среду в зависимости от геометрических размеров образцов, физико - химических свойств веществ, пропитывают древесину и их первоначального распределения в материале оболочки, древесине и окружающей среде, в частности установлено что после 100-го временного шага снижение концентрации антипирена в древесине покрытой оболочкой антисептика составило около 30 %, а в случае применения гидрофобизатора только 4 %. Рассчитанная толщина полимерной оболочки антисептика для смеси ДСА-2, при которой наступает разрушение, составляет $12,6 \cdot 10^{-6}$ м, а в случае применения гидрофобизатора – $29,5 \cdot 10^{-6}$ м. Это позволяет считать что применение гидрофобизаторов в значительной мере препятствует выходу антипиренов из модифицированной древесины.

Результаты исследований позволяют также целенаправленно решать дальнейшие задачи по созданию новых средств и способов огнезащиты древесины и условий эксплуатации огнебиозащищенной древесины на различных объектах.

Литература

1. Леонович, А. А. Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов [Текст] / А. А. Леонович // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. – М.: ВНИИПО. – 1996. – Вып. 3. – С. 10–14. – 2000 пр. ISSN 0869-7493.
2. Бут, В. П. Новый подход к огнебиозащите изделий из целлюлозы [Текст] / В. П. Бут, В. М. Жартовский и др. // Пожаровзрывобезопасность. – М.: ВНИИПО. – 2004. – Вып. 5.– С. 31–32. – 3000 пр. ISSN 0869-7493.
3. Цапко, Ю. В. Аспекти моделювання процесу висолювання вогнезахисних композицій з деревини [Текст] / Ю. В. Цапко, К. І. Соколенко // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2005. – №1 (11). – С. 82-85.
4. Цапко, Ю. В. Дослідження процесів масопереносу антипірену у вогнебіозахищеній деревині [Текст] / Ю. В. Цапко, В. М. Жартовський // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2009. – №1 (19). – С. 118–126.
5. Борисов, П. Ф. Теоретические исследования процесса вымывания антипирена из огнебиозащищенной древесины [Текст] / П.Ф. Борисов // Коммунальное хозяйство городов: Сб. науч. тр. – К.: Техника, 2000. – Вып. 29. – С. 263–266.
6. Аксельруд, Г. А. Растворение твёрдых веществ [Текст] / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. –М.: Химия, 1977. – 268 с.
7. Жартовський, В. М. Аналітичні дослідження процесу вимивання антипірену з вогне та вогнебіозахищеної деревини [Текст] / В. М. Жартовський, П. Ф. Борисов // Науковий вісник УкрНДІПБ. – К., 2001. – № 4. – С. 100–104.
8. Цапко, Ю. В. Розрахунок швидкості висолювання антипірену у вогнезахищеному шарі деревини [Текст] / Ю. В. Цапко // Науковий вісник УкрНДІПБ. – К.: УкрНДІПБ. – 2006. – №1 (13). – С. 83-89.
9. Роуч, П. Вычислительная гидродинамика [Текст] / П. Роуч. – М.: Мир, 1980. – 616 с.
10. Патанкар, С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкостей [Текст] / С. Патанкар. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 150 с.