

УДК 699.874:620.197.7

НОВОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ АНТИСЕПТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ, ВКЛЮЧАЮЩЕЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛТЕРЕФТАЛАТА

© А.А. Алалыкин*, О.В. Кислицына, Р.Л. Веснин, Н.А. Веретенникова, М.А. Головина

Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров,
Кировская область, 610000 (Россия), e-mail: al-wood@list.ru

Получено новое защитное средство для обработки древесины, обладающее антисептическими свойствами, на основе доступного промышленного сырья с использованием массовых полимерных отходов. Средство получено в виде водного раствора без применения органических растворителей по технологически доступной схеме, исключая стадии выделения и очистки промежуточных и конечных продуктов. Средство пригодно для обработки как поверхностных слоев древесины, так и для ее глубокой пропитки. Показана высокая фунгицидная активность полученного средства по отношению к культурам белой (*Fusarium culmorum*) и черной (*Aspergillus niger*) плесени. Комплексы защитных веществ с древесиной обладают повышенной гидролитической устойчивостью, на основании чего можно сделать предположение о долговечности защитного действия разработанного фунгицида.

Ключевые слова: древесина, антисептики, полиэтилтеререфталат, олигомеры, борная кислота, моноэтаноламин, фунгициды.

Введение

Древесина до настоящего времени остается одним из самых распространенных и наиболее перспективных экологичных строительных и конструкционных материалов многофункционального назначения. Несмотря на огромную значимость в народном хозяйстве и быту, данный природный материал обладает рядом недостатков [1]. При хранении и эксплуатации древесных материалов и изделий в них со временем неизбежно протекают процессы старения и разрушения, в которые значительный вклад вносит явление биокоррозии. Будучи органической по своей природе, древесина служит питательной средой для разного рода микроорганизмов, грибов и насекомых.

Отрицательное влияние на древесину оказывают в основном деревоокрашивающие, плесневые и дереворазрушающие грибы. Деревоокрашивающие и плесневые грибы образуют на древесине пятна и налеты различных цветов. Эти грибы не разрушают основные конструкционные компоненты древесины – лигнин и целлюлозу, поэтому физико-химические показатели древесины практически не изменяются, но они нарушают ее декоративный вид и выступают в роли своеобразного индикатора заражения дереворазрушающими грибами. Дереворазрушающие грибы вырабатывают ферменты, которые растворяют стенки клеток древесины, превращая их в питательные для себя вещества. В результате этого снижаются механические показатели древесины, изменяются ее физические и химические свойства. Поврежденная грибами древесина может поражаться в дальнейшем насекомыми. Особенно быстро гниет древесина, контактирующая с почвой, где содержится большое число микроорганизмов, способных разрушать древесину.

Алалыкин Александр Алексеевич – инженер кафедры неорганической и физической химии,
e-mail: vesninroman@mail.ru

Кислицына Ольга Владимировна – магистрант кафедры переработки пластических масс и эластомеров,
e-mail: olechkazlobik@mail.ru

Веснин Роман Леонидович – доцент кафедры переработки пластических масс и эластомеров, кандидат технических наук,
e-mail: vesninroman@mail.ru

Веретенникова Наталья Александровна – студентка,
e-mail: brevnyshko90@mail.ru

Головина Маргарита Александровна – студентка,
e-mail: margaritka.golovina@yandex.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Для деревянных конструкций в строительстве наиболее опасной принято считать биодеструкцию, вызванную грибами. Это приводит к потере несущей способности конструкций, обрушению или деформации, при наступлении которой исключается возможность дальнейшей эксплуатации. Кроме того, многие виды грибов патогенны или условно патогенны по отношению к человеку и животным и могут вызывать многочисленные, иногда даже смертельные заболевания.

Наиболее эффективным методом защиты древесины от биологических разрушающих факторов является ее химическая обработка средствами, обладающими биоцидной активностью. Выраженными антисептическими свойствами обладают многие соединения бора, являющиеся недорогими и доступными.

Наряду с экологической безопасностью эффективный антисептик должен обладать высокой токсичностью по отношению к биологическим вредителям, быть химически стойким, хорошо проникать в древесину, не иметь неприятного запаха, быть безвредным для человека и животных, не снижать физико-механических свойств древесины и не вызывать коррозионных процессов в металлических крепежных деталях.

В значительной степени указанными свойствами обладают многие соединения бора и фосфора, в частности борная кислота.

Известные составы на водной основе, в том числе содержащие соединения бора и фосфора, имеют сравнительно низкую защищающую способность, так как легко вымываются с поверхности и из внутренних слоев древесины, поскольку недостаточно прочно связываются с веществами древесины.

Значительная часть применяемых в современной практике препаратов обладает различными недостатками, например высокими нормами расхода и низкой устойчивостью в окружающей среде или, напротив, излишней персистентностью, токсичностью для растений, животных и человека, коротким сроком действия, обусловленным быстрой вымываемостью и выветриванием из защищаемой древесины.

Известные огнебиозащитные композиции выпускаются в форме лаков, красок и паст, пригодных лишь для поверхностной обработки древесных материалов, что также является недостатком, поскольку для древесины необходима глубокая пропитка с повышенной степенью фиксации обрабатываемой композиции на внутренних волокнах древесины. Производство и использование таких средств связано с применением дорогостоящих, часто огнеопасных и токсичных органических растворителей.

Задача эффективной фиксации антисептических веществ на древесной матрице может быть достигнута путем введения в состав композиций водорастворимых добавок, имеющих олигомерную основу, которые посредством физико-химического взаимодействия с компонентами образуют достаточно прочные интерполимерные комплексы. При этом часто указанные добавки помимо биоцидной активности проявляют также свойства антипиренов, что является положительным моментом. Таким комплексным действием обладают в частности составы, содержащие соединения фосфора и азота, образующиеся при химической деструкции отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ), являющихся самыми массовыми твердыми бытовыми отходами в России.

Цель данной работы – разработка нового средства защиты древесины комплексного действия на водной основе с использованием отходов ПЭТФ и доступных химических реагентов, предназначенного для глубокой пропитки различных деревянных конструкций.

Экспериментальная часть

Химическую деструкцию отходов ПЭТФ, представляющих собой измельченную пищевую тару, проводили под действием смеси моноэтаноламина (МЭА) и триэтаноламина (ТЭА). Реакцию осуществляли в открытом сосуде при температуре 150 °С в течение 8 ч при периодическом перемешивании. При этом массовое соотношение ПЭТФ : МЭА : ТЭА составляло 0,5 : 1 : 3.

После охлаждения до 60–80 °С к реакционной массе добавляли последовательно борную и фосфорную кислоты. Затем добавляли воду и перемешивали до получения гомогенного раствора. В зависимости от количества добавляемой воды получали составы, содержащие активные вещества в различных концентрациях. Для исследований был выбран состав 5% концентрации.

Исследование проводили на образцах сосновой древесины. Обработке опытным биоцидом подвергался опил, на который предварительно были посажены культуры белой (*Fusarium culmorum*) и черной (*Aspergillus niger*) плесени.

Образующие плесень микроорганизмы подсаживали, кроме того, на образцы древесины в виде брусков, один из которых был предварительно пропитан опытной композицией. Действие композиций визу-

ально сравнивали с такими же образцами древесины, не подвергнутыми какой-либо обработке. Обработку образцов древесины проводили путем пропитки при комнатной температуре в течение одних суток при модуле ванны 1 : 10. После удаления избытка пропиточного раствора обработанный материал подвергали биологическим испытаниям.

Процент адсорбированных защитных веществ на волокнах древесины определяли по изменению массы образцов до и после обработки опытным составом. Перед взвешиванием образцы высушивали и кондиционировали в атмосфере с постоянной влажностью.

Представляло интерес определить способность адсорбированных защитных веществ к вымыванию из обработанных образцов под действием воды. Для этого обработанные опытными композициями образцы выдерживали в дистиллированной воде при модуле ванны 1 : 10 при комнатной температуре в течение нескольких суток. Через каждые сутки после начала вымывания извлекали серию образцов, высушивали, кондиционировали и взвешивали.

По результатам испытаний было выявлено, что в течение первых суток происходит вымывание около 15% адсорбированных веществ. В течение последующего времени дальнейшее вымывание происходит в незначительной степени. В составе древесины даже через 4 суток остается более 50% адсорбированных веществ.

Кроме того, оценивалась биоцидная активность опытного состава непосредственно при воздействии на культуры плесневых грибов, выращенных на специальных питательных средах. При этом действие веществ опытной композиции сравнивалось с известными традиционными антибиотиками путем визуальной оценки светлых пятен, остающихся в местах нанесения биоцидов.

Для оценки антимикробной активности препарата с использованием плотных питательных сред применяли тест-культуры: микроскопические грибы (плесневые) – *Fusarium culmorum*, *Trichoderma viridae*, *Aspergillus niger*.

Суспензии указанных микроорганизмов содержали 10⁵ микробных клеток в 1 см³. Грибы предварительно культивировали в жидкой среде Чапека – Докса в течение 4 сут., после чего проводили высев 0,1 мл суспензии каждого микроорганизма на плотные питательные среды.

На поверхность питательных сред, засеянных культурами микроорганизмов, размещали диски диаметром 5 мм, пропитанные исследуемым препаратом. Для контроля рядом размещали стандартные диски, пропитанные растворами антибиотиков (для бактерий использовали диски с цефтриаксоном, тетрациклином, гентамицином, для грибов использовали диски с амфотерицином, флуконазолом и нистатином).

На 4-е сутки проводили учет результатов, измеряя диаметр зоны задержки роста тест-организма вокруг антимикробного препарата.

Для оценки антимикробной активности препарата с использованием древесных материалов в качестве питательной среды их предварительно стерилизовали в чашках Петри. После этого опил обработали раствором исследуемого препарата, после чего провели инокуляцию опила суспензиями тест-организмов. Параллельно делали холостой опыт (использовали среды без обработки).

Результаты оценивали визуально по скорости интенсивности роста микроорганизмов на чашках через 10 сут.

В работе были использованы следующие тест-культуры микроорганизмов. Микроскопические грибы (плесневые) – *Fusarium culmorum*, *Trichoderma viridae*, *Aspergillus niger*, которые обладают рядом ферментных систем, являются активными деструкторами органического вещества в природе, являются активными деструкторами древесины (*Fusarium culmorum* и *Trichoderma viridae* способны к деструкции как целлюлозы, так и лигнина, *Aspergillus niger* преимущественно обладает целлюлолитической активностью.)

Питательные среды. Среда Чапека – Докса жидкая: калий фосфорнокислый однозамещенный – 0,7 г; калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный – 0,3 г; магний сернокислый 7-водный – 0,5 г; натрий азотнокислый – 2,0 г; калий хлористый – 0,5 г; железо (II) сернокислое 7-водное – 0,01 г; сахара – 30 г; вода дистиллированная – до 1000,0 см³.

Среда Чапека – Докса плотная: калий фосфорнокислый однозамещенный – 0,7 г; калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный – 0,3 г; магний сернокислый 7-водный – 0,5 г; натрий азотнокислый – 2,0 г; калий хлористый – 0,5 г; железо (II) сернокислое 7-водное – 0,01 г; сахара – 30 г; агар – 20 г; вода дистиллированная – до 1000,0 см³.

Диски с антибиотиками: цефтриаксон (30 мкг), тетрациклин (30 мкг), гентамицин (120 мкг), амфотерицин В (40 мкг), нистатин (80 ЕД), флуконазол (40 мкг).

Обсуждение результатов

Предполагается, что разрушение полимерных цепей ПЭТФ происходит в данном случае за счет протекания преимущественно процесса аминолиза сложноэфирных групп полимера при нуклеофильной атаке молекул аминоспирта, содержащих как гидроксильную, так и первичную аминогруппы [2]. Протекание процесса химической деструкции ПЭТФ под действием моноэтаноламина может быть представлено общей схемой, изображенной на рисунке 1.

При действии на ПЭТФ триэтаноламина протекают несколько иные процессы, поскольку этот аминоспирт не содержит в своей структуре реакционноспособных аминогрупп. Третичные аминогруппы не могут выступать в роли реакционных центров, за счет которых осуществляется реакция аминолиза, как в случае с моноэтаноламином, однако в молекуле триэтаноламина присутствуют три гидроксильные группы, также являющиеся нуклеофильными центрами.

В случае деструкции макромолекул ПЭТФ под действием ТЭА может происходить только аналогичная реакция алкоголиза с участием гидроксильных групп, в результате которой образуются β -аминозамещенные концевые фрагменты (рис. 2).

Концевые азотсодержащие группы, включенные в модифицированные молекулы ПЭТФ, содержат еще свободные гидроксильные группы и могут далее участвовать в реакции алкоголиза, аналогично молекулам триэтаноламина. При этом образуются олигомерные молекулы как линейной, так и разветвленной структуры, включающие фрагменты аминоспиртов.

Наличие неподеленных электронных пар на атомах азота позволяет полученным промежуточным продуктам вступать в реакцию с кислотными реагентами по типу нейтрализации. В нашем случае основным кислотным реагентом выступает борная кислота, несущая на себе основную функцию биоцида. При этом возможно также образование бороазотных комплексов по донорно-акцепторному механизму с участием вакантной орбитали атома бора [3].

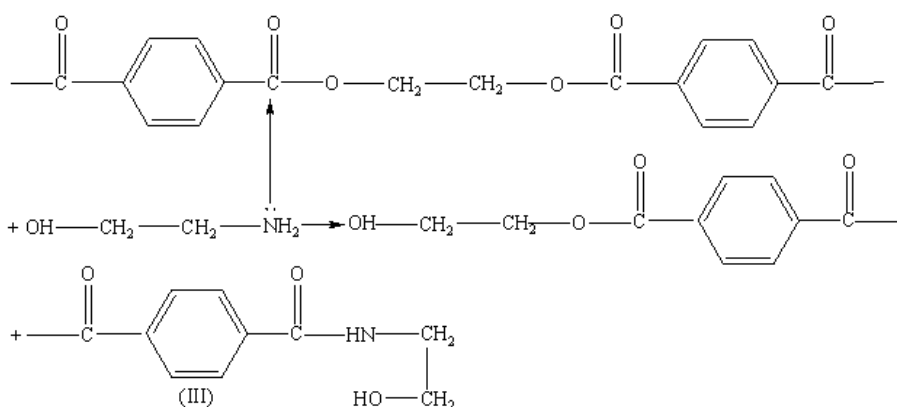


Рис. 1. Протекание процесса деструкции ПЭТФ под действием МЭА

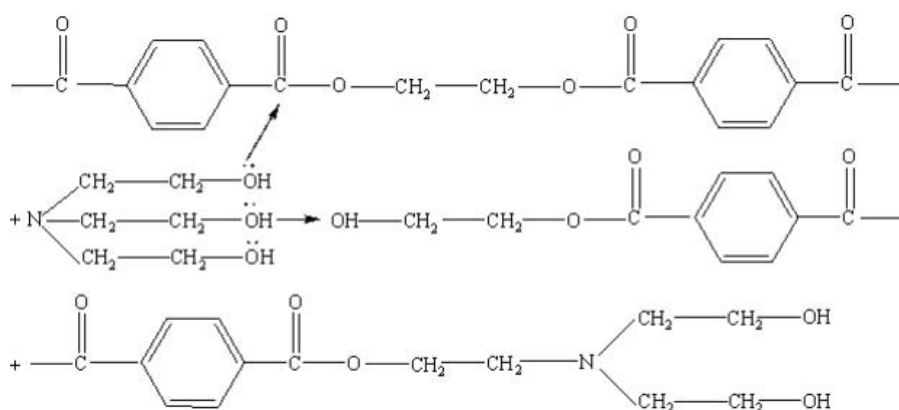


Рис. 2. Протекание процесса деструкции ПЭТФ под действием ТЭА

В условиях взаимодействия с компонентами древесины эти вещества могут образовывать прочные ассоциаты как с древесными полимерами (целлюлозой и лигнином), так и с молекулами деструктурированного ПЭТФ [4]. Высокая прочность интерполимерных комплексов может быть объяснена образованием поперечных связей в слоях модифицированной древесины за счет возникновения гидролитически стойких комплексных соединений по атомам бора. При этом донорно-акцепторные связи возникают за счет перехода неподеленных электронных пар атомов кислорода гидроксильных и других функциональных центров древесины на вакантные р-орбитали атома бора. Следствием такого физико-химического взаимодействия является пониженная вымываемость защищающих древесину веществ при воздействии влаги различного происхождения и соответственно повышенная длительность защиты.

Результаты биологических испытаний приведены на рисунках 3–7.

Как видно из рисунков 3, 4, активные вещества опытных составов проявили достаточно высокую противогрибковую (фунгицидную) эффективность на питательных средах, сравнимую с использованными антибиотиками.

На рисунках 5а, 5б изображен опил, подвергнутый защитной обработке. Рост плесени в данном случае практически полностью подавлен, в то время как на необработанном опиле (рис. 5а, 5а) можно наблюдать интенсивное зарастание как в случае белой, так и черной культур плесневых грибов.

Аналогичная картина наблюдается в случае испытаний древесины в виде брусков. На поверхности бруска при отсутствии обработки можно отчетливо наблюдать образование колоний плесневых грибов в виде темных точек и пятен (рис. 7а), в то время как на поверхности обработанного бруска (рис. 7б) подобные образования полностью отсутствуют.

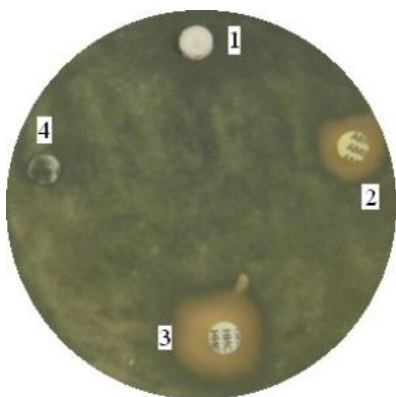


Рис. 3. Действие различных биоцидов на культуру *Trichoderma viridae*: 1 – опытный состав, 2 – цефтриаксон (30 мкг), 3 – тетрациклин (30 мкг), 4 – гентамицин (120 мкг)

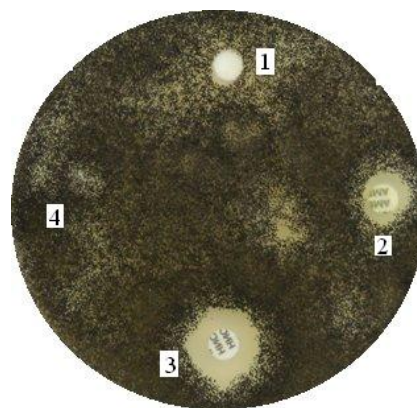


Рис. 4. Действие различных биоцидов на культуру *Aspergillus niger*: 1 – опытный состав, 2 – амфотерицин В (40 мкг), 3 – нистатин (80 ЕД), 4 – флуконазол (40 мкг)



Рис. 5. Опил с культурой *Fusarium culmorum*: а – не обработанный опытной композицией; б – обработанный опытной композицией



Рис. 6. Опил с культурой *Aspergillus niger*: *a* – не обработанный опытной композицией; *б* – обработанный опытной композицией

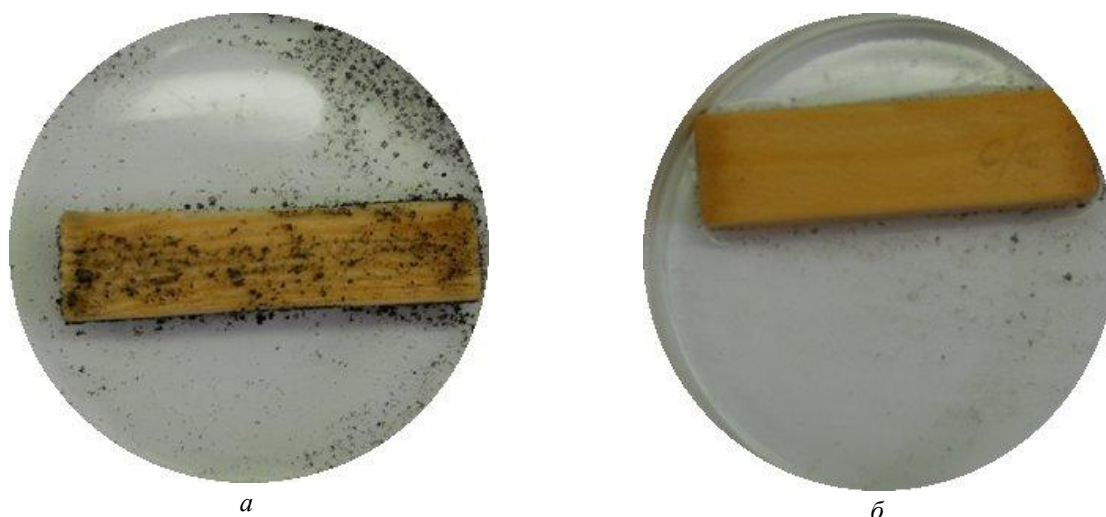


Рис. 7. Брусоч древесины с культурами *Aspergillus niger* и *Trichoderma viridae*: *a* – не обработанный опытной композицией; *б* – обработанный опытной композицией

Таким образом, во всех случаях вещества опытной композиции оказали существенное подавляющее действие на рост выбранных для исследований микроорганизмов.

Выводы

Получено новое средство защиты древесины от ряда биологических разрушающих факторов, в частности плесеней. Состав получен в виде водного раствора без использования органических растворителей по технологически доступной схеме, исключая стадии выделения и очистки промежуточных и конечных продуктов.

Использование олигомерных компонентов, получаемых химической деструкцией ПЭТФ, позволило повысить степень фиксации биоцидных веществ на волокнах древесины за счет образования интерполимерных комплексов.

На основании повышенной гидролитической устойчивости данных комплексов можно сделать предположение о долговечности защитного действия разработанного фунгицида.

Показана сравнительно высокая фунгицидная активность полученного средства по отношению к древесине, проявляющаяся при невысокой концентрации пропиточного состава, сравнимая с традиционными антибиотиками.

Список литературы

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. 280 с.
2. Tawfik M.E., Eskander S.B. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95, N2. Pp. 187–194.
3. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Комплексная защита древесины составами на основе боразотных соединений // *Строительные материалы*. 2010. №6. С. 56–60.
4. Целлюлоза и ее производные : в 2-х т. / под ред. Н. Байкзла, Л. Сегала; пер. с англ. З.А. Роговина. М., 1974. Т. 2. 510 с.

Поступило в редакцию 3 апреля 2014 г.

После переработки 22 мая 2014 г.

*Alalykin A.A.**, *Kislitsyna O.V.*, *Vesnin R.L.*, *Veretennikova N.A.*, *Golovina M.A.* A NEW TOOL FOR THE TREATMENT OF WOOD ANTISEPTIC ACTION INCLUDING OLIGOMERIC PRODUCTS OF CHEMICAL DEGRADATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Vyatka State University, Moskovskaia st., 36, Kirov, Kirov region, 610000 (Russia), e-mail: al-wood@list.ru

Received a new protective agent for wood, having atisepticheskimi properties based on the available feedstock using bulk polymer waste. Means obtained as an aqueous solution without using organic solvents by technologically available scheme excluding step isolation and purification of intermediates and final products. Means suitable for the treatment of both surface layers of wood, and for its deep impregnation. Shows high fungicidal activity obtained funds towards white cultures (*Fusarium culmorum*) and black (*Aspergillus niger*) mold. Complexes with wood protective agents have increased hydrolytic stability, on the basis of which it can be assumed about the durability of the protective effect of fungicide developed.

Keywords: wood preservatives, polyethylene terephthalate oligomers, boric acid, monoethanolamine, fungicides

References

1. Aseeva R.M., Zaikov G.E. *Gorenie polimernykh materialov*. [Combustion of polymeric materials]. Moscow, 1981, 280 p. (in Russ.).
2. Tawfik M.E., Eskander S.B. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, no. 2, ppp. 187–194.
3. Koteneva I.V., Kotliarova I.A., Sidorov V.I. *Stroitel'nye materialy*, 2010, no. 6, pp. 56–60. (in Russ.).
4. *Tselliuloza i ee proizvodnye*. [Cellulose and its derivatives]. In 2 vol. Ed. Н. Байкзл, Л. Сегал. Moscow, 1974, vol. 2, 510 p. (in Russ.).

Received April 3, 2014

Revised May 22, 2014

* Corresponding author.

