

Биоцидные огнезащитные покрытия интумесцентного типа для древесины

М.Ю.Родыгин, К.В.Калафат, В.В.Назаркевич

НПП «Спецматериалы», Донецк

Л.Н.Вахитова, Ин-т физико-органической химии и углехимии

им. А.М. Литвиненко НАН Украины

За минувшие тысячелетия древесина не только не утратила своей привлекательности и значимости в качестве строительного материала, но и приобрела устойчивую репутацию популярного, во многом практически безальтернативного, а в последние десятилетия еще и престижного. Причина этого заключается в уникальном комплексе физико-механических, теплофизических, технико-экономических, эстетических и технологических свойств древесины (1).

Однако являясь природным композитом преимущественно на основе органических полимеров - целлюлозы и лигнина, древесина имеет недостатки, которые при определенных условиях не только сводят на нет многочисленные положительные свойства, но и превращают ее в источник потенциальной опасности [2]. Древесина подвержена различным типам окисления, что приводит к ухудшению эстетического вида изделий, утрате прочности и несущей способности конструкций [1,3, 4].

Особую актуальность приобретает проблема комплексной защиты древесины от огневого и микробиологического разрушения [2]. Наилучшие результаты по эффективной огнезащите древесины в настоящее время получены при использовании составов интумесцентного (термовспучивающегося) типа [5].

Проблему антисептирования древесины [4, 6] и биоцидных лакокрасочных Пк [1, 7 - 9] нельзя отнести к малоизученным. Однако если для органоразбавляемых композиций подобраны сравнительно эффективные, доступные и недорогие органорастворимые биоциды, например

салициланилид, то для водно-дисперсионных композиций сложившаяся ситуация выглядит менее оптимистично. Соединения ртути, олова, свинца, мышьяка не удовлетворяют современным санитарно-гигиеническим требованиям. Фторид и кремнефторид натрия легко вымываются из Пк, увеличение же их содержания чревато разрушением коллоидной системы пленкообразователя. Оксид цинка, который мог бы одновременно выполнять функции пигмента, и биоцида, взаимодействует с компонентами фосфатной интумесцентной системы, что приводит к коагуляции состава и потере Пк огнезащитных свойств [5].

Общие требования и специфика водно-дисперсионных интумесцентных композиций налагают серьезные ограничения при выборе веществ, обладающих биоцидными свойствами. Кроме того, природа рассматриваемых Пк способствует развитию дереворазрушающей микрофлоры. Во-первых, полиспирты интумесцентной системы и полимерные пленкообразователи могут служить питательной средой для микроорганизмов, а фосфаты аммония, применяемые в огнезащитных составах, являются источником азота

и фосфора, необходимых для синтеза белковой биомассы и внутриклеточного энергетического обмена [10, 11]. Во-вторых, слабокислая среда Пк обеспечивает адекватные экологические условия для активного развития мицелия основных дереворазрушающих микроорганизмов - *Trichoderma*, *Geotrichum* и некоторых сумчатых грибов [12].

Целесообразность использования для антисептирования интумесцентных Пк на основе водно-дисперсионных ЛКМ многочисленных биоцидных препаратов, производимых за рубежом, также представляется весьма проблематичной [13].

Удачным объектом исследования для выбора эффективного биоцида может служить система, включающая:

- состав «Эндотерм 250103», выпускаемый НПП «Спецматериалы» (Донецк) по ТУ У 13481691.005-2001, в качестве типичного водно-дисперсионного интумесцентного ЛКМ;
- стандартные образцы прямой слоистой строительной древесины заболони сосны (ГОСТ

ОБЕСПЫЛИВАЮЩИЙ
ОБЕЗЖИРИВАЮЩИЙ
ФОСФАТИРУЮЩИЙ
СОСТАВ— МОДИФИКАТОР РЖАВЧИНЫ

СФ-1



ООО “БРАСКО ИНТЕР”

Россия 127273 г. Москва, ул. Березовая аллея, вл. 12
Тел. 180-34-81, 189-39-00, 772-54-64, 772-31-61

30028.4—93) без видимых дефектов (ГОСТ 2140);

- биоценоз плесневых грибов, характерный для реальных поражений водно-дисперсионных интумесцентных Пк в условиях промзоны Центрального Донбасса в качестве тест-микроорганизмов:

- класс *Deuteromyces*, порядок *Moniliales*, семейство *Moniliaceae* — штаммы *Trichoderma viride* Pres., *Penicillium cyclopium* Westl., *Aspergillus niger* Tiegh., *Geotrichum candidum* LK emend. J;

- класс *Ascomycetes*, порядок *Pezizales*, семейство *Pezizaceae* — штамм *Chlorosplenium aeruginosum* (Oed.) de Not.;

- биоцид - 4-нитрофенол (НФ), антисептические свойства которого хорошо известны и использовались для при-

дания грибостойкости пленкообразующим дисперсиям для водно-дисперсионных ЛКМ [8].

Представляет интерес синергетический эффект анти-рибкового действия НФ и сульфата меди [7,14], возникающий, по-видимому, благодаря образованию нитрофенолятных производных меди, обладающих большей антигрибковой активностью.

В настоящей работе изучена антигрибковая защита Пк, Полученных с использованием состава «Эндотерм 250103», модифицированного добавками специально синтезированного 4-нитрофенолятного производного яеди (Cu-НФ) с содержанием «еди» 34–41%.

Относительную эффективность антигрибковой защиты Пк оценивали по анало-

гии с методикой ГОСТ 30028.4—93 «Экспресс-метод оценки эффективности антисептиков против деревоокрашивающих и плесневых грибов». ЛКМ (не менее четырех параллельных образцов) наносили на деревянные подложки с расходом $(360 \pm 10) \text{ г/м}^2$, обеспечивающим перевод древесины в группу трудногорючих материалов (1 группа огнестойкости по ГОСТ 16363-98)*. После 7 сут сушки в естественных условиях образцы помещали в камеру влажности с температурой $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Многократная биологическая контаминация образцов осуществлялась аэрозольным методом путем непрерывного пропускания рассеянного потока воздуха через водную суспензию тест-микроорганизмов, находящуюся в придон-

* Подтверждено огневыми испытаниями на установке КТ как до, так и после биопорожения.

ной зоне камеры. Степень биопоражения Пк оценивали через 5—7 сут по 6-балльной шкале в соответствии с ГОСТ 30028.4—93. Испытания прекращали при достижении степени биопоражения образцов в 5 баллов.

Степень биопоражения Пк в баллах соответствует следующим фазам развития грибкового биоценоза: 0 баллов - прорастание спор (1), 1 балл - лагфаза и начальный рост мицелия (2), 2 балла - ускоренный рост мицелия (3), 3 балла - ускоренный рост (3) и начало равномерного роста (4), 4 балла - равномерный рост (4), 5 баллов - окончание равномерного роста (4) и начало старения (5).

Фазы 1—2 условно можно представить как 1-й этап развития биоценоза (не фиксируется невооруженным глазом), фазы со 2-й по начало 5-й - как 2-й этап развития. Поскольку развитие биоценоза на 2-м этапе описывается линейными зависимостями [12], для определения статистически значимых величин, характеризующих эффективность антигрибкового действия биоцидных добавок, может быть использовано уравнение: $y = a + vt$, где y - степень биопоражения образца, балл; a - усредненная суммарная длительность фаз прорастания спор и начального роста мицелия, сут (1-й этап, на котором биопоражением образцов можно пренебречь); v - усредненная скорость развития деревопоражающего грибкового биоценоза на фазах ускоренного и равномерного роста мицелия, балл/сут; t - время экспозиции загрязненных образцов в камере влажности, сут.

Статистические данные, характеризующие биопоражение Пк, содержащих различные биоцидные добавки в количестве 2% по массе (1% — в ЛКМ), и контрольных представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в условиях испытаний наибольшую антигрибковую активность проявляют пентахлорфенол (ПХФ), НФ и нитрофенолят меди (Cu-НФ). Данные антигрибковой активности добавок ПХФ, НФ и Cu-НФ в составе исследуемого Пк приведены в табл. 2.

Таким образом, при заведомо высоком содержании биоцидов в Пк их антигрибковое действие проявляется на первом и втором этапах развития грибкового биоценоза, а время достижения максимальной степени поражения образца позволяет прогнозировать эффективную биозащиту исследуемого интумесцентного Пк. Поэтому представляет интерес определение содержания биоцидных добавок в композиции, обоснованного с технико-экономической и санитарно-гигиенической точек зрения. Зависимости длительности первого этапа и скорости развития деревопоражающего биоценоза на втором этапе от содержания добавок представлены на рис. 1. Анализ полученных зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

- с повышением содержания биоцидов длительность 1-го этапа развития биоценоза увеличивается. Причем угнетение микрофлоры наиболее выражено при повышении концентрации ПХФ и Cu-НФ с 0,5 до 1% (по массе), для НФ - с 0,1 до 0,3%;
- угнетение грибкового биоценоза наиболее выражено при увеличении содержания ПХФ, НФ, Cu-НФ в композиции с 0,1 до 0,5%. В интервале 0,5—1,0% скорость биопоражения образцов на втором этапе развития микрофлоры практически не зависит от содержания биоцидов;

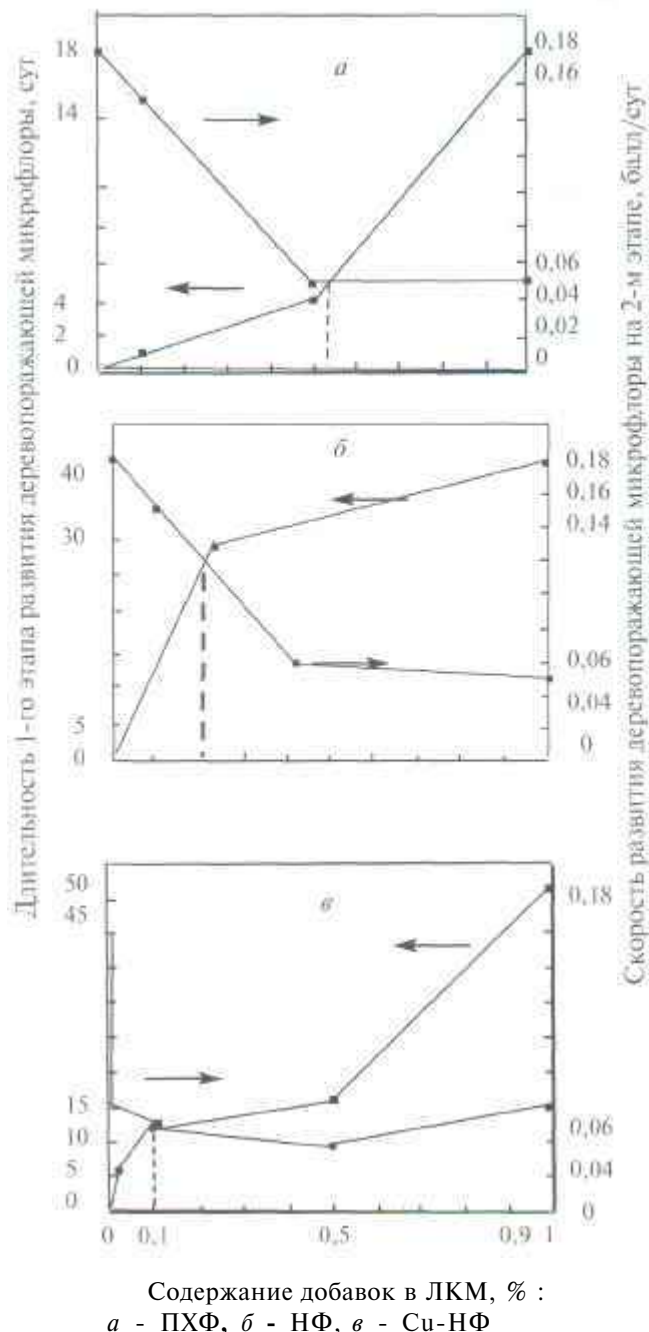


Рис. 1. Зависимость суммарной длительности фаз прорастания спор и начального роста мицелия (1-й этап) и средней скорости биопоражения древесины на фазах ускоренного и равномерного роста грибного мицелия (2-й этап) от содержания добавок в ЛКМ

Таблица 1

Биоцидная добавка	a^* , сут	v , балл/сут	r	n	S_p
-	$-0,01 \pm 0,07$	$0,18 \pm 0,00$	0,99	5	0,087
Фенол	$0,52 \pm 0,37$	$0,07 \pm 0,01$	0,95	6	0,474
Пентахлорфенол	$-0,67 \pm 0,23$	$0,05 \pm 0,00$	0,96	11	0,344
4-нитрофенол	$-1,65 \pm 0,30$	$0,05 \pm 0,00$	0,96	10	0,345
Салициловая кислота	$0,46 \pm 0,33$	$0,09 \pm 0,01$	0,95	7	0,426
Салициланилид	$-0,24 \pm 0,33$	$0,14 \pm 0,01$	0,97	5	0,377
Салицилат цинка	$-0,08 \pm 0,12$	$0,14 \pm 0,00$	0,99	5	0,136
Салицилат меди	$-0,46 \pm 0,37$	$0,12 \pm 0,01$	0,96	6	0,424
4-нитрофенолят меди (II)	$-2,80 \pm 0,35$	$0,06 \pm 0,00$	0,97	9	0,275
Оксид цинка	$-0,23 \pm 0,51$	$0,18 \pm 0,03$	0,96	4	0,540
Оксид меди	$-0,11 \pm 0,49$	$0,22 \pm 0,03$	0,98	4	0,503
Сера коллоидная	$-0,24 \pm 0,33$	$0,14 \pm 0,01$	0,97	5	0,377
Фторид натрия	$0,16 \pm 0,36$	$0,09 \pm 0,01$	0,95	6	0,489

* Положительные значения не имеют физического смысла и являются следствием отклонений от линейности на фазе неравномерного роста грибного мицелия.

• точка пересечения зависимостей соответствует величине наибольшей относительной эффективности антигрибкового действия добавок - минимальному содержанию биоцида, обеспечивающему минимальную скорость развития биоценоза на втором этапе при максимальной продолжительности первого этапа. Значение этой величины для ПХФ составляет $(0,60 \pm 0,05)\%$, для НФ и Си-НФ — $(0,15 \pm 0,05)\%$ от массы состава «Эндотерм 250103».

Таким образом, модификация исследуемой системы добавками НФ и Си-НФ по сравнению с введением ПХФ представляется более эффективной. Равенство значений величин максимальной относительной фунгицидной эффективности действия НФ и Си-НФ позволяет предположить, что в обоих случаях действующим веществом является НФ.

В связи с этим представляло интерес изучение миграции НФ (введенного непосредственно в

композицию или образующегося в результате разложения Си-НФ) в условиях, благоприятствующих развитию дереворазрушающего грибкового биоценоза.

Содержание НФ в водной фазе определяли при $pH=12$ спектрофотометрически ($\lambda = 405$ нм).

Динамика миграции НФ из Пк на основе состава «Эндотерм 250103» представлена на рис. 2 (исходное содержание НФ в Пк принято за 100%). Зависимости количества экстрагируемого НФ от времени экс-

Таблица 2

Биоцидная добавка	Длительность 1-го этапа, сут	Время достижения биопоражения 5 баллов, сут*	Скорость развития биоценоза на 2-м этапе, балл/сут
ПХФ	9—18	118	0,05
НФ	27—39	139	0,05
Си-НФ	41—53	136	0,06
-	0	28	0,18

* Аналогичные величины, определенные для водно-дисперсионного интумесцентного состава «Полистил» (Россия) и органоразбавляемого Unitherm 38091 составляют 63 и 130 сут соответственно.

тракции могут условно быть разбиты на три участка:

0—0,5 ч — интенсивное вымывание биоцида преимущественно с поверхности Пк;

0,5—8 ч — диффузия биоцида из объема Пк и его переход в водную фазу;

8—24 ч — вымывание остаточного количества биоцида.

Реальный интерес представляют первый и второй участки зависимостей. На втором участке зависимости описываются линейным уравнением $C = C_n + vt$, где C — содержание НФ в Пк после его экспозиции во влажной атмосфере, % от исходного; C_n — содержание НФ на поверхности Пк и в прилегающих слоях, % от исходного (характеризует первый участок зависимости); v — скорость диффузии НФ из объема Пк, %/ч; t — время экстракции, ч.

Статистические данные, характеризующие миграцию НФ из Пк и в объеме Пк, представлены в табл. 3. В табл. 4 приведены динамика биопоражения Пк и содержание биоцидных добавок на момент окончания первого этапа развития грибкового биоценоза.

Опираясь на данные табл. 3, можно оценить содержание ан-

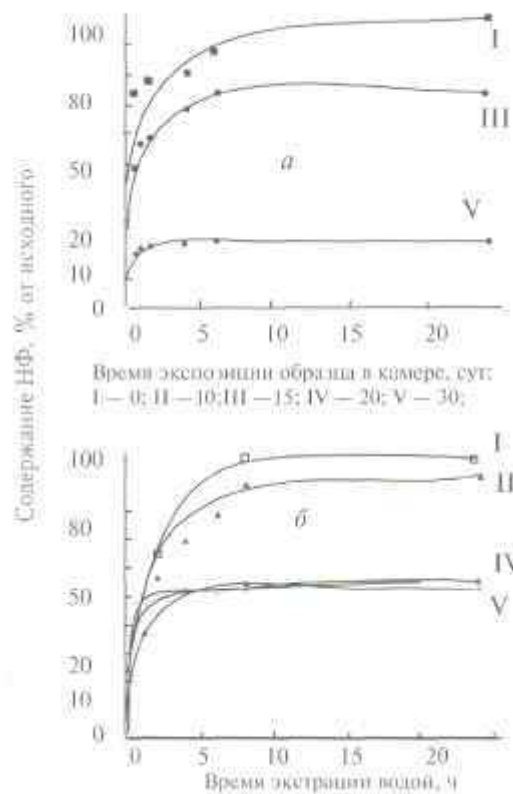


Рис. 2. Динамика миграции НФ из Пк, модифицированного добавками НФ (а) и Cu-НФ (б), при различном времени экспозиции образцов в камере теплой влажной атмосферы

тисептика в Пк на момент окончания первого этапа биопоражения образцов древесины с Пк «Эндотерм 250103» и провести совместный анализ динамики развития дереворазрушающего грибкового биоценоза (табл. 2) и миграции НФ (табл. 4).

Антигрибковое действие НФ ярко выражено на первом этапе биопоражения, поскольку к моменту его завершения подавляющая часть биоцида — $(87 \pm 10)\%$ от общего количества — локализована во внешнем слое Пк. Скорость биопоражения Пк на втором этапе развития микрофлоры существенно меньше аналогичной величины, характерной для контрольных образцов, не содержащих биоцида (табл. 1). Вероятно, это обусловлено действием НФ, локализованного в объеме Пк, так как при равном содержании действующего вещества в Пк, содержащих НФ и Cu-НФ, скорости развития биоценоза равны:

$$[C] = (0,08 \pm 0,07) \%$$

$$v = (0,05 \pm 0,01) \text{ балл/сут};$$

$$[C] = (0,06 \pm 0,05) \%$$

$$v = (0,06 \pm 0,01) \text{ балл/сут}.$$

Таким образом, остаточное содержание НФ в объеме Пк, устанавливающееся при длительной экспозиции образцов в условиях теплой влажной атмосферы, обеспечивает

Таблица 3

Время экспозиции, сут	Пк, содержащее НФ						Пк, содержащее Cu-НФ					
	$C_i, \%$	$C_n, \%$	$v, \%/ч$	r	n	S_0	$C_i, \%$	$C_n, \%$	$v, \%/ч$	r	n	S_0
0	100	73 ± 1	$2,32 \pm 0,36$	0,95	4	1,550	100	36 ± 4	$7,82 \pm 0,86$	0,95	6	5,926
10	-	-	-	-	-	-	92 ± 2	44 ± 2	$5,79 \pm 0,56$	0,96	7	3,888
15	73 ± 2	50 ± 2	$4,17 \pm 0,53$	0,95	5	2,488	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	56 ± 2	49 ± 0	$0,76 \pm 0,08$	0,96	6	0,487
30	24 ± 2	20 ± 0	$0,55 \pm 0,06$	0,96	5	0,302	53 ± 2	48 ± 0	$0,64 \pm 0,05$	0,98	6	0,322

Таблица 4

Биоцидная добавка	Длительность 1-го этапа биопоражения, сут	Скорость биопоражения на 2-м этапе, балл/сут	Содержание НФ, % абс.	
			общее	на поверхности
НФ	33±6	0,05±0,01	0,48±0,04	0,40±0,03
Си-НФ	47±6	0,06±0,01	0,74±0,03	0,69±0,02

угнетение развития биоценоза на фазах умеренного и равномерного роста грибов. Совокупность процессов миграции НФ на поверхность и далее во внешнюю среду обуславливает длительность первого этапа биопоражения (фаз прорастания спор и начального роста мицелия).

На рис. 3 представлены результаты исследования эффективности антигрибковой защиты древесины (времени достижения биопоражения 5 баллов), окрашенной составом «Эндотерм 250103», от исходного содержания НФ. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что в области высоких концентраций НФ различия в антигрибковой защите Пк нивелируются. Время, необходимое для достижения максимального балла биопоражения, стремится к 140 сут — длительности наиболее благоприятствующего биопоражению погодного сезона в умеренном климате, что позволяет прогнозировать срок эффективной антигрибковой защиты древесины не менее 1 года*.

При применении в качестве антисептика Си-НФ 4-нитрофенол используется более эффективно — при равном содержании действующего вещества в композиции приблизительно 0,35% применение Си-НФ позволяет получить результаты луч-

ше примерно в 1,4 раза. Это обстоятельство представляется важным с технико-экономической и санитарно-гигиенической точек зрения, так как дает возможность определить оптимальное содержание биоцидной добавки в композиции, обеспечивающее достаточную антигрибковую защиту при минимальном уровне загрязнения окружающей среды и повышения себестоимости продукции. Эти условия соблюдаются в интервале концентраций НФ 0,07 - 0,35% (рис. 3), что соответствует содержанию Си-НФ 0,1 - 0,5%.

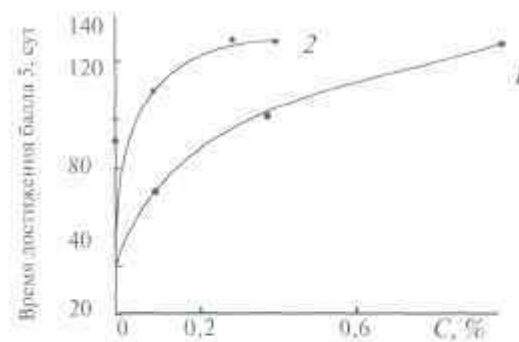


Рис. 3. Зависимость эффективности антигрибковой защиты древесины покрытием «Эндотерм 250103», содержащим НФ (1) и Си-НФ (2), от исходного содержания НФ

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильичев В.Д. и др. Экологические основы защиты от биоповреждений. М.: Наука, 1985. 264 с.
2. Корольченко А.Я., Петрова Е.А. Рос. хим. ж. 2003. Т. XLVII. № 4. С. 49-54.
3. Нагрузова Л.П. и др. Несущая способность деревянных конструкций при пожаре. Абакан: Знание, 1996. 304 с.
4. Горшин С.Л. Современные проблемы химической защиты древесины // Актуальные вопросы биоповреждений / Под ред. Б.В. Бочарова. М.: Наука, 1983. С. 15-40.
5. Машляковский Л.Н. и др. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989. 184 с.
6. Анисимов А.А. и др. Биохимические аспекты проблемы защиты промышленных материалов от повреждения микроорганизмами // Актуальные вопросы биоповреждений / Под ред. Б.В. Бочарова. М.: Наука, 1983. С. 77-102.
7. Шинкарук Б.Н. и др. ЛКМ. 1986 № 6. С. 28-29.
8. Смирнов В.Ф. и др. ЛКМ 1993. № 6. С. 15-16.
9. Коваль Э.З. и др. ЛКМ. 1994. № 1. С. 20-22.
10. Коссиор Л.А., Ньюша Ю.П. Микология и фитопатология. 1979. Т. 13, № 3. С. 266.
11. Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микродефекторы промышленных материалов. Киев: Наук. думка, 1989. 192 с.
12. Билай В.И. Основы общей микологии. Киев: Выща школа, 1989. 392 с.
13. Калацкая Л.М. и др. ЛКМ. 1989. № 3. С. 96-97.
14. Лялюшко С.М., Якушин Ф.С. ЛКМ. 1988. № 1. С. 45-48.
15. Малама А.А. и др. ЛКМ. 1988. № 5. С. 41-43.

* В настоящее время вопрос определения биостойкости Пк нельзя считать однозначно решенным как по результатам ускоренных испытаний, так и в отношении используемого терминологического аппарата [15]. Результаты натурных испытаний свидетельствуют, что по истечении 2-х лет эксплуатации на чердачных помещениях биопоражение древесины с Пк «Эндотерм 250103», модифицированное Си-НФ (0,01%), не превышает 1 - 2 баллов. Испытания продолжаются.