

А
В 75

На правах рукописи

3. Беленков Д.А., Воробьева М.В. Перспективы разработки и применения антисептиков на основе соединений фтора и бора // Вклад ученых и специалистов в развитии химико-лесного комплекса: Тез.докл. обл. науч.-техн. конф. Свердловск, 1991. С.151-152.

4. Воробьева М.В. Исследование влияния шестивалентного хрома на токсичность и фиксацию в древесины фтора и бора в составе хромо-фтороборных антисептиков // Там же. С.154-155.

5. Исаева Л.Г., Воробьева М.В. Принципы разработки антисептиков на основе соединений хрома, мышьяка, бора и фтора // Охрана лесных экосистем и рациональное использование лесных ресурсов: Тез.докл. 2 Всес. науч.-техн. конф. Ч.3. Москва, 1991. С.143-144.

6. Воробьева М.В. Оценка токсичности фтористого натрия и борной кислоты для пленчатого домового гриба // Проблемы лесной биогеоценологии и методологические основы их решения: Тез.докл. Междунар. конф. Йошкар-Ола, 1992. С.62.

7. Беленков Д.А., Воробьева М.В. Повышение биостойкости древесины – важный фактор в сохранении и восстановлении лесов // Проблемы восстановления лесов на Урале: Тез.докл. науч.-практ. конф. Екатеринбург, 1992. С.73-75.

8. Воробьева М.В. Повышение эффективности защиты древесины – один из путей улучшения экологической обстановки // Экологическая безопасность населения в зонах градопромышленных агломераций Урала: Тез.докл. науч.-техн. конф. Пермь, 1995. С.50-51.

9. Воробьева М.В. Возможность применения некоторых соединений бора для защиты древесины // Актуальные проблемы лесоведения: Тез.докл. рег. конф. Екатеринбург, 1996. С.15-16.

10. Воробьева М.В. Новый комбинированный антисептик Бофор // Строение, свойства и качество древесины – 96. М.-Мытищи, 1996. С.25-28.

11. Беленков Д.А., Воробьева М.В. Исследование токсичности и защищающей способности соединений фтора и хрома для пленчатого домового гриба // Леса Урала и хозяйство в них. Екатеринбург: Уральская государственная лесотехническая академия, 1999. Вып.19. С.27-32.

12. Беленков Д.А., Воробьева М.В. Универсальная антисептическая паста на Бофоре // Там же. С. 33-36.

1303

ВОРОБЬЕВА Марина Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ И ЗАЩИЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА И БОРА В КАЧЕСТВЕ АНТИСЕПТИКОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

06.01.11 - Защита растений

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Воробьева

Подп. в печать 07.07.2003 г. Объем 1,16 п.л. Зак. 468. Тираж 100.
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, ООП.

Екатеринбург - 2003

Работа выполнена на кафедре ботаники и защиты леса Уральского государственного лесотехнического университета.

Научный руководитель - доктор биологических наук, профессор, заслуженный лесовод России Беленков Д.А.

Официальные оппоненты - доктор биологических наук, профессор Мухин В.А.,

- кандидат сельскохозяйственных наук, доцент Чернышова В.А.

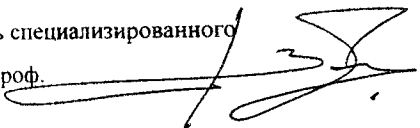
Ведущая организация - Главное управление природных ресурсов и охраны окружающей среды по Свердловской области.

Защита диссертации состоится 23 октября 2003 года в 10⁰⁰ час. на заседании специализированного совета Д 212.281.01 Уральского государственного лесотехнического университета по адресу: 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 36, ауд.320.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного лесотехнического университета.

Автореферат разослан 22 сентября 2003 года.

Ученый секретарь специализированного совета, д.с.-х.н., проф.



С.В.Залесов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Увеличение срока службы объектов, выполненных с использованием древесины и древесных материалов, позволит рациональнее и экономичнее использовать лесные ресурсы. Длительная стойкость древесины достигается путем ее обработки химическими средствами защиты.

К настоящему времени предложено значительное число антисептиков, но тем не менее ощущается острая нехватка защитных средств из-за высокой стоимости одних и слабой токсичности по отношению к биоразрушителям, либо ненадежной фиксации других. Особое значение имеет класс опасности химической защиты древесины. Необходимо изыскивать эффективные препараты, которые не окажут неблагоприятного воздействия на окружающую среду и удовлетворят всем необходимым требованиям.

Антисептики, в составе которых имеются фтор и бор с различными добавками, обеспечивают высококачественную защиту древесины в сложных условиях эксплуатации, и их использование постоянно растет во всем мире. Разработка и обоснование возможности получения фтор-борных антисептиков готовой формы, предохраняющей древесину на уровне лучших зарубежных препаратов и не оказывающих отрицательного воздействия на человека и окружающую природную среду, имеет большое научное и практическое значение.

Цель и задачи исследования. Цель работы – разработка новых эффективных антисептиков для древесины на основе соединений фтора и бора.

Задачи исследований.

Исследование токсичности некоторых соединений фтора и бора для пленчатого домового гриба вероятностным методом.

Определение защищающей способности антисептиков на основе соединений фтора и бора в лабораторных условиях по вероятности защиты древесины.

Снижение класса опасности препарата с целью более широкого его применения для защиты древесины.

Поиск перспективных соединений бора для использования их в качестве антисептиков для защиты древесины от гниения.

Определение некоторых технологических свойств антисептика для защиты древесины от гниения.

Составление рекомендаций по практическому применению антисептика Бофор.

Научная новизна. Экспериментально, вероятностным методом исследована токсичность для пленчатого домового гриба ряда составов на основе соединений фтора и бора.

Научная библиотека
УГЛТУ
г.Екатеринбург

Впервые биологическим методом определено количество фтор- и борсодержащих соединений в древесине.

Впервые разработан и предложен для широкого применения антисептик на основе фтора и бора, относящийся к III классу опасности.

Практическая ценность. Получен новый защитный состав (Бофор) из недорогих и распространенных компонентов, что дает возможность выпускать препарат малыми партиями и расширить ассортимент имеющихся антисептиков.

Снижение класса опасности химического препарата позволит более широко применять его в народном хозяйстве без отрицательного воздействия на окружающую среду.

Даны обоснованные рекомендации по применению фтор-борного антисептика в народном хозяйстве и в индивидуальном строительстве в виде раствора, универсальной пасты и антисептических бандажей. Препарат разрешен для розничной торговли.

Разработка и применение различных форм препарата (раствор, паста, бандаж) облегчает его хранение, транспортировку и использование для древесины.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований были представлены на научно-технической конференции «Возможности производства и применения мышьяковых антисептиков для защиты древесины и других материалов от биоповреждений» (Свердловск, 1988), на Всесоюзной научно-технической конференции «Модифицирование и защитная обработка древесины» (Красноярск, 1989), на областной научно-технической конференции «Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса» (Свердловск, 1991), на 2-й Всесоюзной научно-технической конференции «Охрана лесных экосистем и рациональное использование лесных ресурсов» (Москва, 1991), на Международной конференции молодых ученых «Проблемы лесной биогеоэкологии и методологические основы их решения» (Йошкар-Ола, 1992), на научно-практической конференции «Проблемы восстановления лесов на Урале» (Екатеринбург, 1992), на региональной научно-технической конференции «Экологическая безопасность населения в зонах градопромышленных агломераций Урала» (Пермь, 1995), на 2-м международном симпозиуме «Строение, свойства и качество древесины – 96» (Мытищи, 1996), в сборнике «Леса Урала и хозяйство в них» (Екатеринбург, 1999) и др.

По теме диссертации опубликовано 12 работ.

Работа внедрена на опытном заводе УНИХИМ.

Структура и объем работы. Диссертация содержит введение, 7 глав, выводы, заключение, список литературы из 334 наименований (в том числе 113 иностранных), приложения. Общий объем 146 страниц, в тексте 26 таблиц, 16 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Состояние вопроса

Наиболее распространенными методами химической защиты древесины, позволяющими увеличить ее долговечность, являются консервирование и антисептирование. Поэтому защитной обработке как составной части общего комплекса природоохранных мероприятий, направленных на снижение объемов лесозаготовок, во всем мире уделяется большое внимание. Различные условия эксплуатации древесины, существование множества видов биоразрушителей, наличие химических ресурсов, требования техники безопасности и экономики обуславливают разнообразие антисептиков (Петри, 1953; Горшин, 1959; Хунт, Гэррат, 1961; Калниньш, 1971; Kirk, 1983; Чащина, 1985, 1987; Варфоломеев, 1987, 1989, 1990; Monch, 1987; Крейтус, Малере, Лусе и др., 1989; Falla, 1990; Леонович, 1990 и др.).

Поиску новых антисептиков посвящено большое число работ (Чураков, 1970; Созонова, 1978; Максименко, 1980; Johanson, 1980; Nicholas, 1987; Беленков, 1988 и др.). Разработка сложных по составу антисептиков ведется в следующих направлениях: создание многофункциональных препаратов, одновременно защищающих древесину от увлажнения и гниения, от биоразрушения и возгорания; создание препаратов направленного действия, защищающих древесину в разных условиях эксплуатации (Максименко, Горшин, 1985). Подбираются композиции из химических продуктов, которые в определенном сочетании обеспечивают необходимый эффект защиты за счет возникновения явления синергизма и улучшения эксплуатационных характеристик рабочих растворов (Варфоломеев, Чащина, Лебедева, 1988).

Учитывая небольшую по сравнению с зарубежной номенклатуру отечественных антисептиков, при создании новых часто используют серийно выпускающиеся в нашей стране химические вещества. Перспективными антисептиками могут явиться защитные средства на основе соединений фтора и бора. Наличие фтора в пропиточных составах предопределяет их защитное действие для древесины. Наиболее часто в литературе встречаются сведения о применении фтористого натрия в качестве как самостоятельного антисептика (Голдин, 1951; Беленков, 1967), так и составной части многокомпонентных антисептиков (Kirk, 1972). Имеется часть препаратов, включающих борную кислоту (Троицкая, Матицина, 1980; Giebelger, Hartner, Wehle и др., 1990). Исследователи часто включают эти элементы в создаваемые комбинированные защитные средства (Кауфман, Эрмуш, Калниньш, 1974; Johanson, 1978, 1980; Эрмуш, Андерсоне, 1980; Лусе, 1988). Установлено, что такие препараты отличаются лучшими защитными средствами, чем фтористый натрий или другие антисептики, содержащие фтор и бор в отдельности.

Анализ химического состава ряда существующих антисептиков показал, что наряду с действующим веществом (фтор, мышьяк) присутствуют добавки хрома, меди и др. для лучшей фиксации препаратов в древесине. Однако хромсодержащие препараты сильнее корродируют металлические изделия в деревянных объектах и являются высокотоксичными для человека и окружающей среды. Одна из целей работы – правильный выбор соотношения компонентов в препарате и концентрации пропиточного раствора. В работе также осуществлен и обоснован поиск наиболее выгодной и безопасной формы применения антисептика.

Глава 2. Методы исследования

Для оценки токсичности и защищающей способности против дереворазрушающих грибов использовался разработанный Д.А.Беленковым (1966, 1968, 1969, 1972) вероятностный метод как наиболее приемлемый при исследовании антисептиков для древесины и учитывающий биологические особенности дереворазрушающих грибов. Все соединения исследованы в лабораторных условиях на токсичность против пленчатого домового гриба *Coniophora puteana* (Schumach.: Fr.) P. Karst. Разрушительная активность гриба оценивалась по степени разрушения им образцов древесины. В специально оборудованном боксе образцы размером 20 x 20 x 10 мм помещали в колбы на культуру на 40 суток. Их разрушение определено как отношение веса разрушенной древесины к абсолютно сухому весу образца. Данные статистически обработаны.

При исследовании антисептиков в качестве антисептических растворов использовали различные концентрации фторидов, боратов, бихроматов, борной кислоты, связующие на основе фтора и бора, приготовленные как из чистых, так и из технических продуктов.

Для испытаний антисептиков на токсичность производили вакуумную пропитку образцов в виде куба со стороной 5-6 мм из мелкослойной заболони сосны. Содержание компонентов составов и концентрация растворов варьировались в целях поиска наиболее оптимального их соотношения. Для каждой дозы определялось относительное количество образцов, не разрушенных грибом в процессе испытания. Эти относительные количества принимали в качестве вероятностей защиты для каждой концентрации. Вероятности защиты древесины переводились в условные единицы (пробиты), по пробитам и содержанию сухого антисептика в древесине (в %) строились графики, по которым определялась доза антисептика, обеспечивающая 95 %-ный уровень защиты. Защищающая способность определена по ГОСТ Р 50241-92 и вероятностным методом (Созонова, 1978). Защищающая способность оценивалась путем определения вероятности защиты древесины от разрушения пленчатым домовым грибом до и после контакта с водой.

Используемый биологический метод позволяет определить биостойкость древесины, содержание препарата в древесине и его фиксацию. Биологическая оценка степени фиксации антисептика дана на основании наблюдений за обрастанием образцов мицелием гриба и их разрушением. Химическая – путем анализа промывной и отфильтрованной воды специальными способами осуществлялась в УНИХИМе. Зная степень вымывания биоцида из древесины, можно дать достаточно точные рекомендации относительно области применения пропитанной древесины.

Для оценки глубины проникновения антисептиков в древесину использовался метод индикаторов (Калниньш, 1966) и вероятностный метод.

Растворимость составов в воде определялась визуально по отсутствию или образованию осадка за определенный период.

Коррозионное действие антисептиков устанавливалось по ГОСТ 26544-85.

Испытания лабораторных проб паст проведены с использованием образцов свежей сосновой древесины размером 280x600 мм. Площадки 100x100 мм зачищали до заболони, кистью наносили различные виды паст, оборачивали образцы пленкой и помещали в поддон с сырыми опилками.

Токсикологическая оценка антисептика, определение его класса опасности осуществлены в токсикологической лаборатории ОблСЭС Екатеринбургa по стандартным методикам.

Глава 3. Разрушительная активность пленчатого домового гриба

Испытания токсичности и защищающей способности антисептиков для древесины в данной работе проведены биологическим способом, поэтому необходимо было предварительно оценить разрушающую способность пленчатого домового гриба для подтверждения достоверности результатов опытов. Гриб по своей разрушающей силе отнесен к I группе. Оптимальные условия для развития гриба: температура воздуха от +5° до 24° С, влажность древесины 40-65 %, или выше, минимальное увлажнение 25 % (Флеров, 1935; Ключник, 1957; Бондарцева, Пармасто, 1986; Besh-Andersen).

Испытания проводили в специально оборудованном боксе в оптимальных для гриба условиях. Для каждого из 125 образцов определено снижение веса в процентах для того, чтобы оценить разрушающую активность в каждом случае. Во время испытаний отмечалась степень обрастания образцов мицелием гриба. Все образцы были покрыты мицелием на 65-100 %. Мицелий - от очень обильного, пушистого до имеющего вид тонкой желтоватой пленки; на большинстве образцов ватообразный мицелий.

Разрушение древесины определено как отношение веса разрушенной древесины к ее абсолютно сухому весу до испытаний. Известно, что

разрушительная активность гриба подчиняется закону нормального распределения Лапласа-Гаусса (Беленков, 1991). На основании этого закона имеется возможность применения пробит-анализа. Среднее разрушение древесины за 40 суток составило 36,4 %. Основное отклонение 9,5 %. Ошибка среднего значения 1,23 %. Полученные результаты вполне согласуются с литературными данными, из чего следует, что гриб обладает достаточной разрушительной активностью и пригоден для дальнейшей экспериментальной работы.

Глава 4. Исследование токсичности и защищающей способности соединений фтора и бора для пленчатого домового гриба

Свойства приведенных ниже композиций как антисептиков для древесины не были изучены ранее. Выводы об их пригодности к применению в качестве защитных средств можно сделать, исследовав их токсичность и защищающую способность.

1. Фтористый натрий с бихроматом натрия. Антисептики, содержащие эти вещества, обычно имеют в своем составе также соединения мышьяка, меди или других элементов. Известно, что при добавлении хрома резко снижается токсичность сернокислой меди в составе хромо-медных антисептиков (Беленков, Созонова, 1979), подавляется токсичность хромо-мышьяковых (Исаева, 1989). Можно предположить, что токсичность фтористого натрия будет снижаться при введении в препарат бихроматов.

Изучено влияние добавок шестивалентного хрома на токсичность фтористого натрия путем определения вероятности защиты древесины от разрушения пленчатым домовым грибом. Концентрации растворов – от 0,05 до 1,5 %. Содержание сухого препарата в процентах к массе сухой древесины – от 0,0862 до 2,6758. Отношение фтористого натрия к хрому – от 1:0 до 1:2. При добавках шестивалентного хрома к фтористому натрию наблюдалось подавление токсичности последнего, которое было более существенным при высоких содержаниях хрома относительно фтористого натрия. Таким образом, для защиты древесины допустимо использование смеси фтористого натрия с бихроматом натрия, если концентрация состава будет в пределах 0,5 – 1,0 % и добавки хрома будут меньше количества фтористого натрия. Исследования защищающей способности смесей показали ее снижение с увеличением количества хрома. Из 10 испытанных составов можно рекомендовать к применению раствор 0,625 %-ной концентрации, содержащий 0,5 % NaF и 0,125 % Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O.

2. Тетрафторборат меди с сульфатом аммония. Для получения этой смеси растворяли чистые соединения: сульфат меди, борную кислоту и фторид аммония.

3. Тетрафторборат кальция с декаборатом аммония. Смесь получена путем смешения фторида аммония, бората кальция и воды.

Тетрафторбораты (ТФБ) широко применяются в качестве компонентов антисептиков. Композиции № 2 и 3 ранее не испытывались. Результаты оценки токсичности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Оценка токсичности смесей Cu(BF₄)₂+(NH₄)₂SO₄ (№ 2) и Ca(BF₄)₂+(NH₄)₂O 5B₂O₃ (№ 3) для пленчатого домового гриба по вероятности защиты древесины

Концентрация раствора, %	Смесь № 2			Смесь № 3		
	содержание сухого препарата в древесине, %	вероятность защиты	пробит	содержание сухого препарата в древесине, %	вероятность защиты	пробит
0.03125	0,0536	0,125	3,85	0,0550	0,44	4,85
0.06250	0.1032	0,175	4,06	0,1172	0,62	5.30
0.12500	0.2063	0,35	4,63	0,2183	0,70	5,52
0.25000	0.4329	0,80	5,84	0,4374	0,68	5,47
0.50000	0.8509	1,00	-	0,8412	0,62	5,30

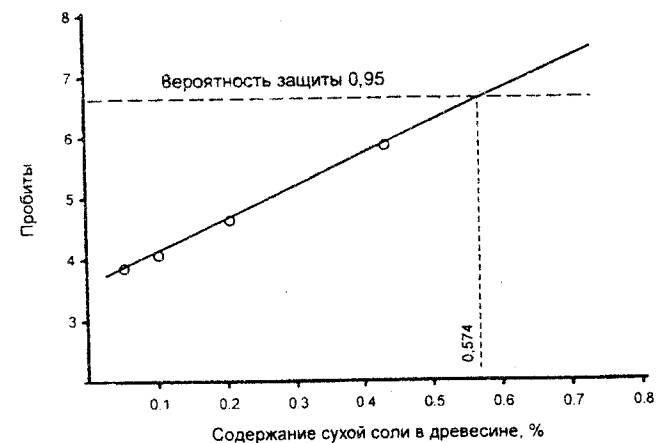


Рис. 1. Пробит-график действия смеси тетрафторбората меди и сульфата аммония на пленчатый домовый гриб.

Смесь № 2: выбранные концентрации пропиточных растворов и содержание бора и фтора в древесине перекрывают диапазон доз с неполным защитным эффектом. Это позволяет построить пробит-график

(рис.1) и определить дозу, обеспечивающую 95 %-ный уровень защиты древесины от разрушения, которая равна 0,574 %. Для рекомендуемых растворов запас защиты должен составлять минимум 5-7 раз. Следовательно, на практике должны применяться растворы смеси № 2 с концентрацией не менее 3-4 %.

Смесь № 3. Построить пробит-график нельзя, так как вероятность защиты древесины в диапазоне испытанных концентраций практически не изменяется. Для достижения цели необходимо повысить концентрации растворов, что может увеличить опасность токсического действия препарата на человека и окружающую среду.

Состав, содержащий ТФБ меди, предпочтительнее. Окончательный вывод о его пригодности к применению сделан после исследования защищающей способности смесей. Наблюдается значительное вымывание антисептиков из древесины. Некоторая фиксация антисептиков в древесине происходит, но их количество очень мало, и вероятность защиты находится на низком уровне.

Смеси №№ 4-9. 4. Тетрафторборат (ТФБ) натрия с карбонатом калия.

5. ТФБ натрия с хлоридом калия.

6. ТФБ натрия с гидроксидом калия.

7. ТФБ аммония с карбонатом калия.

8. ТФБ аммония с хлоридом калия.

9. ТФБ аммония с гидроксидом калия.

В составах 4-9 соединения калия добавляли для уменьшения вымываемости ТФБ из древесины. Для создания в древесине малорастворимых или нерастворимых соединений и, как следствие, для снижения их вымываемости проведены двойные пропитки образцов. Первую осуществляли хорошо растворимыми в воде ТФБ натрия и аммония, вторую – растворами соединения калия. Введение соединений калия в раствор, содержащий ионы BF_4^- , привело бы к выпадению осадка уже на стадии его приготовления. Образцы пропитывали дистиллированной водой и промывали. Анализ промывной воды показал высокое содержание в ней фтора и бора. При биологических испытаниях на культуре гриба учитывалась вероятность защиты от разрушения древесины грибом. Следует отметить более высокую токсичность для пленчатого домового гриба ТФБ аммония по сравнению с ТФБ натрия. Двойная пропитка КС1 и ТФБ аммония защитила древесину на 100%, однако, учитывая высокую концентрацию раствора и поглощение его древесиной ожидаемого эффекта не получено. Можно утверждать, что двойная пропитка соединениями калия и ТФБ натрия и аммония не обеспечивает надежную фиксацию действующих веществ в древесине и ее не следует рекомендовать для защиты деревянных деталей в тяжелых условиях эксплуатации.

10. Алюмохромфосфатсвязующее (АХФС). Состоит из оксидов бора, фосфора, алюминия и хрома. Разработка этого связующего велась для промышленных нужд. В качестве антисептика не применялось.

11. Алюмоборфосфатсвязующее (АБФС). Состоит из оксидов бора, фосфора и алюминия. Также разрабатывалось для промышленности, например, в качестве огнеупоров, связующих для изготовления различных материалов, в том числе изделий из древесины, ДСП, ДВП.

Результаты испытаний представлены в табл.2.

Таблица 2

Оценка токсичности и защищающей способности АБФС и АХФС для пленчатого домового гриба

Концентрация раствора по бору. %	Содержание сухого вещества в древесине. %	Вероятность защиты		Пробит	
		до вымывания	после вымывания	до вымывания	после вымывания
Алюмоборфосфатсвязующее					
0.00625	0.0115	0,30	0,02	4,47	2,94
0.01250	0.0243	0.42	0,02	4,80	2,94
0.02500	0.0496	0,36	0,04	4,66	3,24
0.05000	0.0981	0,48	0,02	4,95	2,94
0.10000	0.2081	0,56	0,04	5,15	3,24
Алюохромфосфатсвязующее					
0.00625	0.0111	0,82	0,02	5,92	2,94
0.01250	0.0231	0,82	0,02	5,92	2,94
0.02500	0.0472	0,74	0,02	5,64	2,94
0.05000	0.0990	0,80	0,08	5,84	3,59
0.10000	0.2255	0,14	0,09	3,92	3,66

Токсичность обоих связующих невысока, так как вероятность защиты древесины от разрушения меньше 0,95; это подтверждает и полное обрастание образцов мицелием гриба. Для образцов, подвергшихся вымыванию, преобладала сильная степень разрушения, что показывает слабую фиксацию препаратов в древесине. В представленном виде составы для защиты древесины от гниения непригодны.

12. Латурал X, включающий фтор, оксид бора, оксид хрома и аммиак, и являющийся аналогом латвийского препарата "Эрлит". Были приготовлены пропиточные растворы четырех типов, содержание хрома от фтора и бора 0; 30; 60; 100 процентов соответственно. Наилучшим оказался состав 2 (4 %-ный Латурал X с бихроматом натрия). Увеличение

содержания хрома не оказало положительного влияния на фиксацию фтора и бора в древесине.

13. МХБ, включающий медный купорос, бихромат натрия, борную кислоту и воду. Взяты чистые соединения. Состав является аналогом ХМББ-1212, разработанного для защиты древесины от биоразрушения и возгорания. Образцы после пропитки были подвергнуты вымыванию в воде в течение 10, 30, 60 суток. Все образцы, кроме невымывавшихся, обросли мицелием гриба на 100 % и были разрушены в средней или слабой степени, что не подтверждает хорошую фиксацию состава в древесине увеличение срока вымывания снизит степень защищенности древесины. В составе имеется вещество I класса опасности и раствор приготовлен высокой концентрации, следовательно, применение состава следует ограничить.

Глава 5. Исследование свойств антисептика Бофор

На основании наших исследований, выполненных по договору УНИХИМа, разработан защитный состав, включающий борную кислоту и фтористый натрий. Состав назван Бофором по наименованию входящих в него элементов.

Оценка токсичности NaF для пленчатого домового гриба в присутствии различных количеств H₃BO₃. Для выяснения изменения токсичности смеси фтористого натрия с борной кислотой при различных соотношениях компонентов были приготовлены растворы, в которых последовательно увеличено содержание борной кислоты по отношению к фтористому натрию. Токсичность оценивалась биологическим методом по разрушению образцов древесины грибом (табл. 3).

Таблица 3

Защита древесины смесью фтористого натрия и борной кислоты

Соотношение фтористого натрия и борной кислоты	Концентрация пропиточного раствора, %			Содержание сухой соли в сухой древесине, %	Количество неразрушенных образцов, %
	по фтористому натрию	по борной кислоте	общая		
1 : 0	0,015	-	0,015	0,0232	9
1 : 1	0,015	0,015	0,030	0,0467	23
1 : 2	0,015	0,030	0,045	0,0692	26
1 : 3	0,015	0,045	0,060	0,0902	34
1 : 4	0,015	0,060	0,075	0,1176	33
Контроль	-	-	-	-	-

Наилучшим оказался раствор с концентрацией 0,06 % при соотношении фтористого натрия и борной кислоты 1 : 3. Дальнейшее увеличение содержания борной кислоты нецелесообразно, так как оно не приводит к усилению токсичности антисептика, хотя образцов, разрушенных в сильной степени при наивысшей концентрации раствора значительно меньше. Вероятность защиты не превысила 95 %-ного уровня, значит, для получения токсичной по отношению к грибу смеси следует повысить концентрацию раствора.

Исследование токсичности Бофора. На основании анализа полученных в предыдущих опытах результатов в качестве антисептика выбрана смесь борной кислоты и фтористого натрия в соотношении 44 : 12. Изначально испытаны растворы с достаточно высокими концентрациями - от 0,125 до 1,5 %. Поскольку после испытаний ни один образец не был разрушен грибом ни в какой степени, концентрации растворов были снижены таким образом, чтобы наименьшие концентрации растворов предыдущего опыта перекрывались наибольшими последующего опыта. Концентрации растворов, использовавшихся во втором опыте - 0,015625-0,25 %. Результаты испытания образцов древесины на культуре пленчатого домового гриба представлены в табл.4. По данным табл.4 построен пробит-график токсического действия Бофора на пленчатый домовый гриб (рис.2). По пробит-графику определена доза Бофора, обеспечивающая защиту древесины с вероятностью 95 % - 0,186% от массы сухой древесины.

Таблица 4

Оценка токсичности Бофора для пленчатого домового гриба по вероятности защиты древесины от разрушения

Концентрация пропиточного раствора, %	Содержание сухого препарата к сухой древесине, %	Вероятность защиты древесины	Пробит
1,50000	2,5362	1,00	-
1,00000	1,5434	1,00	-
0,50000	0,7517	1,00	-
0,25000	0,3902	1,00	-
0,12500	0,1856	1,00	-
0,25000	0,4472	0,98	7,02
0,12500	0,2163	1,00	7,35 ^x
0,06250	0,1162	0,47	4,92
0,03125	0,0548	0,09	3,65
0,01562	0,0270	0,04	3,29

^x Условный пробит, предполагающий вероятность защиты 0,99

Исследование защищающей способности Бофора. Поскольку фтористый натрий и некоторые антисептики, содержащие борную кислоту, относятся к легковымываемым, можно предположить, что вымываемость Бофора также будет высока. Образцы древесины, пропитанные Бофором, вымывались в воде в течение 5 суток, затем устанавливались на культуры гриба. Степень разрушения и вероятность защиты приведены в табл.5.

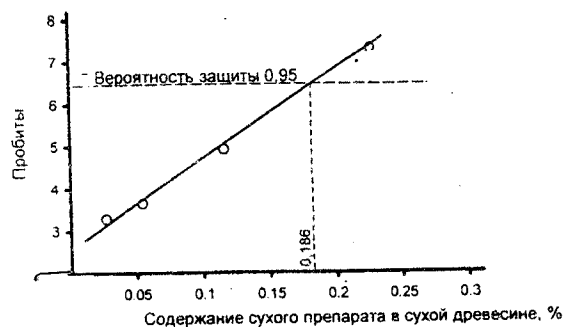


Рис.2. Пробит-график токсического действия Бофора на плесневый грибок

Устойчивость Бофора к вымыванию из древесины

Концентрация раствора, %	Степень разрушения образцов, % от числа группы образцов			Не разрушено, %	Вероятность защиты древесины	
	сильная	средняя	слабая		до вымывания	после вымывания
Опыт 1						
1.50000	28	34	26	12	1,00	0,12
1.00000	26	36	14	24	1,00	0,24
0.50000	34	38	8	20	1,00	0,20
0.25000	74	6	10	10	1,00	0,10
0.12500	78	8	10	4	1,00	0,04
Опыт 2						
0.25000	51	38	9	2	0,98	0,02
0.12500	47	44	9	0	1,00	0,00
0.06250	67	22	9	2	0,47	0,02
0.03125	58	38	4	0	0,09	0,00
0.01562	58	29	11	2	0,04	0,02

Так как все растворы слабо удерживались в древесине, для получения объективной оценки вымывания Бофора концентрация раствора повышена до 4 %.

Образцы испытаны на культуре гриба в чашках Петри. Защищенность образцов антисептиком оценена по обрастанию древесины мицелием и по степени ее механического разрушения грибом. Наличие мицелия на образцах практически всегда свидетельствует о том, что древесина подвергается разрушению (табл.6).

Таблица 6

Влияние вымывания на степень разрушения образцов

Продолжительность вымывания образцов в воде	Степень разрушения, % от числа группы образцов			Всего разрушено образцов, %	Не разрушено образцов, %
	сильная	средняя	слабая		
Без вымывания	3	0	0	3	97
2 суток	0	0	10	10	90
5 суток	10	1	3	14	86
10 суток	21	9	19	49	51
15 суток	38	30	22	90	10
Контроль(без пропитки)	33	32	17	100	0

Резкое уменьшение содержание антисептика в древесине происходит после 5 суток промывания образцов в воде. После 15 суток промывания разрушение древесины приближается к 100 %. Данные о вымывании Бофора подтверждают слабую фиксацию NaF и H₃BO₃ в древесине. Древесину, пропитанную Бофором, не следует применять в открытых сооружениях и для изготовления деталей, контактирующих с грунтом.

Исследование растворимости Бофора и глубины его проникновения в древесину. Из литературных источников известно, что растворимость NaF в воде 4,5 %, H₃BO₃ - 4,8 % по массе при 20°C. Следует ожидать, что растворимость Бофора также будет в этих пределах. Испытанные растворы Бофора не образывали осадка. Смесь хорошо растворялась в воде, но для лучшего растворения желателен подогрев до 80°C.

Диффузия антисептика в древесину оценивалась химическим и биологическим способами. Имея данные о глубине проникновения антисептика, можно определить его требуемое количество для пропитки пиломатериалов заданных размеров.

Вместе с Бофором испытан 4 %-ный раствор, содержащий 4 весовые части борной кислоты, 1 – фтористого натрия, 0,5 – бихромата натрия. Стальные пластины через 21,5 месяца прокорродировали в слабой степени.

После испытаний коррозионной активности Бофора при двух режимах погружения пластинок (1 – образец погружен в раствор полностью, 2 – наполовину) получены следующие результаты: потеря массы образца 1 – 13,43 %, 2 – 7,86 %; глубина проникновения коррозии 1 – 0,0598 мм/год, 2 – 0,0355 мм/год, что по ГОСТ 26544-85 соответствует средней коррозионной агрессивности раствора.

Глава 6. Испытания антисептической пасты на Бофоре

Действие антисептических паст основано на способности антисептика диффундировать в древесину с влажностью более 40%, а также в древесину, увлажняющуюся при эксплуатации. Основные способы диффузионной пропитки: нанесение защитного средства на поверхность изделий – диффузионная выдержка; нанесение на поверхность – гидроизоляция; нанесение на поверхность без диффузионной выдержки; пропитки бандажированием. Производимые пасты для древесины на основе фтористого натрия относятся в основном ко 2 классу опасности и не разрешены для индивидуального использования в качестве товаров народного потребления. Снижение класса опасности позволит расширить область применения пасты.

Антисептик Бофор, на основе которого предполагается изготовление пасты, относится к 3 классу опасности; остается подыскать сравнительно дешевое, отвечающее всем предъявляемым к нему требованиям связующее для антисептической пасты, которое к тому же не приведет к повышению класса опасности смеси. Лабораторией флотореагентов института Механобр разработан реагент типа ЗТМ (заменитель таллового масла), предназначенный для использования в качестве собирателя при флотационном обогащении железных и марганцевых руд. Реагент ЗТМ представляет собой продукт совместного расщепления таллового лека, являющегося отходом целлюлозно-бумажных комбинатов, и эфирокислот и предлагается в качестве связующего в антисептической пасте на Бофоре.

Токсикологической лабораторией Свердловской областной санэпидемстанции дана санитарно-токсикологическая оценка флотореагента ЗТМ-1, который отнесен к химическим продуктам 3-4 класса токсикологической опасности.

При приготовлении пасты требуемое количество действующего вещества для 95 %-ной защиты древесины от разрушения определяется биологическим путем – вероятностным методом. Известно, что доза NaF, обеспечивающая защиту древесины с вероятностью 0,95, составляет 0,063% сухой соли к весу сухой древесины. Произведен расчет потребного количества NaF как наиболее токсичного компонента смеси для защиты древесины с плотностью 0,45 г/см³ (табл.7).

Составы паст: № 1 – Бофор; № 2 – борная кислота, кремнефтористый натрий, карбонат натрия, № 3 – фтористый натрий. Количество антисептика в г на 100 г пасты соответственно: 18,7; 19,3; 22,4. После 2

месяцев испытаний антисептики полностью пропитали заболонь и диффундировали вдоль волокон. Глубина проникновения определена с использованием стандартных проявителей.

Таблица 7

Содержание NaF на поверхности и в глубине древесины

Кратность защиты фтористым натрием	Количество NaF, г/м ² при глубине проникновения, мм					
	10	20	30	40	50	60
1	2,7	5,4	8,1	10,8	13,5	16,2
2	5,4	10,5	16,2	21,6	27,0	32,4
3	8,1	16,2	24,6	32,4	40,5	48,6
4	10,8	21,6	32,4	43,2	54,0	64,8
5	13,5	27,0	40,5	54,0	67,5	81,0
6	16,2	32,4	48,6	64,8	81,1	97,2
7	18,9	37,8	56,7	75,6	94,5	113,4
8	21,6	43,2	64,8	86,4	108,0	129,6
9	24,3	48,6	72,9	97,2	121,5	145,8
10	27,0	54,0	81,0	108,0	135,0	162,0
11	29,7	59,4	89,1	118,8	148,5	178,2
12	32,4	64,0	97,2	129,6	162,0	194,4
13	35,0	70,2	105,3	140,4	175,5	210,6

Глава 7. Применение антисептика Бофор

Фтористые препараты обладают высокой токсичностью не только для дереворазрушающих грибов, но и для человека и животных (2 класс опасности), что является их недостатком и ограничивает применение. Предложенное массовое соотношение NaF:H₃BO₃ -1:(2,8-4,5) позволяет снизить токсичность готового продукта за счет введения борной кислоты. При увеличении количества борной кислоты биоогнезащитные свойства антисептика усиливаются, растворимость падает, возрастает его расход; при уменьшении – повышается класс опасности. Предпочтительно соотношение компонентов 1:(3,2-3,6). Токсикологические параметры препарата исследованы в лаборатории Областной санэпидемстанции. Результаты опытов на белых крысах отражены на рис.3. По величине LD₅₀ препарат отнесен к веществам 3 класса опасности. По результатам исследований составлен токсикологический паспорт антисептика.

Сравнительная эффективность препаратов ФБС и Бофора оценивалась по дозам антисептика, определяющим токсическое действие на пленчатый домовый гриб. При одинаковом количестве препарата в древесине Бофор превосходит ФБС-211 в 6 раз.

Испытания обработанных Бофором древесных элементов проводились в течение 10 лет в жилых и подсобных помещениях. При осмотре деревянных конструкций не выявлены участки пораженной древесины, состояние деревянных элементов удовлетворительное.

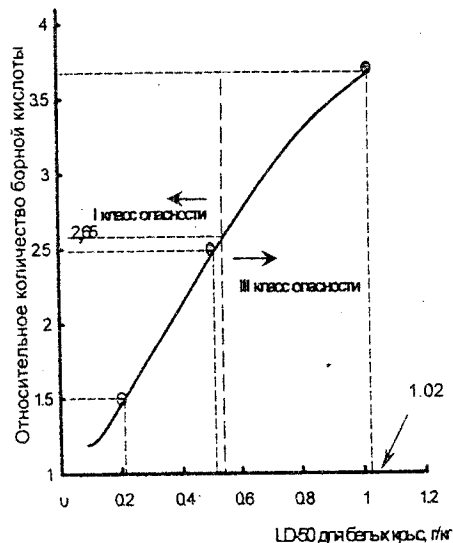


Рис.3. Оценка токсичности смеси борной кислоты и фтористого натрия

На способ получения антисептика Бофор для пропитки древесины Уральским научно-исследовательским институтом Научно-производственного объединения «Кристалл» получен патент № 2033786. На Опытном заводе УНИХИМ был налажен выпуск Бофора для продажи населению через торговую сеть. При хорошей и интенсивной рекламе Бофор как средство защиты древесины найдет широкое применение в садоводстве, индивидуальном строительстве и проч.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально вероятностным методом исследована токсичность и защищающая способность для плесчатого домового гриба более 20 составов, содержащих фтор и бор, и являющихся промышленными связующими, отходами производства или чистыми соединениями.

1.1. Допускается использование как антисептического средства защиты древесины раствора фтористого натрия с бихроматом натрия при соотношении 1:0,25 и концентрации 0,625 %. При больших добавках хрома наблюдается подавление токсичности фтористого натрия.

1.2. Доза смеси тетрафторбората меди с сульфатом аммония, защищающая древесину от разрушения грибом с вероятностью 0,95, составляет 0,574 %. Данный раствор предпочтительнее смеси тетрафторбората кальция с декаборатом аммония, но для его практического применения необходимо повысить концентрацию, что увеличит опасность токсического воздействия на человека и окружающую среду.

1.3. Последовательные пропитки древесины 3 %-ными соединениями калия и 3-3,46 %-ными тетрафторборатами натрия и аммония не обеспечивают надежную фиксацию действующих веществ в древесине и не защищают ее в тяжелых условиях эксплуатации.

1.4. Алюмохромфосфат- и алюмоборфосфатсвязующие, разрабатываемые для промышленных нужд, непригодны в представленном виде для защиты древесины от гниения.

1.5. Увеличение содержания хрома в Латурале X, аналоге препарата Эрлит, не оказало положительного влияния на фиксацию фтора и бора в древесине. Наилучшим оказался 4 %-ный Латурал с 30 %-ным содержанием хрома от фтора и бора.

1.6. Допускается ограниченное применение для защиты древесины от биологического разрушения и возгорания смеси медного купороса, бихромата натрия и борной кислоты в соотношении 2:1:2 в 5 %-ной концентрации и при содержании сухого вещества в древесине 8,62 %.

2. Впервые биологическим методом определено количество фтор- и борсодержащих соединений в древесине.

3. Впервые разработан и предложен для широкого применения антисептик на основе фтора и бора (Бофор), относящийся к III классу опасности. Доза Бофора, обеспечивающая защиту древесины с вероятностью 95 %, - 0,186 % от массы сухой древесины.

4. Исследованы основные технологические свойства Бофора, которые обычно определяются для получения разрешения промышленного изготовления и использования антисептика (глубина проникновения в древесину, растворимость, коррозионное действие и др.).

По сравнению с аналогами упрощен процесс получения антисептика за счет исключения из композиции кальцинированной соды, повышена безопасность процесса за счет снижения класса опасности готового продукта и одновременно улучшены биозащитные свойства препарата, повышена его растворимость.

5. Даны обоснованные рекомендации по разработке и применению различных форм препарата Бофор - раствор, паста, бандаж.

Список публикаций по теме диссертации

1. Созонова В.Н., Исаева Л.Г., Воробьева М.В. Биоповреждения и антисептическая защита деревянных полов животноводческих помещений // Возможности производства и применения мышьяковых антисептиков для защиты древесины и других материалов от биоповреждений: Тез.докл.науч.техн.конф. Свердловск, 1988. С.33-35.

2. Воробьева М.В. Влияние бихромата натрия на токсичность фтористого натрия для плесчатого домового гриба // Модифицирование и защитная обработка древесины: Тез.докл.Всес.науч.-техн.конф. Т.1. Красноярск, 1989. С.108-110.