

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

УДК 674.048.3

Р.Н. Галиахметов, Ю.А. Варфоломеев

Галиахметов Раил Нигаматьянович окончил в 1979 г. Башкирский государственный университет, кандидат химических наук, директор Башкирского научно-исследовательского и проектного института стройматериалов. Имеет 7 патентов на изобретения и более 60 научных трудов в области снижения экологической опасности производств химических биологически активных препаратов.



СОЗДАНИЕ АНТИСЕПТИКОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ С УЧЕТОМ МЕХАНИЗМА ИХ ДЕЙСТВИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Обосновано применение в препаратах для обработки древесины ингредиентов с поверхностно-активными свойствами, которые избирательно концентрируются на поверхности живой клетки, создают пороговую концентрацию биоактивного соединения, что позволяет снизить содержание антисептиков в рабочих растворах.

антисептики, обработка древесины, действие на плесневые, деревоокрашивающие и дереворазрушающие грибы.

Древесина подвержена поражению плесневыми, деревоокрашивающими и дереворазрушающими грибами, а также насекомыми. Плесневые и деревоокрашивающие грибы обычно развиваются при температуре не ниже +5 °С и влажности древесины выше 22 ... 24 %. Они не разрушают целлюлозу, но значительно ухудшают товарный вид лесопродукции и повышают кислотность, создавая тем самым благоприятные условия для поселения и развития более опасных дереворазрушающих грибов, питающихся целлюлозой, что приводит к деструкции древесины [4].

Для защиты от первичных плесневых и деревоокрашивающих грибов широко применяют антисептирование сырых пиломатериалов. Для этого с 30-х годов прошлого века во всем мире широко использовали токсичный пентахлорфенолят натрия (ПХФН) [7]. В нашей стране этот препарат в виде водных растворов находил безальтернативное применение до конца 80-х годов. При этом 10 ... 30 % ПХФН терялось при обтекании пакетов антисептированных пиломатериалов, испарении, чистке и опорожнении ванн на зимний период и др. [3].

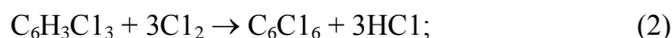
На Чапаевском заводе химических удобрений (ЗХУ) ПХФН является продуктом утилизации отходов, получаемых при изготовлении гексахлорциклогексана (ГХЦГ) с товарным названием линдан (гамма-изомер ГХЦГ). При производстве 1 т линдана образуется до 10 ... 12 т его менее токсичных изомеров.

До 1981 г. на Чапаевском ЗХУ действовала следующая схема [10]: ГХЦГ – трихлорбензол (ТХБ) – гексахлорбензол (ГХБ) – пентахлорфенол (ПХФ) – ПХФН.

Дегидрохлорированием ГХЦГ получали ТХБ:



хлорированием ТХБ – ГХБ:



щелочным гидролизом ГХБ – ПХФ:

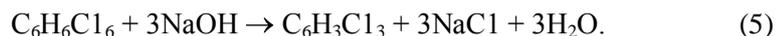


взаимодействием ПХФ со щелочью – ПХФН:



Продукт отфильтровывали и сушили.

Термический способ получения ТХБ из ГХЦГ (реакция (1)) основан на неустойчивости ГХЦГ при температуре 300 ... 500 °С [1]. При разгерметизации оборудования происходило окисление хлорфенолов кислородом воздуха с образованием сверхтоксичных диоксинов. В связи с экологической опасностью термический способ был заменен на дегидрохлорирование водным раствором едкого натра:



На ЗХУ использовали устаревшие технологии и оборудование, не позволяющие обеспечивать четкий контроль базовых параметров производственного процесса (температура, соотношение реагентов), что являлось основной причиной сильной загрязненности целевого продукта побочными, нежелательными примесями, в том числе и высокотоксичными диоксинами [11].

В процессе производства на заводе образовалось большое количество отходов в виде сточных вод и загрязненной соляной кислоты. Отходы без полного обезвреживания собирали в шламонакопителе (резервуар с земляной обваловкой), расположенном на промплощадке ЗХУ. В период половодья 1987 г. в результате аварии была загрязнена опасными токсикантами р. Чапаевка, что нанесло экологический ущерб всему региону. Встал вопрос о закрытии производства ПХФН на Чапаевском ЗХУ.

Однако было решено продолжить выпуск этого продукта для антисептирования сырых пиломатериалов в виде порошкообразной смеси ПХФН с кальцинированной содой (соотношение компонентов 2 : 3). Ориентираться

на эту перспективу, Чапаевский завод освоил производство ПХФН в виде 5 %-го водного раствора без фильтрационного выделения из реакционной массы кристаллизованного целевого продукта. При этом на лесозэкспортные предприятия страны стало попадать большое количество высокотоксичных хлорфенолов и диоксинов [8, 13], которые по обычной технологии оставались в фильтрате и собирались в шламонакопителе.

В связи с тем, что процессы хлорирования фенолов и их производных, как правило, сопровождаются образованием диоксинов [11], было принято окончательное решение о полном прекращении выпуска ПХФН на Чапаевском ЗХУ.

Цель исследований – разработать теоретические основы составления рецептур бесхлорфенольных антисептиков на основе химического сырья, выпускаемого отечественной промышленностью, с учетом специфики воздействия в водной среде их биологически активных ингредиентов на процессы жизнедеятельности живых клеток.

Отечественные бесхлорфенольные антисептики взамен традиционного ПФХН разрабатывали на основе минимизации применения токсичных ингредиентов. При этом учитывали, что действие хлорфенолов и многих других токсинов направлено на подавление процессов внутри клеток [2]. Однако большинство жизненно важных биохимических процессов (ферментативный синтез, протеолиз, лактонизация кислот и т. п.) протекают на поверхности живых клеток. Оболочка блокирует поступление токсичных ингредиентов в клетки. Это замедляет процесс подавления грибов, поражающих древесину. Известно [9], что все нерастворимые пленки, в том числе и клеточные оболочки, несут электрические заряды, играющие существенную роль в поверхностных химических реакциях [12]. Следовательно, интенсивность протекания различных биохимических реакций можно целенаправленно регулировать за счет изменения величины и знака электрического потенциала пленки, например, варьируя рН среды. При изменении потенциала или знака заряда на пленке действие ОН-ионов направлено на снижение скорости обмена веществ между клеткой и питательной средой. Имеются сведения о влиянии рН среды на общее развитие грибов, а также на эффективность действия антисептиков, содержащих ортофенилфенолят натрия [4].

Наиболее приемлемым ингредиентом для регулирования рН рабочих вводимых растворов антисептиков является кальцинированная сода. Она обладает низкой токсичностью по отношению к теплокровным животным, хорошо ингибирует рост простейших биологических объектов.

Необходимо учитывать, что водный раствор соды с определенным рН только ингибирует рост грибов, но не подавляет его полностью. Применение более сильных оснований, например каустической соды, может привести к гидролизу целлюлозы с образованием полисахаридов и разрушению поверхности древесины. Поэтому оптимальным решением при создании антисептиков пониженной экологической опасности является использование кальцинированной соды в качестве ингредиента.

Другая составляющая антисептиков – химические соединения, которые избирательно концентрируются на поверхности живых клеток и создают высокие поверхностные концентрации. К ним относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые приводят к возникновению на поверхности пленки пороговой концентрации биоактивного соединения. Это обусловлено тем, что любая система стремится к минимизации энергии, а молекулам ПАВ с поверхностно-активными свойствами энергетически наиболее выгодно находиться именно на поверхности оболочки. К ПАВ относятся, например, соединения четвертичного аммония или фосфония, соли синтетических жирных кислот, органические фосфаты и т. д. При оральном поступлении в организм теплокровных, в том числе и людей, химические соединения, обладающие свойствами ПАВ, будут частично выводиться за счет их хорошей адсорбции на составляющих пищевого рациона, например на выводимой клетчатке целлюлозы.

На основании теоретических предпосылок для разработки рецептур антисептиков был создан препарат ЭОК, содержащий натриевые соли синтетических жирных кислот и другие компоненты, обеспечивающие ему требуемые эксплуатационные свойства [4]. Этот препарат выпускается серийно отечественной промышленностью и широко применяется на лесозэкспортных предприятиях страны.

Четвертичным соединениям аммония, обладающим гидрофильно-гидрофобными свойствами, характерны как свойства ПАВ, так и способность межфазного переноса. Их целесообразно использовать в средствах химической защиты древесины еще и потому, что они не только поражают живые клетки грибов, разрушающих древесину, но и выполняют роль агентов межфазного переноса других токсинов внутрь клеток. Интенсификация этого процесса ускоряет гибель грибов. Использование таких веществ в рецептуре антисептиков позволяет реализовать эффект синергизма и значительно сократить количество токсичных компонентов общего действия. С учетом этого был разработан антисептик Катан, в состав которого входят соединения четвертичного аммония [4].

Роль агента межфазного переноса в четвертичном соединении аммония играет третичный аммониевый ион:



где R – H, алкил, алкенил, арил и т.п.;

RX – любое вещество, образующее с амином четвертичное соединение.

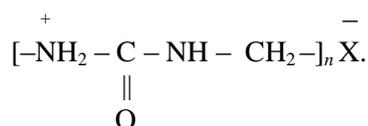
В качестве веществ, способных выполнять роль агента межфазного переноса, можно использовать не только четвертичные соединения аммония, но и ряд других межфазных катализаторов, применяемых в промышленности. Однако при этом необходимо учитывать специфику явлений, происходящих на поверхности раздела клетки и жидкой среды. Внедрив в состав молекулы соединений четвертичного аммония химические группы с заранее известными токсичными свойствами (в качестве анионной состав-

ляющей), можно синтезировать более токсичные соединения, обладающие требуемыми эксплуатационными свойствами.

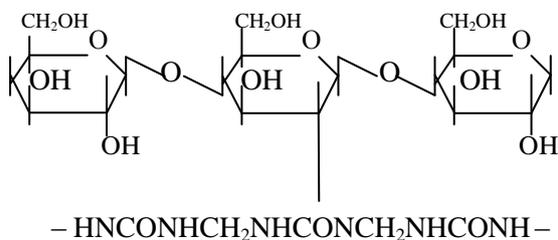
При взаимодействии органического амина с фтористоводородной кислотой получено четвертичное соединение, которое по токсичным свойствам превосходит исходные компоненты. Оно обладает свойствами ПАВ, а третичный аммониевый ион обеспечивает перенос внутрь клеток фтор-ионов и других анионов, подавляющих функции жизнедеятельности. По полученным результатам лабораторных исследований ведется корректировка рецептуры для придания препарату свойств, предъявляемых к средствам химической защиты древесины в климатических условиях всех основных лесных регионов нашей страны.

С точки зрения экологической безопасности весьма перспективным подходом к созданию новых антисептиков является моделирование природных веществ, обладающих ярко выраженным воздействием на биологические объекты. К таким веществам можно отнести, например, соединения хитинового ряда. По своей химической структуре они напоминают целлюлозу, где одна OH-группа заменена на NH=CO. Такие вещества можно получить путем синтеза целлюлозы и производных карбамида [5, 6]. Квантово-химические расчеты показали возможность синтеза таких соединений. По ряду показателей теоретические результаты уже подтверждены экспериментально.

В настоящее время проводятся исследования препарата для защиты древесины, компоненты которого вступают в химическую реакцию с образованием четвертичных аммониевых соединений, проявляющих устойчивое поражающее воздействие на плесневые, деревоокрашивающие и дереворазрушающие грибы. Общая формула соединений на основе мочевиноформальдегидной смолы имеет следующий вид:



При обработке древесины этим препаратом происходит взаимодействие его компонентов с целлюлозой и другими составляющими древесины, что препятствует его вымыванию. Фрагмент целлюлозы, модифицированный предлагаемым препаратом, можно представить как



При высыхании препарата на поверхности древесины образуется слой модифицированного материала. Он обладает биологической активно-

стью, гидрофобными свойствами, снижает интенсивность миграции влаги в древесину, усиливает фиксацию на древесине биоактивных составляющих. Благодаря его использованию упрочняется поверхностный слой, в результате чего снижается образование трещин при усушке древесины в процессе эксплуатации.

Выводы

1. Основываясь на теории двойного электрического слоя, который возникает на поверхности оболочек клеток, можно значительно снизить скорость обменных процессов и ингибировать рост грибов, регулируя поверхностный потенциал. Это уменьшает концентрацию токсичных ингредиентов в препарате и позволяет использовать для антисептиков менее токсичные соединения.

2. Препараты, имеющие в своем составе ингредиенты с поверхностно-активными свойствами, избирательно концентрируясь на поверхности живой клетки, создают пороговую концентрацию биоактивного соединения, что позволяет значительно снизить содержание антисептиков в рабочих растворах.

3. Путем синтеза целлюлозы и производных карбамида можно моделировать такие природные вещества, как соединения хитинового ряда, обладающие выраженной устойчивостью к воздействию биологических объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безобразов Ю.Н., Молчанов А.В., Гар К.А.* Гексахлор, его свойства, получение и применение. – М.: Госхимиздат, 1958. – 316 с.
2. *Варфоломеев Ю.А., Костина Е.Г.* Влияние активных ингредиентов антисептиков на метаболизм и структуру клеток // Лесн. журн. – 1993. – № 1. – С. 82–84. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. *Варфоломеев Ю.А., Лебедева Л.К., Клобукова Н.Н.* Защита лесопродукции от биопоражения при хранении на складах // Совершенствование технологии подготовки сырья к раскрою: Науч. тр. / ЦНИИМОД. – Архангельск, 1988. – С. 109–125.
4. *Варфоломеев Ю.А.* Обеспечение долговечности изделий из древесины. – М.: Ассоль, 1992. – 288 с.
5. *Галиахметов Р.Н., Варфоломеев Ю.А.* Новые антисептики, обеспечивающие долговечность изделий из древесины // Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века: Науч. тр. / БГТАСМ. – Белгород, 2000. – С. 85–86.
6. *Галиахметов Р.Н.* Пленкообразующий антисептик для древесины // Реконструкция и ремонт зданий и сооружений в климатических условиях Севера: Науч. тр. / АГТУ. – Архангельск, 1999. – С. 115–117.
7. *Горшин С.Н., Крапивина И.Г.* Антисептирование пиломатериалов. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 64 с.

8. Загрязнение хлорорганическими соединениями на участках антисептирования / Ю.А. Варфоломеев, Н.А. Курбатова, Г.Г. Воробьева и др. // *Деревообраб. пром-сть*. – 1993. – № 5. – С. 14–16.
9. *Иерусалимский Н.Д.* Основы физиологии микробов. – М.: Наука, 1967. – 210 с.
10. *Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М.* Химия и технология галогенорганических соединений. – М.: Химия, 1991. – 272 с.
11. *Федоров Л.А.* Диоксины как экологическая опасность: Ретроспектива и перспективы. – М.: Наука, 1993. – 284 с.
12. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
13. Экологические последствия применения пентахлорфенолята натрия на деревообрабатывающих предприятиях Архангельской области / А.Ф. Троянская, Д.П. Мосеева, Н.А. Рубцова и др. // *Диоксины – супертоксиканты XXI века*. – М., 1998. – С. 1–9.

Баш НИПИСтроМ, Архангельский государственный
технический университет

Поступила 07.02.01

R. N. Galiakhmetov, Yu.A. Varfolomeev

Generation of Wood Treatment Antiseptics Based on their Effect on Biological Objects

The substantiation is given to the use of wood treatment antiseptic ingredients with surface-active properties that selectively concentrate on the surface of the living cell and form there a threshold concentration limit of the bioactive compound allowing to reduce the antiseptic concentration in the operating solution.
