

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКАТОРІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЕРЕВИНИ

Цапко Ю.В., канд. техн. наук, ст. наук. співр.

Інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського, Київський національний університет будівництва і архітектури, Україна

Деревина, яка разом з іншими неорганічними матеріалами, широко застосовується в будівництві та машинобудуванні, завдяки своїм механічним та експлуатаційним властивостям, але чутлива до впливу високої температури, вологості та біологічного пошкодження, тобто здатністю зберігати функціональні властивості в умовах експлуатації. Підвищити рівень експлуатації, де використовуються будівельні конструкції з деревини, можливо за допомогою її поверхневого модифікування, суть якого полягає в наданні їм здатності протистояти дії полум'я, який сприяє деструкції і прискоренню процесу горіння та біологічного пошкодження. Ефективним способом зниження біологічної та термічної деструкції є просочення дерев'яних конструкцій водними захисними засобами.

Для захисту деревини рекомендуються здебільшого сполуки фосфору, бору, галогеніди [1]. Більш ефективними антипіренами на основі фосфорвмісних сполук є їх полімерні конденсовані форми [2]; сульфат амонію, діамонійфосфат, ортоборат натрію і фтористий натрій [3], або сульфат міді, буру, карбонат амонію і борну кислоту [4, 5]. До складу засобу вогнезахисту, який запропоновано в [1], входять продукти гідролізу полісахаридів, фосфор- і азотовмісні антипірени.

Вогнезахисні властивості антипіренних компонентів за умови додавання до них антисептиків в деяких випадках погіршуються, рідко залишаються незмінними, а частіше за все покращуються. Додавання фториду натрію до пари "діамонійфосфат + сечовина" і додавання біхромату калію до пари "бура + борна кислота" призводить до помітного зниження антипірентної ефективності цих пар. Ефективність пари "бура + борна кислота" різко збільшується з додаванням до неї значних кількостей пентахлорфеноляту натрію (ПХФН). Встановлено позитивний вплив ПХФН на вогнезахисні властивості трихлоретилфосфату (ТХЕФ). За помірного для вогнезахисту поглинання (40 кг/м^3) ефективність препарату удвічі вища порівняно з чистим ТХЕФ [5]. Наведені

речовини, які покращують вогнебіозахисні властивості деревини є шкідливими і відносяться до I та II класу небезпеки [6].

Особливу увагу привертає характер впливу антипіреного компонента на токсичність антисептичного компонента у вогнебіозахисних препаратах. Раніше [7] було встановлено, що препарат ББФ (бура: борна кислота: фторид натрію = 3:3:1) значно токсичніший за чистий фторид натрію (ФН). В разі комбінування ФН з іншими антипіренами (діамонійфосфат, борна кислота + кальцинована сода; діамонійфосфат + сечовина) хоча і не одержали настільки ж високих показників, але спостерігали посилення токсичності суміші (порівняно з чистим ФН). Невелике посилення токсичності суміші виявлено і в разі комбінування ФН із сульфатом амонію. Помітне зниження токсичності спостерігалося, коли антисептик хлорид цинку комбінували із сульфатом амонію чи препаратом „хлорид амонію + алюмоамонійний галун”. Таким чином, встановлено дослідженого в цьому випадку препарату експериментально встановлено як явище синергізму, тобто утворення внаслідок змішування компонентів нових, більш токсичних сполук, так і явище антагонізму, тобто утворення менш токсичних сполук.

В європейських державах встановлено вимоги до безпечності захисних засобів і вогнезахищеної деревини для людей та теплокровних тварин. Встановлено [8–10], що металоорганічні, хлорфенольні сполуки, а також фтору, арсену шкідливі для людей і тварин, тому вони не повинні використовуватися згідно з правилами безпеки. Вказується [10] на небажане використання для житлових приміщень пентахлорфенолу та його солей, оскільки вони, виділяючись із деревини, спричинюють головний біль, важкість, а також захворювання на тонзиліт, фарингіт, бронхіт.

Аналізуючи технічні умови на водні розчини захисних засобів для деревини (ГОСТ 28815–96), можна відзначити, що як антисептики використовуються речовини I, II, III класів небезпечності за ГОСТ 12.1.007 [6]. Так, пентахлорфенолят натрію належить до I класу: речовина надзвичайно небезпечна, подразнює слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і шкіряний покрив. Біхромати натрію і калію також належать до I класу: спричинюють місцеве подразнення шкіри і слизових оболонок; загальна токсична дія проявляється в ураженні нирок, печінки, шлунково-кишкового тракту і серцево-судинної системи; ці речовини є канцерогенами. Фторид натрію, фторид амонію, біфторид-фторид амоній належать до II класу: речовини високонебезпечні; подразнюють слизові оболонки верхніх дихальних шляхів, легенів, шлунку, шкіряний покрив; у разі гострого отруєння головне значення має дія на центральну нервову систему і місцева дія на легені та шлунково-

кишковий тракт; ці речовини справляють мутагенний вплив на організм. Хорошими вогнезахисними властивостями характеризуються препарати ДМФ (діамонійфосфат + сечовина + фторид натрію): ДМФ-112; ДМФ-551; ДМФ-552. Через присутність у препаратах фториду натрію вони належать до речовин II класу небезпечності.

Наявність високонебезпечних речовин у рецептурах вогнебіозахисних препаратів зменшує перспективу застосування останніх для вогнезахисту будівельних конструкцій з деревини. Під час експлуатації на поверхні вогнезахищеної деревини антипірени вогнезахисних засобів через короткий проміжок часу з деревини мігрують разом з вологою до поверхні, утворюючи аерогелі і висипаються з неї під впливом навколишньої атмосфери у вигляді аерозолів, що є головною причиною послаблення вогнезахисних властивостей. Тому кожного року проводиться повторне поверхнєве просочення деревини. До того ж, вогнебіозахисні засоби деревини, які утримують в своєму складі шкідливі речовини, стають небезпечними для навколишнього середовища.

На теперішній час з'явилися ефективні покриття та просочувальні композиції (суміші), зокрема композиція з антипірену (фосфати та сульфати амонію) та антисептика полімерного походження. Просочення деревини, фанери сольовими антипіренами та нанесення на просочену поверхню деревини полімерної плівки антисептика дозволяє кардинально змінити умови експлуатації уже вогнебіо захищеного виробу і таким чином сприяти підвищенню рівня пожежної безпеки об'єктів, на яких використовуються такі матеріали [11]. Комплексними дослідженнями властивостей вогнезахищених матеріалів визначено зміни умов вогнезахисту, що відображається взаємозв'язком процесів піролізу й горіння деревини та фанери із фізико-хімічними властивостями просочувального засобу з антипірену та полімерного антисептика (флегматизуванням, інгібуванням, ізолюванням теплопередачі), які призводять до перетворення легкозаймистого матеріалу на важкогорючий із новими фізико-хімічними властивостями, зокрема відсутністю температури займання та самозаймання.

Полімерна плівка антисептика полігексаметиленгуанідинфосфату ("Гембар") створює бар'єр, який не дозволяє висолюватися антипірену, і таким чином збільшує термін експлуатації вогнезахищеного матеріалу та забезпечує необхідний рівень біостійкості [12]. По-друге, полімерний антисептик "Гембар", який відноситься до четвертого класу небезпеки [6] дозволяє вирішити екологічну задачу вогнебіо захисту деревини, відмовитися від шкідливих речовин, які раніше застосовувались. Окрім того, наявність такої полімерної плівки на поверхні деревини, навіть декількох молекулярних шарів, змінює процес піролізу вогнебі-

о захищеної деревини [12]. Як засвідчують результати газової хроматографії в продуктах піролізу кількість водню зменшилась в 4 рази, оксиду вуглецю - в 3-3,5 разів, зовсім відсутній метан, кількість азоту збільшилась більше, ніж на 80 %.

Необхідно було також встановити ефективність полімерного антисептика та комплексних сполук антисептика та антипірена протистояти біопшкодженню деревини. Біоцидні властивості полімерного препарату “Гембар” по відношенню до деревини та комплексних сполук антисептика та антипірена визначались в біологічних лабораторіях. Випробування проводились на тест-культурах бактерій, грибів, нижчих рослин, що добуті з флори “біопшкодженої” деревини. Ефективність “Гембара” та комплексних сполук антисептика та антипірена порівнювалась з антисептиками-дезінфекаторами, що традиційно використовуються у практиці реставрації “Катаміном-А” і “Катапіном бактерицидним”. Фунгіцидна дія препаратів визначалась відповідно до ГОСТ 9.048–89 [13] за ступенем обростання тест-зразків деревини в процесі вирощування грибів у вологій камері. Результати випробувань наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Результати тестування фунгіцидної активності біопрепаратів

Назва антисептика	Концентрація водного розчину, %	Зона враження деревини, см	Тривалість ефективної дії, діб	Примітка
Катамін	1	2,0	30	Еталон
Катапін	1	1,9	7	Контроль
Гембар	1	2,1	20	Ефективний бактерицид

Аналіз результатів випробувань показав, наступне: бактерицидна активність однопроцентного водного розчину “Гембара” лише трошки поступається еталону “Катаміну” та перевищує активність контрольного препарату “Катапіну”.

Результати досліджень динаміки біообростання дерев’яних брусків, що оброблені антипіреном на основі суміші фосфатів і сульфатів амонію та антисептиком “Гембар” показали, що за допомогою такого поверхневого оброблення можна досягнути високої ефективності біозахисту деревини.

Подальші дослідження проводили для оцінювання динаміки біообростання дерев’яних брусків, що послідовно обробляли антипіреном й антисептиком “Гембар” та комплексних сполук антисептика та антипірена. В якості антипірену використовували новий розчин суміші солей

з 20 % діамонійфосфата, 10 % сульфата амонію і 1% піноутворювача, 89 % води. Оброблені та висушені до постійної маси бруски деревини обробляли суспензією спор основних видів грибів, закладали у вологу камеру й витримували за температури 25°C. Зростання біообростання фіксували кожну 5–7 добу. Результати біообростання дерев'яних брусків, оброблених антипіреном і антисептиком “Гембар” наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Результати дослідження впливу препарату “Гембар” на стійкість деревини та фанери до біоруйнування

Матеріал	Тип біозахисного препарату	Поглинання біозахисного препарату, мас. %	% втрати маси після випробувань
Деревина сосни	полігексаметиленгуанідин фосфат (“Гембар”)	10,42	8,02
	полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	12,01	8,31
	полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид	8,87	6,17
	полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	6,25	6,72
	біхромат натрію (калю) + сульфат міді	3,75	4,47
	необроблений	-	29,63

Як видно із таблиці 2 зразки деревини, що оброблені комплексними сполуками антисептика та антипірена показали добру стійкість до біоруйнування плісневими грибами (ГОСТ 9.048) [13].

Згідно з ГОСТ 12.1.004 [14] одним з основних небезпечних факторів пожежі (НФП), що впливають на людей, є токсичні продукти горіння. Під час виникнення пожежі вплив токсичних продуктів горіння може значно випереджувати дію інших НФП (підвищену температуру оточуючого середовища та відкрите полум'я). Тому показник токсичності продуктів горіння увійшов як один з основних показників пожежної небезпеки будівельних матеріалів. Одним з напрямків підвищення безпеки людей є застосування матеріалів, що мають низький рівень показників токсичності продуктів горіння.

Відомо, що деревину за показником токсичності продуктів горіння згідно з [15] відносять до класу високонебезпечних матеріалів, тобто значення H_{CL50} становить 31,6 г/м³ і знаходиться у межах вказаного

класу 13-40 г/м³. Якщо за порівняльною оцінкою встановлений токсичний ефект відповідає такому ж як і для деревини, за умов однакових значень мас зразків, потенційна токсичність таких матеріалів визначається як „прийнятна”. Токсичність продуктів горіння полімерів згідно з їх вимогами не має бути більш токсичними ніж продукти горіння необробленої деревини. Очевидно, що деревині як еталону притаманна однорідність структури та властивостей, а також вона не є матеріалом з допустимою токсичністю продуктів горіння.

З огляду на вищенаведене відділом гігієни та токсикології ДП УНДІ медицини транспорту МОЗ України були проведені відповідні токсикологічні випробування дерев'яних елементів моторвагонного складу, що були оброблені просочувальними сумішами ДСА-1 та ДСА-2 (табл. 3, 4).

Таблиця 3. Результати токсикологічних випробувань деревини обробленої просочувальними сумішами дса-1 та дса-2

400°C				750°C			
ДСА-1		ДСА-2		ДСА-1		ДСА-2	
H_{CL50} , г/м ³	НЬСО, %	H_{CL50} , г/м ³	НЬСО, %	H_{CL50} , г/м ³	НЬСО, %	H_{CL50} , г/м ³	НЬСО, %
62,5	65,2	73,3	62,8	68,4	62,7	84,2	57,8

Таблиця 4. Результати токсикологічних випробувань продуктів горіння обробленої фанери сумішшю дса-2 та гідрофобізатором “сілол”

Матеріал	400°C		750°C	
	H_{CL50} , г/м ³	НЬСО, %	H_{CL50} , г/м ³	НЬСО, %
Фанера + ДСА-2	64,1	60,7	Не досягнуто	Не виявлено
Фанера + ДСА-2 + “Сілол”	58,6	59,2	Не досягнуто	Не виявлено

Таким чином, в результаті випробувань токсичності продуктів горіння встановлено наступне: рівень карбоксигемоглобіну у крові лабораторних тварин свідчить про те, що смертельний ефект обумовлений головним чином дією монооксиду вуглецю. Мінімальне значення показника H_{CL50} , визначене при температурі 400°C складає для деревини та фанери обробленої ДСА-2, використане для встановлення величини показника токсичності продуктів горіння згідно з класифікацією за ГОСТ 12.1.044 [15] досліджені матеріали відносяться до помірно небезпечних матеріалів.

Придатність до використання на об'єктах масового перебування людей визначається, крім норм пожежної безпеки, також санітарно-епідеміологічними вимогами (нормами). Проведено токсикологічні

випробування на придатність вогнезахищеної фанери до використання її в пасажирських вагонах, дизель- та електропотягах. За результатами випробувань надано “Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи”, в якому зазначено, що “Об’єкт експертизи” відповідає встановленим медичним критеріям безпеки (показникам): за результатами оцінки ризику для здоров’я населення та працюючих, аналізами наданої заявником документації, яка свідчить, що при виготовленні деталей вогнезахищених фанерних плит концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони згідно вимог ГОСТ 12.1.005 [16], а саме: формальдегіду – не більше $0,5 \text{ мг/м}^3$ (пари, II клас небезпеки), уайт-спіриту – не більше 300 мг/м^3 (пари, IV клас небезпеки), етилацетату – не більше 200 мг/м^3 (пари, IV клас небезпеки). Ефективна питома активність природних радіонуклідів у матеріалі – не більше 370 Бк/кг згідно з НРБУ-97.

При використанні деталей вогнезахищених фанерних плит за призначенням, концентрація шкідливих хімічних речовин у навколишньому середовищі (повітрі) не більше ГДК а.п. (середньодобової): аміаку – $0,04 \text{ мг/м}^3$; формальдегіду – $0,003 \text{ мг/м}^3$, етилацетату - $0,1 \text{ мг/м}^3$, натомість у необробленій фанері: формальдегіду – $0,01 \text{ мг/м}^3$, фенолу - $0,01 \text{ мг/м}^3$, метилового спирту - $0,5 \text{ мг/м}^3$ згідно з ДСП 201-97 “Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними і біологічними речовинами)”.

Висновок. Таким чином, застосування екологічнобезпечних вогнебіозахисних сумішей дозволяє вирішити ряд пожежонебезпечних та екологічних задач щодо застосування вогнезахищених целюлозовмісних матеріалів на об’єктах з масовим перебуванням людей.

SUMMARY

The question on the surface, fire-wood and bio. A study and proposed to use environmentally friendly substances that provide the desired level of effective protection of building materials from wood. The parameters modified by material standards of safety and sanitary requirements.

Литература

1. Тичино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 6. – М.: ВНИИПО, 2002. - с.38-43.
2. Левитес Ф.А., Гришина И.А., Гришина Е.Ф. Исследования по разработке и применению антипирена “Факор” // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 1. – М.: ВНИИПО, 1978, с.17-21.

3. Gyamati B., a.o. Kombinalt Ratasufranyagvedelmi kompozicio. – Pat. VNR №167921, В 27 Н 3/00.9.1.74.31.VIII.76.
4. Advanced Fireproofing Systems Ltd. Improvements relating to fire proofing compositions. – Brit. Pat. № 1570604, C09D5/18, С 3 В, 4. III. 1977, 2. VII. 1980.
5. Максименко Н.А. Исследование токсичности огнебиозащитных препаратов. – В кн.: Вторая Всесоюзн. конференция по биоповреждениям. Тез. докл. 4 II, г. Горький, 1981. - с. 144-145.
6. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Киев: Госстандарт Украины, 1995.
7. Максименко Н.А. Исследование токсичности огнебиозащитных препаратов // Вторая Всесоюзная конференция по биоповреждениям: Тезисы докладов 4 II. - Горький, 1981. - С. 144-145.
8. Becker G. Situation und Tendenzen der Holzschutzmittel Anwendung. – Holz als Roh und Werkstoff. – 1978. - 36, № 7. - S.255-260.
9. Dobbs A.J., Grant C. The volatilization of arsenic on burning of copper-chrome-arsenic (CCA) treated wood. – Holzforschung. – 1978 - 32, № 1. - S.32-35.
10. Krauses Chr., Englert N. Zur Gesundheitlichen Pentachlorphenolhaltiger Holzschutzmittel in Wohnrduemen. – Holz als Roh und Werkstoff. – 1980. - №11. - S. 429-432.
11. Жартовский В.М., Цапко Ю.В. Профілактика горіння целюлозовмісних матеріалів. Теорія та практика. Київ: УкрНДПБ МНС України, 2006.- 248 с.
12. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. Гос. ком. СССР по управлению качеством продукции и стандартам. М.: 1989.
13. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ Пожарная безопасность. Общие требования.
14. Метрологическое обеспечение безопасности труда: Измеряемые параметры физически опасных и вредных производственных факторов. Справочник / Под ред. И.Х. Солотяна. - М.: Изд-во стандартов, 1989. - Т. 1. - 174 с.
15. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044–1989 - [Дата введения 1991–01–01]. - М.: Издательство стандартов, 1990. - 143 с.
16. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны: ГОСТ 12.1.005–1988 – Введ. 01.01.89.– М., 1988.– 7 с. (Издательство стандартов).