

УДК 674. 048

**А. Ю. Бовтрель¹, И. К. Божелко¹, А. Ю. Ключев¹,
Е. Д. Скаковский², Е. В. Дубоделова¹**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

ОЦЕНКА АНТИСЕПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ

Показана целесообразность использования в составе антисептических средств для защиты целлюлозосодержащей продукции в виде канатной пряжи и древесины, модифицированной диаминами канифоли. Анализ качественного и количественного состава образцов канифоли, обоснованно проведенный методом ядерного магнитного резонанса, показал, что модификации возможно подвергать как сосновую живичную, так и диспропорционированную канифоль. Установлено, что в качестве модификаторов канифоли из ряда диаминов целесообразно применять диэтиленetriамин и гексаметилендиамин. При этом реакцию необходимо проводить при температуре $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение от 3 до 6 ч с осуществлением периодического контроля по кислотному числу. Эффективность модификации подтверждают результаты анализа ЯМР спектров в области ароматических и олефиновых сигналов. Антисептические составы с использованием модифицированной вышеназванными диаминами канифоли подавили рост спор гриба *Aspergillus niger*, отличающегося повышенной устойчивостью к действию антисептиков, при концентрации их в вакуумном дистилляте, равной 12,5%, в сравнении с контрольным образцом антисептика (промышленным нафтенатом меди), проявившего фунгицидные свойства при концентрации 15% и выше. Установлено, что оптимальное соотношение в антисептических средствах модифицированной канифоли составляет 25–30 мас. % при использовании в качестве пленкообразователя битума или алкилфенолформальдегидной смолы, а в качестве растворителя – скипидара или ксилола. Это позволило обеспечить защиту целлюлозы канатной пряжи и древесины от плесневых, деревоокрашивающих и дереворазрушающих грибов, что подтверждено испытаниями, проведенными в соответствии с ГОСТ 30028.4, ГОСТ 16712. Высказаны рекомендации к промышленному внедрению антисептических средств для защиты целлюлозосодержащей продукции в виде канатной пряжи и древесины, модифицированной диэтиленetriамином и гексаметилендиамином канифоли.

Ключевые слова: древесина, канифоль, диамин, фунгицидные свойства, биозащита.

**A. Yu. Bovtrel¹, I. K. Bozhelko¹, A. Yu. Klyuyev¹,
Ye. D. Skakovskiy², Ye. V. Dubodelova¹**

¹Belarusian State Technological University

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

ASSESSMENT OF ANTISEPTIC PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON ROSIN

The expediency of using antiseptic agents to protect cellulose-containing products in the form of rope yarn and wood modified with diamines rosin has been shown. Analysis of the qualitative and quantitative composition of rosin samples, reasonably carried out by the method of nuclear magnetic resonance, showed that it is possible to modify both pine gum and disproportionate rosin. It has been established that diethylenetriamine and hexamethylenediamine are useful as rosin modifiers from a number of diamines. In this case, the reaction must be carried out at a temperature of $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$ for 3 to 6 hours with periodic monitoring by acid number. The effectiveness of the modification is confirmed by the results of the analysis of NMR spectra in the field of aromatic and olefin signals. Antiseptic compositions using rosin modified with the above diamines suppressed the growth of spores of *Aspergillus niger* fungus, which is highly resistant to antiseptics, when their concentration in the vacuum distillate is 12.5% in comparison with a control sample of antiseptics (industrial copper naphthenate), which has fungicidal properties at a concentration of 15% and above. It has been established that the optimal ratio of modified rosin in antiseptic agents is 25–30 wt. % When using bitumen or alkyl phenol formaldehyde resin as a film former, and turpentine or xylene as a solvent. This made it possible to protect the pulp of rope yarn and wood from mold, wood-dyeing and wood-destroying fungi, which is confirmed by tests carried out in accordance with GOST 30028.4,

GOST 16712. Recommendations are made for the industrial introduction of antiseptic agents to protect cellulose-containing products in the form of rope yarn and wood modified with diethylene triamine and hexamethylene diamine rosin.

Key words: wood, rosin, diamine, fungicidal properties, bioprotection.

Введение. Целью работы является оценка возможности расширения ассортимента антисептических средств на основе местного сырья, которые могут быть применимы для защиты целлюлозосодержащей продукции. Это объясняется тем, что в практической деятельности человека широко используются природные материалы, основой которых является целлюлоза: древесина, бумага, хлопок, лен, пенька и др. В то же время целлюлозные материалы служат источником углеродного питания для многих живых организмов, в первую очередь для мицелиальных грибов. Воздействие микроорганизмов на целлюлозу избирательно и зависит от тех условий, в которых находится сам материал.

Целлюлоза в составе канатной пряжи, используемая как органический сердечник для стальных канатов и несущая функцию носителя смазки для защиты стали, подвергается воздействию плесневых грибов.

Наибольший ущерб древесине причиняют дереворазрушающие грибы родов *Serpula* и *Coniophora*, вызывающие бурую гниль древесины и относящиеся к так называемым домовым грибам. Грибы бурой гнили утилизируют в основном целлюлозу, оставляя темные аморфные участки, которые от прикосновения легко рассыпаются в порошок [1]. Низшие (плесневые) грибы имеют сравнительно невысокую дереворазрушающую способность, но быстро разрушают волокнистые материалы. Они могут воздействовать за пределами возможностей высших грибов, более устойчивы к неблагоприятным факторам и многим антисептикам [2].

Среди мер борьбы с биоповреждениями материалов первое место занимают химические средства защиты – антисептические составы (АС). Они должны отвечать ряду требований: быть токсичными по отношению к грибам и насекомым, но безвредными для человека и животных, хорошо проникать в материал, быть стойкими во времени, не снижать прочность, не портить внешнего вида, не вымываться водой и т. д. Важными требованиями также являются биозащищаемость, высокие антикоррозионные и адгезивные свойства. Сроки эксплуатации после антисептирования целлюлозных материалов значительно повышаются.

На сегодняшний день импортные АС существенно эффективнее (качественнее) отечественных, однако их применение требует больших валютных затрат. Несмотря на доста-

точно большой выбор АС, проблема защиты материалов, изделий и сооружений от биологического повреждения по-прежнему является актуальной, так как только учтенные потери от биоповреждений составляют 5–7% стоимости мировой промышленной продукции и имеют тенденцию к росту.

В настоящее время на рынке стран СНГ преобладают традиционные хлорсодержащие антисептические средства (хлорамин, гипохлорит и др.), нафтенат меди, препараты, содержащие α -пирен, а также фенольные препараты, которым свойственен ряд существенных недостатков: высокая токсичность, относительно невысокая активность в отношении большинства патогенных микроорганизмов и грибов. Кроме того, их рабочие растворы малостабильны, коррозионно активны, имеют выраженный запах, раздражают кожу и слизистые оболочки, повреждают защищаемые материалы.

АС закупаются по высокой цене в Германии, Франции, Китае и т. д. Производство их в Республике Беларусь носит ограниченный характер. В Республике Беларусь основным производителем АС является ОАО «Лесохимик» (г. Борисов), который в рецептуре АС использует канцерогенный α -пирен. В то же время на ОАО «Лесохимик» осуществляется переработка сосновой живицы *Pinus Silvestris* L. На канифоль и скипидар. Известно, что канифоль вследствие своей уникальной природы является эффективным сырьем для создания на ее основе новых вторичных продуктов [3], которые могут быть использованы в композиционных составах. Сама же канифоль, вследствие невысоких потребительских свойств, ограниченно применяется в композиционных составах.

Поэтому с целью расширения возможности применения этого эффективного и уникального природного продукта целесообразно и практически важно проведение широкого комплекса исследований по созданию на его основе методами химического модифицирования новых антисептических составов, обладающих широким диапазоном антисептических и физико-химических свойств.

Предметом настоящих исследований является пеньковая пряжа, широко используемая в качестве органического сердечника, применяемого в производстве стальных канатов, древесины (строительная, деловая, бытовая) и антисептические составы, защищающие их. Так, пеньковая пряжа находит широкое применение

в таких областях, как кабельная техника, строительные и шиномонтажные работы, морские грузоперевозки, производство стальных канатов, сантехнические работы и т. д. Ввиду того что пеньковая пряжа подвержена плесневым поражениям, для эффективной ее защиты используется целая система мероприятий по применению химических средств. Они должны сочетать высокую эффективность в борьбе с агентами биоповреждений с низкой токсичностью по отношению к животным и человеку, быть экономичными, совместимыми с другими компонентами (нефтепродукты, полимерные материалы и т. д.).

Для антисептирования древесины используют водорастворимые, органорастворимые и масляные антисептики, а также антисептические пасты.

Деревянные строительные конструкции и изделия антисептируют различными способами: поверхностной обработкой антисептиками и последовательной пропиткой в горячей и холодной ваннах; пропиткой под давлением в автоклавах и обмазкой антисептическими пастами. В зависимости от назначения древесины и ее влажности применяют тот или иной способ антисептирования, причем глубина пропитки зависит как от способа антисептирования, так и от строения древесины.

Согласно литературным данным [4], N-(диметиламинотетил)имид малеопимаровой кислоты обладает фунгицидной и бактерицидной активностями против синегнойной палочки, грибов мучнистой росы, сырой гнили и мог бы найти применение в садоводстве, цветоводстве и промышленности, если бы производство исходной малеопимаровой кислоты было налажено лесохимической промышленностью.

Известен фунгицидный состав [5] для пропитки древесины, содержащий растворимую часть (85–95% канифоли, химически модифицированной при температуре 175–180°C, и 5–15% CuO), а также органический растворитель – скипидар. Состав предохраняет лесоматериалы от загнивания и поражения насекомыми.

Состав для обработки древесины с водоотталкивающими и фунгицидными свойствами [6] содержит пентаэритритовый эфир смеси смоляных и жирных кислот в количестве 1–30%, полихлорфенол – 0,1–20,0% парафин – 4–8%, остальное – растворитель и вода. Однако недостатком таких композиций является использование в качестве фунгицидной добавки резинатов меди и полихлорфенола, которые являются высокотоксичными веществами и частично растворяются в воде, что дает возможность их вымывания из композиций, нанесенных на древесину или пряжу, тем самым увеличивая вероятность их биоповреждений. Применение наф-

тената меди (НФМ) в композиционных составах ограничено тем, что в процессе естественного старения и при повышенных температурах он разлагается. Образующиеся водорастворимые медные соли также вымываются из композиций и увеличивают вероятность биоповреждений защищаемого материала [7].

Известен способ получения антисептической добавки [8], заключающийся в обработке терпеномалеиновой смолы этаноламином при массовом соотношении соответственно 10 : 0,8–1,0 и температуре 150–170°C в течение 2–3 ч. Образующийся при этом N-(оксиэтил)имид терпеномалеинового аддукта (ТМА) обладает антисептическими свойствами (эффективен против аэробных и анаэробных бактерий) и используется в качестве добавки при пропитке пеньковой пряжи, применяемой при изготовлении силовых кабелей. Однако его фунгицидная активность против плесневых, дереворазрушающих и деревоокрашивающих грибов не изучена. Поэтому актуальны исследования, посвященные получению и изучению свойств антисептических средств, не содержащих связанной меди.

Целью работы является разработка способов получения антисептических составов, проявляющих фунгицидную активность по отношению к плесневым, деревоокрашивающим и дереворазрушающим грибам, на основе канифоли путем ее химического модифицирования диаминами и сравнение их активности с активностью известных антисептиков.

Основная часть. Для получения модифицированных канифолей было использовано следующее сырье: сосновая живичная канифоль (СЖК) (ОАО «Лесохимик», $T_p = 73^\circ\text{C}$, КЧ = 172 мг КОН/г) и диспропорционированная канифоль (ДЖК) ($T_p = 62^\circ\text{C}$, КЧ = 162 мг КОН/г). Катализатором диспропорционирования служил I_2 в количестве 0,5 мас. % (температура реакции $T = (220 \pm 5)^\circ\text{C}$, время реакции – 2 ч).

Канифоль состоит из лабильных смоляных кислот (СК) (табл. 1), которые легко превращаются друг в друга и различные соединения, что сказывается на качестве продукции, поэтому требуются надежные и экспрессные методы их контроля. В настоящее время для анализа СК используются различные методы хроматографии. Однако эти методы имеют ряд недостатков: 1) СК необходимо переводить в метиловые эфиры; 2) не все компоненты смеси разделяются; 3) возможно разложение СК в колонке из-за высокой температуры. Ранее нами было предложено использовать метод ЯМР для анализа состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной [9], а также самой живицы [10]. Метод ЯМР, приведенный в работах [9, 10], показал эффективность его использования для анализа смоляных

кислот канифоли. Поэтому все исследуемые образцы канифолей растворяли в CDCl_3 (10%). Спектры записывали на ЯМР спектрометре AVANCE-500 (500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц для ^{13}C). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа ($\delta = 7,27$ м. д., примесь), а химические сдвиги ^{13}C измеряли относительно сигнала растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Для идентификации и количественного определения содержания СК были записаны спектры индивидуальных кислот: абиетиновой (1), дегидроабиетиновой (2), изоимаровой (3), левоимаровой (4), неоабиетиновой (5), палюстровой (6) и имаровой (7). Кроме того, были записаны спектры растворов в CDCl_3 композиций названных канифолей, обработанных 30%-ным диэтилентриамином.

На рис. 1, а показан спектр ^1H ЯМР сосновой живичной канифоли, состоящий из областей поглощения ароматических, олефиновых и алифатических протонов. Видно, что наиболее удобны для анализа первые две области (рис. 1, б). Цифрами обозначены линии, принадлежащие соответствующим СК.

Рис. 2, а отображает ^{13}C ЯМР спектр этого же образца. Поскольку все линии практически индивидуальны, для анализа можно использовать весь спектр, но наиболее удобна область поглощения ароматических и олефиновых углеродов (рис. 2, б). Здесь, как и на рис. 1, б, цифрами обозначены линии поглощения соответствующих СК.

На рис. 3, а показан ^1H ЯМР спектр диспропорционированной канифоли (область ароматических и олефиновых протонов). Цифрами обозначены линии, принадлежащие протонам соответствующих кислот.

Анализ области поглощения ароматических протонов показывает, что наряду с дегидроабиетиновой кислотой в большом количестве присутствуют соединения с ароматическими протонами. Более наглядную картину демонстрирует ^{13}C ЯМР спектр (рис. 3, б) (область ароматических и олефиновых углеродов). В спектре присутствует много неидентифицированных линий, которые мы относим к линиям продуктов изомеризации дегидроабиетиновой кислоты.

Условия получения и физико-химические свойства фунгицидных добавок представлены в табл. 2. Остальные синтезы выполнены аналогично вышеописанному, они отличаются лишь введенным амином, его количеством и видом канифоли. Для проведения реакции на 1 моль смоляной кислоты, содержащейся в канифоли, брали 1 моль диамина.

Из данных табл. 2 видно, что химическое модифицирование канифоли диаминами приводит к значительному снижению кислотного числа и температуры размягчения (T_p) получаемых продуктов.

Для определения фунгицидной активности полученных продуктов, промышленного НФМ и имида ТМА [8, 11] была проведена экспресс-оценка способности вакуумного дистиллята ВД-2 с растворенными в нем фунгицидными добавками противостоять поражению канатной пряжи плесневыми грибами [12]. ВД-2 используется для приготовления пропиточных составов, применяемых для пропитки органических сердечников стальных канатов. Испытуемые образцы размером $30 \times 20 \times 2$ мм изготавливали из пеньковой веревки, на 1 мин помещали в расплавы ВД-2 с 20% антисептических добавок, а затем уплотняли и выравнивали.

Фунгитоксичность образцов по отношению к плесневым грибам оценивали методом «агаровой сетки» питательной среды Чапека – Докса, инокулированной спорами гриба *Aspergillus niger*, отличающегося повышенной устойчивостью к действию антисептиков. Чашки инкубировали при температуре 28°C в течение 8 сут, ячейки агаровой сетки ежедневно переносили на предметные стекла и микроскопировали в проходящем свете. Критерием фунгитоксичности служила лаг-фаза, т. е. время от постановки опыта до начала прорастания спор.

Если лаг-фаза у образцов составляла более 8 сут, то считалось, что образцы на фунгитоксичность выдержали испытания [12].

В табл. 3 приведены данные исследования влияния различных концентраций разрабатываемых фунгицидных добавок в ВД-2 на прорастание спор *A. niger* на образцах канатной пряжи в сравнение с НФМ.

Как видно из данных табл. 3, наиболее эффективными фунгицидными добавками при содержании их в ВД-2 при концентрации 12,5% и подавляющими рост спор гриба *A. niger* на образцах канатной пряжи являются образцы канифоли (СЖК и ДЖК), полученные химическим модифицированием ДЭТА и ГМДА. Фунгицидная активность НФМ проявляется при содержании его в количестве 15% и более в ВД-2. При любой из рассматриваемых концентраций в ВД-2 имид ТМА не эффективен.

На основе модифицированных канифолей были приготовлены пропиточные составы, рецептуры которых приведены в табл. 4. Содержание фунгицидной добавки варьировали от 15 до 20 мас. %.

При изготовлении составов 1–15, 1–20, 2–15, 2–20, 3–15, 3–20, 4–15, 4–20, 5–15, 5–20, 6–15, 6–20 не наблюдалось расслоение, что свидетельствует об отличном совмещении фунгицидных добавок на основе канифоли с нефтепродуктами.

При исследовании фунгицидной активности в качестве контрольных образцов были использованы пропиточные составы 7–15 и 7–20, содержащие промышленный НФМ от 15 до 20 мас. %.

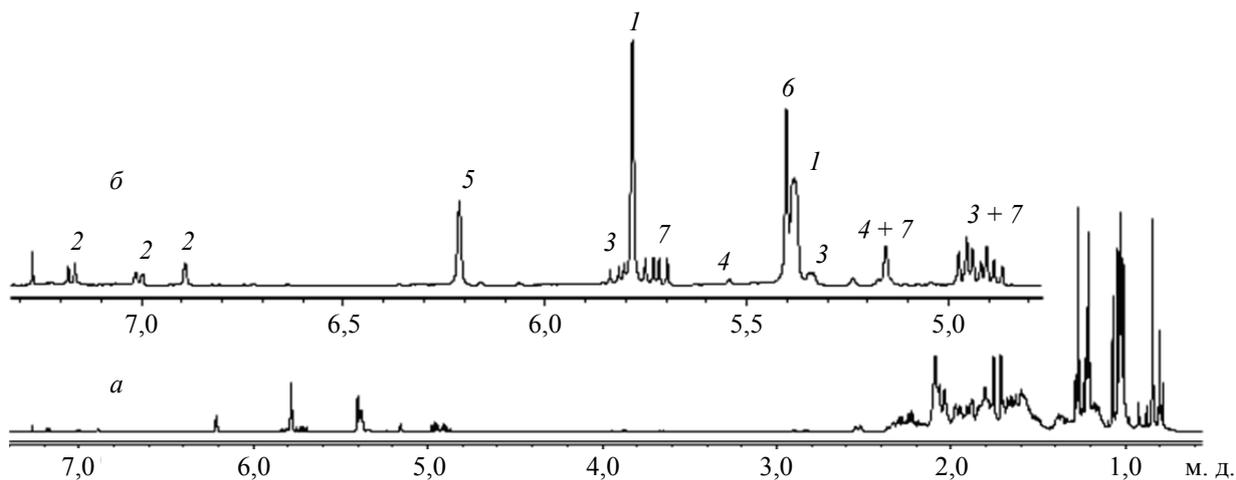


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 :
 а – полный спектр; б – область ароматических и олефиновых протонов

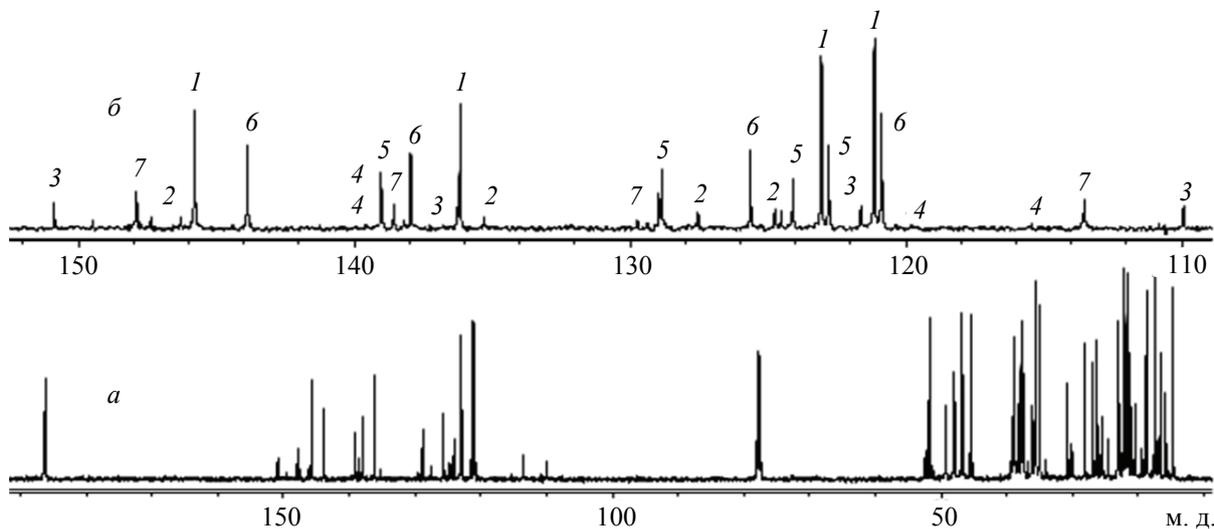


Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 :
 а – полный спектр; б – область ароматических и олефиновых углеродов

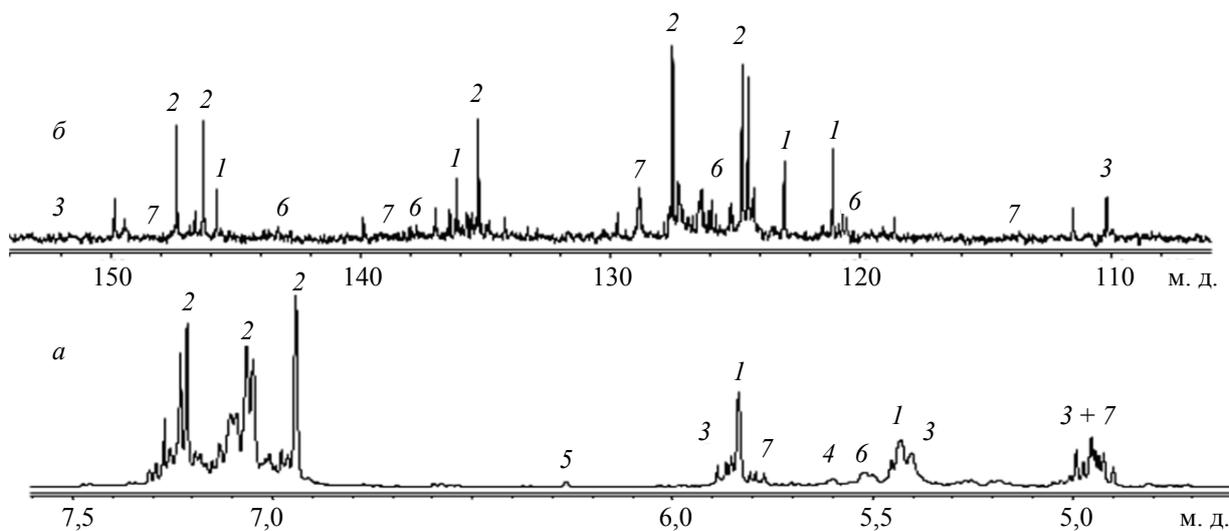


Рис. 3. ЯМР спектр раствора диспропорционированной канифоли в CDCl_3
 (область ароматических и олефиновых сигналов):
 а – ^1H ; б – ^{13}C

Образцы канатной пряжи размером 30×20×2 мм изготавливали из пеньковой веревки, на 1 мин помещали в расплав пропиточного состава ($T_p = (80 \pm 5)^\circ\text{C}$) с биоцидными добавками, затем охлаждали, формировали компактные плоские пластинки с выровненной поверхностью и высушивали при комнатной температуре.

Грибостойкость пропитанных образцов пряжи оценивали в соответствии с ГОСТ 9.048 [12] методом 4 по степени развития плесневых грибов в условиях, имитирующих минеральное и органическое загрязнение. Из приведенных в табл. 4 данных видно, что обработка канифоли диаминами предлагаемым способом дает возможность получить фунгицидные добавки, по своей эффективности значительно превышаю-

щие НФМ. При этом полное ингибирование роста плесневых грибов обеспечивают составы: 1–20, 2–20, 3–20, 4–20, 5–20, 6–15, 6–20. Наиболее же эффективны составы 3–15, 3–20, 6–15, 6–20 (0 баллов), содержащие канифоли, обработанные гексаметилендиамином.

Таким образом, как видно из данных табл. 3, 4, химическое модифицирование канифоли диаминами дает возможность получить на ее основе фунгицидные добавки. Однако наиболее технологически приемлемым модификатором является диэтилентриамин, так как он не требует дополнительной стадии плавления, как гексаметилендиамин ($T_{пл} = 42^\circ\text{C}$), и не имеет низкой температуры кипения, как этилендиамин ($T_{кип} = 116,5^\circ\text{C}$), удобен при работе и более безопасен в применении.

Таблица 1

Состав канифолей, %

Компонент, %	СЖК	ДЖК
Абиетиновая кислота (1)	34,5	3,2
Дегидроабиетиновая кислота (2)	3,1	79,8
Изопимаровая кислота (3)	5,4	5,3
Левопимаровая кислота (4)	1,4	0,5
Неоабиетиновая кислота (5)	16,2	0,1
Палюстровая кислота (6)	24,1	2,1
Пимаровая кислота (7)	9,2	4,3

Таблица 2

Получение и физико-химические свойства фунгицидных добавок

Номер образца	Состав реакционной смеси, мас. %				Условия реакции		Физико-химические свойства	
	СЖК	ЭДА	ДЭТА	ГМДА	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$T_{разм}, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г
Сосновая живичная канифоль							73,0	172,0
1	100	20	–	–	190 ± 5	3	65,0	70,0
2	100	–	30	–	190 ± 5	6	51,0	52,4
3	100	–	–	30	190 ± 5	6	45,0	67,0
Диспропорционированная живичная канифоль							62,0	162,0
4	100	20	–	–	190 ± 5	3	58,5	68,89
5	100	–	30	–	190 ± 5	6	40,0	40,29
6	100	–	–	30	190 ± 5	6	38,4	66,0

Таблица 3

Ляг-фаза гриба *A. niger* на агаровой сетке, нанесенной на образцы канатной пряжи, обработанных смазкой ВД-2 с фунгицидными добавками

Образцы	Концентрация добавки в смазке ВД-2, %				
	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
1	1	2	>5	>6	>7
2	2	>10	>10	>10	>10
3	>10	>10	>10	>10	>10
4	1	2	>5	>7	>7
5	2	>10	>10	>10	>10
6	>10	>10	>10	>10	>10
7*	1	3	>10	>10	>10
8**	<1	<1	<1	<1	<1

* Нафтенат меди.

** Имид ТМА (ТМА, химически модифицированный 30 мас. % этаноламина).

Таблица 4

Рецептуры пропиточных составов и оценка фунгиотоксичности образцов пряжи, обработанных пропиточными составами, содержащими фунгицидные добавки по ГОСТ 9.048

Номер рецептуры	Вакуумный дистиллят, ВД-2, мас. %	Петролатум, мас. %	Пластификатор, мас. %	Фунгицидная добавка, мас. %	Обрастание образцов, баллы	
					15 сут	15 сут
1–15	55	12	18	15	1	2
1–20	50	12	18	20	0	0
2–15	55	12	18	15	0	1
2–20	50	12	18	20	0	0
3–15	55	12	18	15	0	0
3–20	50	12	18	20	0	0
4–15	55	12	18	15	1	1–2
4–20	50	12	18	20	0	0
5–15	55	12	18	15	0	1
5–20	50	12	18	20	0	0
6–15	55	12	18	15	0	0
6–20	50	12	18	20	0	0
7–15*	55	12	18	15	0	1
7–20*	50	12	18	20	0	0
8–15**	55	12	18	15	3	4–5
8–20**	50	12	18	20	2	3
Контроль: пряжа без обработки					5	5

* В рецептуре использован нафтенат меди.

** В рецептуре использован имид ТМА.

Далее на основе канифолей (СЖК и ДЖК), химически модифицированных ДЭТА, были приготовлены пропиточные составы для защиты древесины, рецептуры которых приведены в табл. 5. Содержание фунгицидных добавок варьировали от 20 до 30 мас. %. В качестве пленкообразующих компонентов использовались битум или алкилфенолформальдегидная смола, а в качестве растворителя – скипидар или ксилол.

Биозащитные свойства составов по отношению к плесневым и дереворазрушающим грибам испытывали в соответствии с ГОСТ 30028.4–2006 «Средства защитные для древесины, экспресс-метод оценки эффективности против дереворазрушающих и плесневых грибов» [13]. Образцы древесины заболони сосны размером 10×55×75 мм с покрытием испытывали в 5 повторностях на трех группах грибов. По окончании испытаний определяли стадию развития грибов по 5-бальной шкале и с учетом характеристик, обозначенных в ГОСТ 30028.4–2006.

Грибостойкость пропитанных образцов древесины по отношению к дереворазрушающим грибам оценивали по ГОСТ 16712–95 [14]. Критерием оценки биостойкости служила средняя потеря массы 6 пропитанных и 6 контрольных образцов после воздействия домашнего гриба. Результаты испытаний представлены в

табл. 5. Как видно из данных табл. 5, составы 9–25, 9–30, 10–25, 10–30 полностью подавляют рост плесневых и дереворазрушающих грибов.

При испытании пропитанных образцов древесины на токсичность по отношению к дереворазрушающим грибам, согласно ГОСТ 16712–95, большинство вариантов (9–25, 9–30, 10–25, 10–30) обеспечивало высокую грибостойкость (снижение массы образцов не превышало величины допустимых операционных потерь 5%).

Как видно из данных табл. 5, оптимальное соотношение в пропиточных составах модифицированной канифоли составляет 25–30 мас. %.

На ЯМР спектрометре AVANCE-500 были записаны спектры ¹H и ¹³C 10%-ных растворов в CDCl₃ сосновой живичной и диспропорционированной канифолей, обработанных эквимольным количеством диэтилентриамин. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа, а химические сдвиги ¹³C измеряли относительно сигнала растворителя.

Как показали проведенные исследования, в анализируемых композициях отсутствуют индивидуальные смоляные кислоты канифолей, так как химические сдвиги компонентов отличны от химических сдвигов самих кислот. Аналогичное можно утверждать и о химических сдвигах ядер диэтилентриамин.

Таблица 5

Рецептуры пропиточных составов и результаты испытаний пропитанных образцов древесины на устойчивость к воздействию плесневых, деревоокрашивающих^I грибов (согласно ГОСТ 30028.4–2006) и дереворазрушающих^{II} грибов (согласно ГОСТ 16712–95)

Номер рецептуры	Фунгицидная добавка, мас. %	Пленкообразующий компонент (битум или алкилфенолформальдегидная смола), мас. %	Растворитель, мас. %	Грибостойкость ^I		Потеря массы ^{II} , мас. %
				Площадь поражения, %	Стадия развития грибов, баллы	
9–20*	20	30	50	10	1	3,1
9–25*	25	25	50	0	0	2,8
9–30*	30	20	50	0	0	2,0
10–20**	20	30	50	15	2	3,6
10–25**	25	25	50	0	0	2,5
10–30**	30	20	50	0	0	1,8
Контроль				100	5	48,1

* В рецептуре использована в качестве фунгицидной добавки СЖК, модифицированная ДЭТА.

** В рецептуре использована в качестве фунгицидной добавки ДЖК, модифицированная ДЭТА.

Установлено, что количественное соотношение компонентов канифолей сохраняется в композициях. Кроме образующихся амидов смоляных кислот, компоненты активно ассоциируют, давая сложную реакционную смесь, имеющую химические сдвиги групп ядер, отличающиеся от химических сдвигов исходных смоляных кислот.

Для более детального анализа требуются дополнительные исследования. Таким образом, на основании проведенных исследований [15, 16] разработаны фунгицидные добавки [17, 18] для использования их в пропиточных составах для защиты канатной пряжи и древесины.

Заключение. Разработаны способы получения антисептиков для защиты канатной пряжи и древесины методом химического модифицирования канифоли диаминами. Установлено, что эффективными модификаторами канифоли являются диэтилентриамин и гексаметилендиамин. Полученные антисептики обладают более высокой фунгицидной активностью (подавляют рост плесневых, деревоокрашивающих и дереворазрушающих грибов) по сравнению с промышленным нафтенатом меди и могут быть рекомендованы для промышленного внедрения. Имиды ТМА не обладают фунгицидной активностью.

Список литературы

1. Головки А. И. Домовые грибы и меры борьбы с ними. М.: Наука, 1981. 72 с.
2. Богаров Б. В., Прокофьев А. К. Биоповреждения и защита материалов биоцидами. М.: Наука, 1988. С. 20–27.
3. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная пром-сть, 1964. 576 с.
4. Способ получения N-(оксиэтил)имида малеопимаровой кислоты: описание изобретения к а. с. 481597 СССР. № 1964037/23-4; заявл. 05.10.73; опубл. 25.08.75. Бюл. № 31. 1 с.
5. Состав для пропитки древесины: описание изобретения к а. с. 537814 СССР. № 2144670/15; заявл. 16.06.75; опубл. 05.12.76. Бюл. № 45. 2 с.
6. Wood treatment: pat. 3617314 US, № 746738; заявл. 23.07.68; опубл. 02.11.72. US Cl. 106/2. 5 с.
7. Пурши А. М. Микробная коррозия элементов кабелей связи // Докл. 3-й Всесоюз. конф. по биоповреждениям (г. Москва, 19–21 окт. 1987 г.): в 4 т. М., 1987. Т. 1. С. 177–178.
8. Способ получения антимицробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: пат. 1807051 СССР. № 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл. 07.04.93. Бюл. № 13. 4 с.
9. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 3. С. 411–415.
10. Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Вестник международной общественной академии экологической безопасности и природопользования. 2008. Вып. 4 (11). С. 40–43.
11. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. М.: Гослесбумиздат, 1960. 194 с.
12. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.048–89. ЕСЗК. М.: Изд-во стандартов, 1989. 15 с.

13. Средства защитные для древесины, экспресс-метод оценки эффективности против дереворастворяющих и плесневых грибов: ГОСТ 30028.4–2006. М.: Стандартиформ, 2007. 9 с.
14. Средства защитные для древесины. Методы испытания токсичности: ГОСТ 16712–95. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. 12 с.
15. Разработка рецептуры и технологии получения смазки для пропитки органических сердечников стальных канатов с применением нафтената меди и его аналогов: отчет о НИР (заключ.) / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. Минск, 2006. № ГР 20052232. 54 с.
16. Разработка рецептуры и технологии получения антисептического состава для защиты древесины на основе лесохимического и растительного сырья: отчет о НИР (заключ.) / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. Минск, 2007. № ГР 2006899. 56 с.
17. Способ получения фунгицидной добавки: пат. 15028 Респ. Беларусь. № а20091174; заявл. 31.07.09; опубл. 30.04.11. Бюл. № 5. 5 с.
18. Фунгицидный состав для пропитки древесины: пат. 16154 Респ. Беларусь. № а20091175; заявл. 31.07.09; опубл. 30.08.12. Бюл. № 4. 5 с.

References

1. Golovko A. I. *Domovye griby i mery bor'by s nimi* [House mushrooms and control measures]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 72 p.
2. Bogarov B. V., Prokof'ev A. K. *Biopovrezhdeniya i zashchita materialov biotsidami* [Biodeterioration and biocide protection]. Moscow, Nauka Publ., 1988, pp. 20–27.
3. Zanderman V. *Prirodnye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p.
4. Kalnins A. Ya. *Sposob polucheniya N-(oksietil)imida maleopimarovoy kisloty* [The method of obtaining N-(hydroxyethyl) imide maleopimaric acid]. Description of the invention for author's sitting USSR, no. 481597, 1975.
5. Strunov M. V. *Sostav dlya propitki drevesiny* [Composition for wood impregnation]. Description of the invention for author's sitting USSR, no. 537814, 1976.
6. Willis N. E. Wood treatment. Pat. US, no. 3617314, 1972.
7. Purshi A. M. Microbial corrosion of communication cable elements. *Dokl. 3-y Vsesoyuz. konf. po biopovrezhdeniyam* [3rd All-Union conf. on biodeterioration]: in 4 vol. Moscow, 1987, vol. 1, pp. 177–178 (In Russian).
8. Shlyashinsky R. G. *Sposob polucheniya antimikrobnoy i antikorrozionnoy dobavki dlya propitki kabeley* [The method of obtaining antimicrobial and anticorrosive additives for cable impregnation]. Patent USSR, no. 1807051, 1993.
9. Skakovskiy E. D. Determination by NMR of the composition of balm from the resin of pine ordinary. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy], 2008, vol. 75, no. 3, pp. 411–415 (In Russian).
10. Skakovskiy E. D. An analysis of the composition of common resin of pine ordinary by NMR. *Vestnik mezhdunarodnoy obshchestvennoy akademii ekologicheskoy bezopasnosti i prirodoopol'zovaniya* [Bulletin of the international public academy of environmental safety and environmental management], 2008, issue 4 (11), pp. 40–43 (In Russian).
11. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'no-skipidarnogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin-turpentine production]. Moscow, Goslesbumizdat Publ., 1960. 194 p.
12. GOST 9.048–89. Technical products. Methods of laboratory tests for resistance to mold fungi. Moscow, Publishing House of Standards, 1989. 15 p. (In Russian).
13. GOST 30028.4–2006. Protective means for wood, an express method of evaluating the effectiveness against wood-coloring and mold fungi. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 9 p. (In Russian).
14. GOST 16712–95. Protective means for wood. Toxicity testing methods. Минск, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification Publ., 1995. 12 p. (In Russian).
15. *Razrabotka receptury i tehnologii polucheniya smazki dlya propitki organicheskikh serdechnikov stal'nykh kanatov s primeneniem naftenata medi i ego analogov* [Development of a formulation and technology for producing a lubricant for the impregnation of organic cores of steel ropes using copper naphthenate and its analogues], research report (conclusion), Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus. Минск, 2006, no. SR 20052232. 54 p. (In Russian).
16. *Razrabotka retseptury i tekhnologii polucheniya antisepticheskogo sostava dlya zashchity drevesiny na osnove lesokhimicheskogo i rastitel'nogo syr'ya* [Development of a formulation and technology for producing

an antiseptic composition for protecting wood based on forest chemical and plant materials], research report (conclusion), Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus. Minsk, 2007, no. SR 2006899. 56 p. (In Russian).

17. Klyuyev A. Yu. *Sposob polucheniya fungitsidnoy dobavki* [A method of obtaining a fungicidal additive]. Patent RB, no. 15028, 2011.

18. Klyuyev A. Yu. *Fungitsidnyy sostav dlya propitki drevesiny* [Fungicidal composition for wood impregnation]. Patent RB, no. 16154, 2012.

Информация об авторах

Бовтрель Альбина Юрьевна – аспирант кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: antonik.alya@mail.ru

Божелко Игорь Константинович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bikbstu@mail.ru

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республики Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Дубоделова Екатерина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: katedubodelova@tut.by

Information about the authors

Bovtrell' A'bina Yur'yevna – PhD student, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: antonik.alya@mail.ru

Bozhelko Igor' Konstantinovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bikbstu@mail.ru

Klyuyev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor of the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (220006, Minsk, Sverdlova str., 13a, Republic of Belarus).

Skakovskiy Yevgeniy Dominikovich – PhD (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Dubodelova Yekaterina Vladimirovna – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (220006, Minsk, Sverdlova str., 13a, Republic of Belarus). Email: katedubodelova@tut.by

Поступила 18.02.2020