

УДК 691.11:614.8:544

Е. Н. Покровская, Т. Г. Бельцова, А. А. Корытин

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ФОСФОРИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Проведены исследования морфологии поверхностно модифицированных образцов древесины некоторыми эфирами фосфористой кислоты, рассмотрено строение углеродистых структур данных образцов после сжигания, выявлен характер частиц в модифицированных образцах и новообразований в образцах после сжигания. Представлены в большом объеме РЭМ-изображения модифицированных образцов до и после сжигания при различном увеличении, дана их сравнительная характеристика.

К л ю ч е в ы е с л о в а: поверхностное модифицирование, эфиры фосфористой кислоты, карбонизованный слой, морфология, метод РЭМ.

The investigation of surface morphology of modified wood samples by some phosphorous acid esters is provided. The authors examine the structure of carbonaceous structures of these samples after burning, and they reveal the nature of the particles in the modified samples and new growths in samples after combustion. SEM-Image of modified samples before and after combustion at different magnifications are presented and their comparative characteristics are given.

K e y w o r d s: surface modification, phosphorous acid esters, carbonized layer, morphology, SEM method.

Введение. Фосфорорганические соединения — наиболее эффективные антипирены для древесины, механизм действия которых состоит в образовании углистого слоя с содержанием новых углеродистых структур [1, 2]. В зависимости от строения углеродистых структур в разной степени уменьшается теплопроводность поверхностного слоя, создается эффект экранизации, что обеспечивает огнезащитность последующих слоев [3]. Поэтому изучение поверхностного слоя в присутствии эфиров фосфористой кислоты с различными алкил- и арилзаместителями имеет значение для прогнозирования защитного действия на древесине и других гидроксилсодержащих полимеров, способных карбонизоваться в присутствии антипиренов.

Методическая часть. Как известно, метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) применяется для исследования различных углеродистых структур [4—7].

В качестве модификаторов были выбраны: диметилфосфит (ДМФ), диэтилфосфит (ДЭФ), дибутилфосфит (ДБФ), дифенилфосфит (ДФФ). Поверхностное модифицирование проводили при комнатной температуре выдерживанием образцов древесины в 20%-х растворах модификаторов в течение 1 ч. Термическое разложение древесины проводили в интервале температур 315...475 °С при плотности теплового потока $Q = 20$ кВт/м². Морфологию образцов древесины исследовали методом РЭМ. Для получения изображений использовали сканирующий электронный микроскоп с автоэмиссионным катодом JSM-7500F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, поскольку этот режим обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 5 кэВ разрешение составляло 1 нм). С целью исключения эффектов зарядки, а также

во избежание разрушения объектов под воздействием электронного пучка применяли следующие методические подходы: 1) исследования проводили при низком токе электронного пучка (3×10^{-11} А), что обеспечивалось наличием автоэмиссионного катода с холодной полевой эмиссией; 2) на поверхность скола методом магнетронного напыления наносили металлическую пленку платины.

При напылении платины задавали следующие параметры: электрический ток 30 мкА; время напыления 20 с; расстояние от мишени до образца 40 см; давление 5 Па. При данных условиях получали пленку платины толщиной около 5 нм. С целью исключения артефактов, связанных с нанесением на поверхность скола слоя платины, проводили предварительные эксперименты по нанесению платины в тех же условиях на монокристаллы кремния. Размер частиц платины на гранях монокристалла в заданном режиме напыления составил 4...5 нм.

Результаты. Образец ДЭФ. Как следует из рис. 1, обжиг существенно не меняет размеры и форму волокон древесины. Размер поперечного сечения волокна в обоих случаях варьируется в пределах 20...100 мкм, чего нельзя сказать о морфологии поверхности волокон.

Морфология поверхности волокон претерпевает значительные изменения после сжигания. Как показано на рис. 2, 3, даже при небольших увеличениях (порядка $\times 300$, $\times 1000$) заметно, что рыхлая пористая структура до сжигания (рис. 2, а, 3, а, б) становится абсолютно гладкой после сжигания (рис. 2, б, 3, в).

Дальнейшие увеличения ($\times 5000$, $\times 10\,000$, $\times 20\,000$) выявляют, что многочисленные поры, каверны (рис. 4, а), а также наногранулы (рис. 4, б), имеющиеся на исходном образце, после сжигания исчезают (рис. 4, в).

Образец ДБФ. Так же как и в случае образца ДЭФ, в карбонизованном слое существенно не меняется размер и форма волокон образца ДБФ. Размер поперечного сечения волокна в обоих случаях варьируется в пределах 20...80 мкм, при этом небольшие увеличения ($\times 100$, $\times 300$, $\times 1000$) не выявляют никаких изменений морфологии поверхности волокон после сжигания: рыхлость структуры, связанная с порами, остается, размер пор порядка 5...10 мкм сохраняется (рис. 5, 6).

При больших увеличениях ($\times 10\,000$, $\times 50\,000$) на поверхности карбонизованного слоя образцов выявляются новообразования в виде одиночных и соединенных друг с другом гранул диаметром порядка 100 нм (рис. 7).

Образец ДМФ. Сжигание внесло радикальные изменения в структуру образца, образец очень сильно расслаивался, поэтому трудно было его препарировать, в результате чего удалось получить только очень тонкий слой. После сжигания поверхность образца ДМФ радикально меняется: рыхлая регулярно пористая волокнистая структура (рис. 8, а) становится гладкой с квазисферическими образованиями типа «бляшек», поверхность которых собрана в «складки» (рис. 8, б).

Складки могут располагаться радиально симметрично, при этом в качестве центра выступает пора (рис. 9, а), могут иметь различные направления упорядочения в одной и той же «бляшке» (рис. 9, б, в). В целом, можно сделать вывод, что в исследовавшемся тонком слое волокнистая структура после сжигания исчезает.

Образец ДФФ. Как следует из рис. 9, после сжигания рыхлая регулярно пористая структура волокон становится еще более рыхлой и пористой.

Полученный срез образца после сжигания позволяет наблюдать волокна внутри (рис. 10, 11). Видно, что внутри волокна сформированы системой каналов диаметром поперечного сечения 10...20 мкм (рис. 11, а), имеющих общие стенки толщиной 5...10 мкм (рис. 11, б).

Как следует из микрофотографий, полученных при большом увеличении ($\times 50000$), наногранулы, имеющие место на исходном модифицированном образце, исчезают после обжига (рис. 12).

Выводы. Проведенный сравнительный анализ РЭМ-изображений фосфорилированных образцов древесины до и после сжигания позволил сделать следующие выводы:

1. Установлено образование новых наноразмерных углеродистых структур в поверхностном слое при термическом разложении и горении фосфорилированных образцов древесины в интервале температур 315...475 °С при плотности теплового потока $Q = 20 \text{ кВт/м}^2$.

2. Отмечены радикальные изменения в поверхностном слое образцов древесины, модифицированных диметилфосфитом: рыхлая регулярно пористая волокнистая структура в исходных образцах после сжигания становится гладкой с квазисферическими образованиями типа «бляшек».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Покровская Е. Н. Химико-физические основы долговечности древесины. М. : АСВ, 2003. 100 с.
2. Покровская Е. Н., Сидоров В. И., Бельцова Т. Г. Механизм и технология увеличения долговечности древесины и конструкций из нее с помощью элементоорганических соединений // Сб. тр. XXI Российско-польско-словацкого семинара «Теоретические основы строительства». 2012. С. 569—573.
3. Коксообразование при пиролизе древесины в присутствии некоторых фосфорсодержащих соединений / В. И. Сидоров, Е. Н. Покровская, Т. П. Никифорова, Т. Г. Бельцова // Сб. тр. VI Всесоюзной конф. по горению полимеров, Суздаль, 1988.
4. Волков Р. Л. Исследование углеродных материалов и структур с применением фокусированного ионного пучка и электронной микроскопии : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2012.
5. Васильев А. Л., Роддатис В. В. Растровая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения наноматериалов // Сб. тез. докл. XVII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2011», 30 мая — 2 июня 2011 г. Черноголовка, 2011.
6. Исследование тонких углеродсодержащих пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии / Д. М. Седловец, М. А. Князев, О. В. Трофимов, А. Н. Редькин, В. И. Корепанов // Сб. тез. докл. XXIV Российской конф. по электронной микроскопии «РКЭМ-2012», 29 мая — 1 июня 2012 г. Черноголовка, 2012.
7. Суханова Т. Е., Вылегжанина М. Э. Растровая электронная микроскопия полимерных волокон // Сб. тез. докл. XII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2001», 4 — 6 июня 2001 г. Черноголовка, 2001.

1. Pokrovskaya E. N. Khimiko-fizicheskie osnovy dolgovechnosti drevesiny. M. : ASV, 2003. 100 s.
2. Pokrovskaya E. N., Sidorov V. I., Bel'tsova T. G. Mekhanizm i tekhnologiya uvelicheniya dolgovechnosti drevesiny i konstruktsiy iz nee s pomoshch'yu elementoorganicheskikh soedineniy // Sb. tr. XXI Rossiysko-pol'sko-slovatskogo seminar «Teoreticheskie osnovy stroitel'stva». 2012. S. 569—573.
3. Koksoobrazovanie pri pirolize drevesiny v prisutstvii nekotorykh fosforsoder-zhashchikh soedineniy / V. I. Sidorov, E. N. Pokrovskaya, T. P. Nikiforova, T. G. Bel'tsova // Sb. tr. VI Vsesoyuznoy konf. po goreniyu polimerov, Suzdal', 1988.
4. Volkov R. L. Issledovanie uglerodnykh materialov i struktur s primeneniem fokusi-rovannogo ion-nogo puchka i elektronnoy mikroskopii : avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Moskva, 2012.

5. Vasil'ev A. L., Roddatis V. V. Rastrovaya prosvetchivayushchaya elektronaya mikroskopiya vysokogo razresheniya nanomaterialov // Sb. tez. dokl. XVII Rossiyskogo simpoziuma po rastrovoy elektronnoy mikroskopii i analiticheskim metodam issledovaniya tverdykh tel «REM-2011», 30 maya — 2 iyunya 2011 g. Chernogolovka, 2011.

6. Issledovanie tonkikh uglerodsoderzhashchikh plenok metodami elektronnoy i atomno-silovoy mikroskopii / D. M. Sedlovets, M. A. Knyazev, O. V. Trofimov, A. N. Red'kin, V. I. Korepanov // Sb. tez. dokl. XXIV Rossiyskoy konf. po elektronnoy mikroskopii «RKEM-2012», 29 maya — 1 iyunya 2012 g. Chernogolovka, 2012.

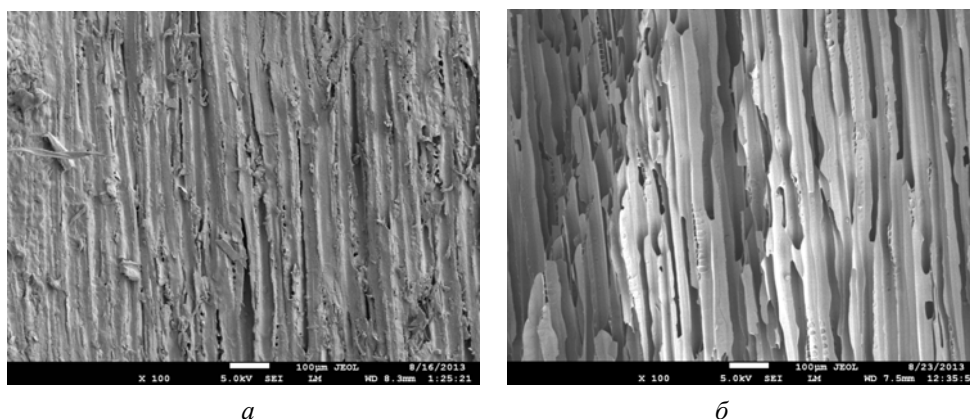
7. Sukhanova T. E., Vylegzhanina M. E. Rastrovaya elektronnaya mikroskopiya polimernykh volokon // Sb. tez. dokl. XII Rossiyskogo simpoziuma po rastrovoy elektronnoy mikroskopii i analiticheskim metodam issledovaniya tverdykh tel «REM-2001», 4 — 6 iyunya 2001 g. Chernogolovka, 2001.

© Покровская Е. Н., Бельцова Т. Г., Кoryтин А. А., 2013

Поступила в редакцию
в сентябре 2013 г.

Ссылка для цитирования:

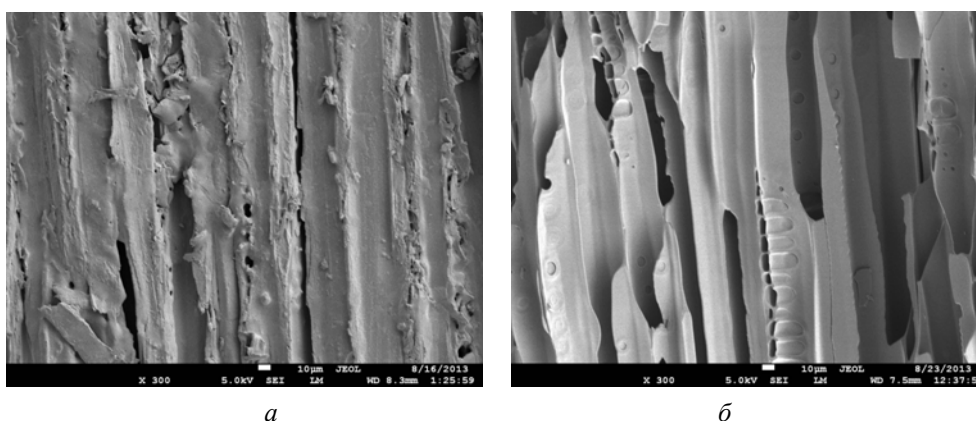
Покровская Е. Н., Бельцова Т. Г., Кoryтин А. А. Исследование морфологии продуктов карбонизации фосфорилированной древесины методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2013. Вып. 4(29). URL: [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/PokrovskayaBeltsovaKorytin-2013_4\(29\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/PokrovskayaBeltsovaKorytin-2013_4(29).pdf)



а

б

Рис. 1. Изображения участков древесины ДЭФ (увеличение $\times 100$): а — исходная модифицированная; б — после сжигания



а

б

Рис. 2. Изображения участков древесины ДЭФ (увеличение $\times 300$): а — исходная модифицированная; б — после сжигания

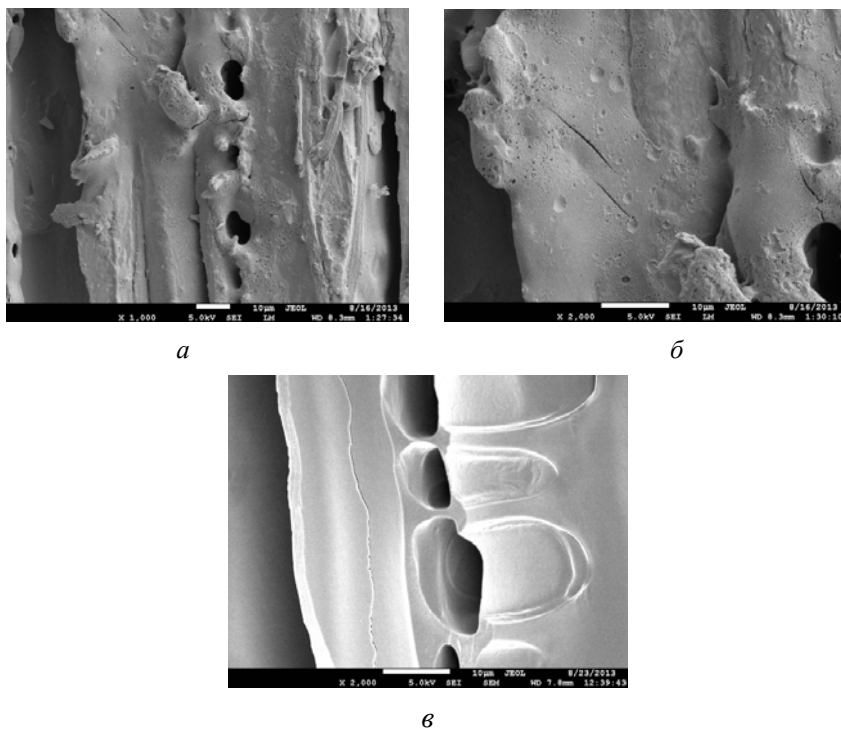


Рис. 3. Изображения участков древесины ДЭФ (увеличение: *a* — $\times 1000$, *б*, *в*, — $\times 2000$): *a*, *б* — исходная модифицированная; *в* — после сжигания

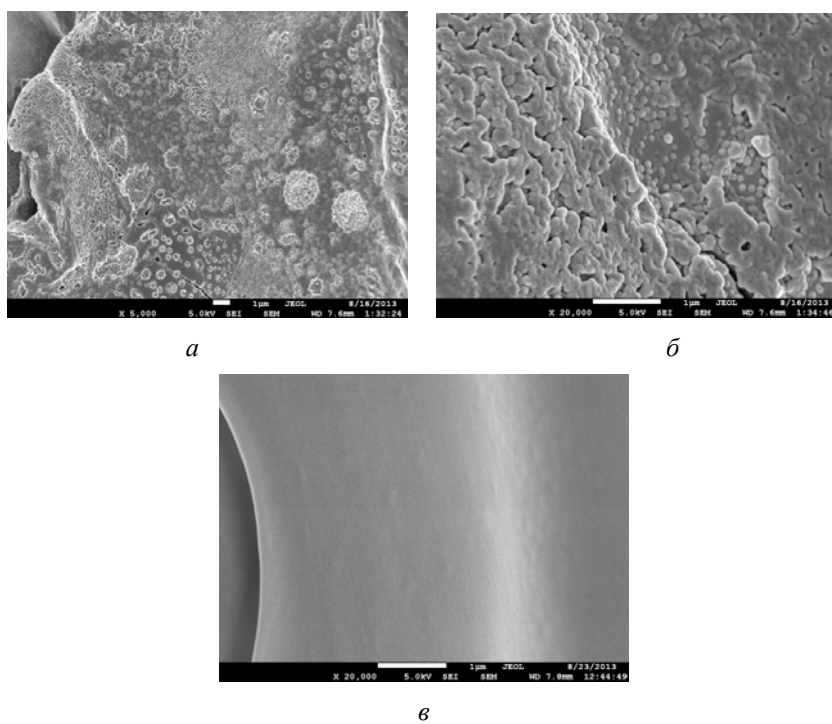
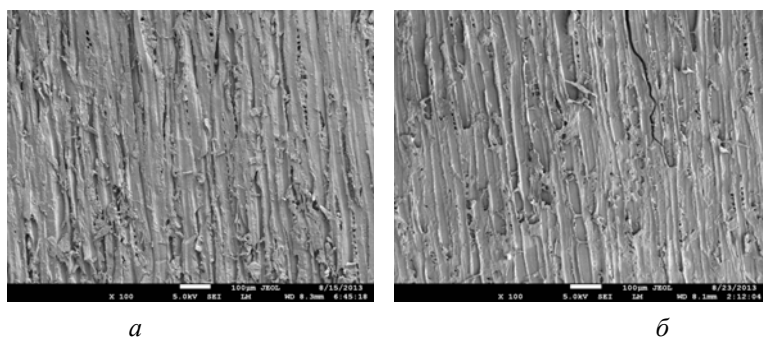


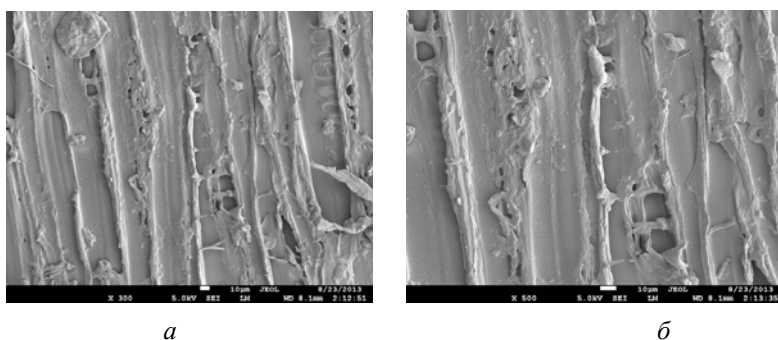
Рис. 4. Изображения участков древесины ДЭФ (увеличение: *a* — $\times 5000$, *б*, *в* — $\times 20000$): *a*, *б* — исходная модифицированная; *в* — после сжигания



a

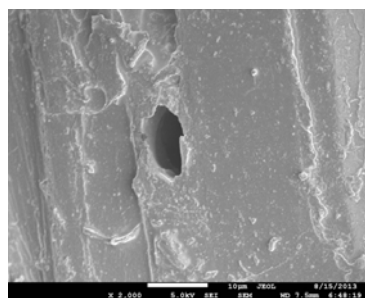
б

Рис. 5. Изображения участков древесины ДБФ (увеличение $\times 100$): *a* — исходная модифицированная; *б* — после сжигания



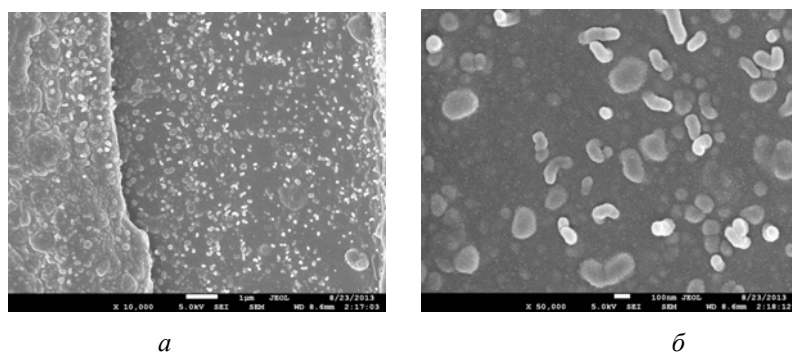
a

б



в

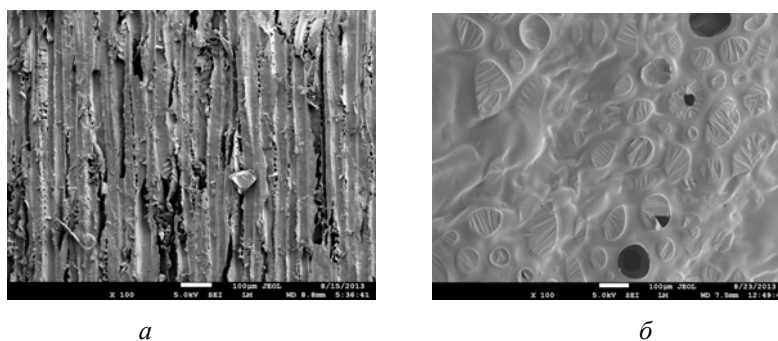
Рис. 6. Изображения участков древесины ДБФ после сжигания при увеличении: *a* — $\times 300$; *б* — $\times 500$; *в* — $\times 2000$



a

б

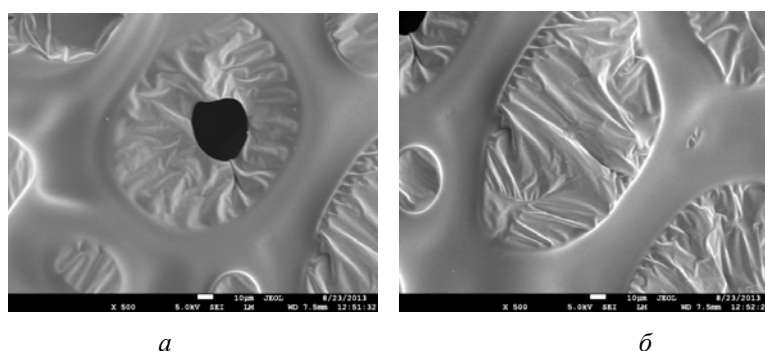
Рис. 7. Изображения участков древесины ДБФ поверхностного карбонизованного слоя при увеличении: *a* — $\times 10000$; *б* — $\times 50000$



a

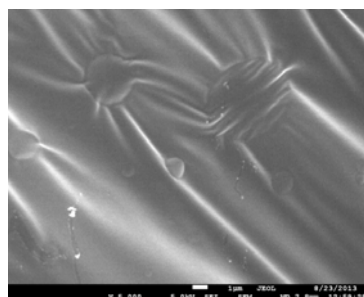
б

Рис. 8. Изображения участков древесины ДМФ (увеличение $\times 100$): *a* — исходная модифицированная; *б* — после сжигания



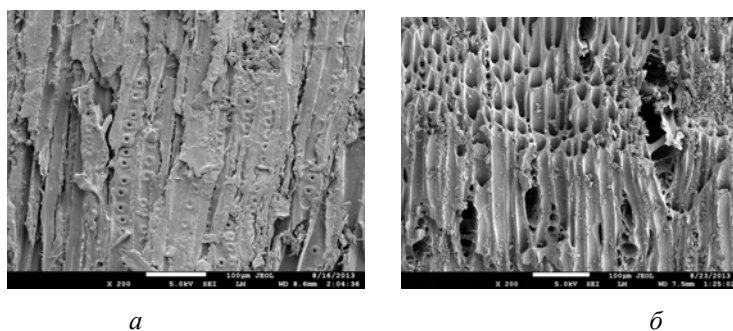
a

б



в

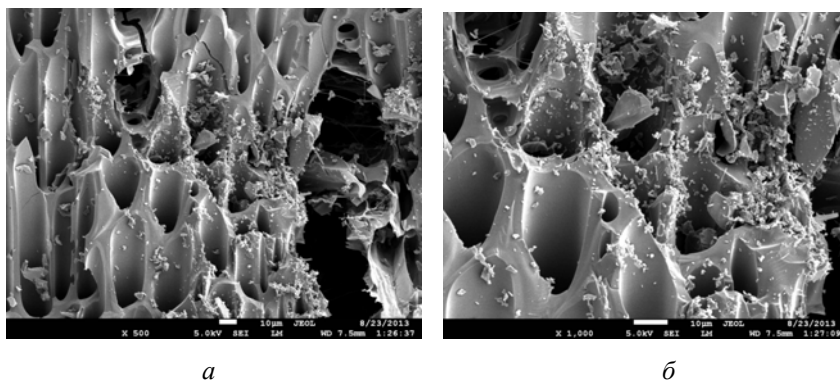
Рис. 9. Изображение участков древесины ДМФ после сжигания: *a*, *б* — увеличение $\times 500$; *в* — увеличение $\times 5000$



a

б

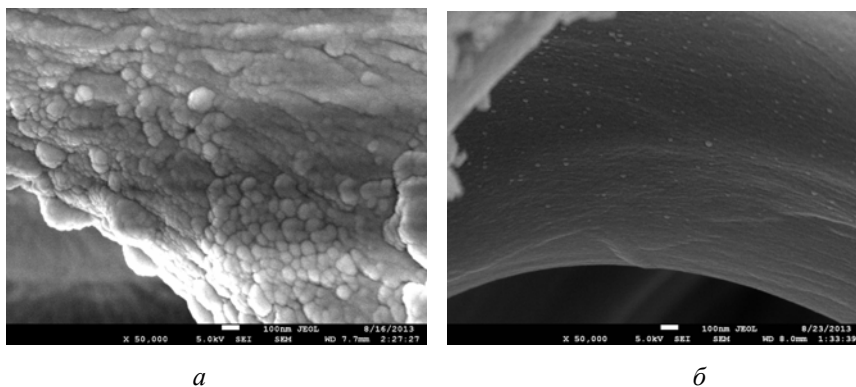
Рис. 10. Изображение участков древесины ДФФ (увеличение $\times 200$): *a* — исходная модифицированная; *б* — после сжигания



a

б

Рис. 11. Изображение участков древесины ДФФ после сжигания: *a* — увеличение $\times 500$, *б* — увеличение $\times 1000$



a

б

Рис. 12. Изображения участков древесины ДФФ: *a* — исходная модифицированная; *б* — после сжигания, увеличение $\times 50000$