

مقایسه عملکرد جفت‌کننده‌های سیلان آکریلاتی و ویدیلی بر ویژگی‌های چوب-پلیمر صنوبر دلتونیدس (*Populus deltoids* / استایرن)

چکیده

همراه با پیشرفت صنعت پلیمرهای مصنوعی، مونومرها به‌طور گسترده‌ای برای اصلاح چوب استفاده می‌شوند. جفت‌کننده‌ها نقش مهمی در تشکیل پیوند بین مونومرهای غیرقطبی و گروه‌های هیدروکسیل چوب ایفا می‌کنند. در بررسی اثر اصلاح با تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات و تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان به‌عنوان جفت‌کننده بر ویژگی‌های فیزیکی چوب‌پلیمر، نمونه‌های آزمایشی به گروه‌های شاهد و حاوی استایرن (با و بدون جفت‌کننده‌های سیلانی) تقسیم‌بندی شدند. طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل‌فوری، اصلاح با سیلان و حضور پلیمر در ساختار چوب را تأیید کرد. در سطوح حاوی سیلان آکریلاتی علاوه بر گروه کربونیل کتونی ساختار چوب، گروه کربونیل استری مزدوج نیز اضافه گردید. جذب مونومر پس از افزودن جفت‌کننده سیلانی در نمونه‌های حاوی سیلان وینیلی بیش از سیلان آکریلاتی افزایش یافت. علیرغم تعیین بیشترین جذب در اصلاح با سیلان وینیلی، بیشترین افزایش وزن در اصلاح تلفیقی حاوی هر دو ترکیب سیلانی/استایرن اندازه‌گیری شد. سیلان وینیلی با وزن مولکولی کمتر، علی‌رغم واکنش‌پذیرتر بودن ترکیب آکریلاتی، به نفوذ بیشتر این ترکیب به ساختار چوب منتهی شد که با پلیمریزاسیون بیشتر در کنار استایرن به نتایج بهتر در این سطح انجامید. اتصال دیواره سلولی اصلاح‌شده با ترکیبات سیلانی به پلیمر استایرن منجر به افزایش وزن بیشتر و کاهش تخلخل و در نهایت بهبود ثبات ابعاد شده و کارایی آب‌گریزی و اثر ضدواکسیدگی فرآورده حاصل بهبود یافت.

واژگان کلیدی: طیف‌سنجی، تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات، تری‌اتوکسی-وینیل‌سیلان، جفت‌کننده سیلانی، استایرن.

فاطمه بوانقی^۱

رضا اولادی^{۲*}

مریم قربانی^۳

اصغر طارمیان^۴

سیدمجتبی امینی‌نسب^۵

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۳ دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

^۴ دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۵ استادیار، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

مسئول مکاتبات:

oladi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۰۷

مقدمه

افزایش تقاضا برای مصرف چوب از یک‌سو، محدودیت منابع جنگلی و بهره‌برداری از سوی دیگر، لزوم استفاده بهینه از این ماده با ارزش را بیشتر کرده است [۱]. گونه تند رشد صنوبر منبع اصلی تأمین چوب و مواد اولیه بسیاری از صنایع کشور می‌باشد، ولی دانسیته متوسط ۰/۳ تا ۰/۵ گرم بر سانتی مترمکعب این‌گونه به مقاومت‌های

مکانیکی کم آن می‌انجامد [۲]. همچنین خاصیت آبدوستی چوب سبک صنوبر موجب ناپایداری ابعاد و تخریب زیستی فرآورده‌های حاصل می‌گردد که با رفع یا کاهش معایب مذکور، دامنه کاربرد این‌گونه چوبی بسیار گسترده‌تر خواهد شد [۳، ۴].

در اصلاح چوب به‌عنوان یکی از اقدامات راهبردی برای رفع معایب و جبران کمبود چوب، پلیمرها نیز به‌طور

اثر پیش‌اصلاح سطح چوب با هیدروکسید سدیم نشان داد فوق‌آب‌گریز کردن سطح چوب با وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان به‌عنوان جفت‌کننده در ترکیب نانو ذرات SiO_2 ، زاویه تماس و دوام مکانیکی را به‌شدت افزایش می‌دهد. آن‌ها نتیجه گرفتند که این امر به دلیل دسترسی بیشتر نانو ذرات به گروه‌های هیدروکسیل و اتصال کافی این ذرات در سطح چوب بوده که حتی قادر به بازسازی ساختار فوق‌آب‌گریز پس از سایش می‌باشد [۱۶]. Woźniak و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی اثر اصلاح‌کنندگی وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان و تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات روی چوب بیان نمودند که استفاده از این ترکیبات در چوب کاج موجب کاهش جذب آب و افزایش زاویه تماس گردید [۱۷]. Cappelletto و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که اصلاح شیمیایی با ترکیبات سیلانی با ایجاد آب‌گریزی، قابلیت ترشوندگی سطح چوب را کاهش داد [۱۸].

مطالعات بسیاری نیز در زمینه استفاده از ترکیبات سیلانی به‌عنوان عامل جفت‌کننده در چندسازه‌های چوب پلاستیک [۱۹، ۲۰، ۲۱] و چوب‌پلیمر [۱۳، ۱۴] گزارش شده است، اما تاکنون در خصوص مقایسه به‌کارگیری سیلان آکریلاتی و وینیلی به‌عنوان جفت‌کننده در ساخت چوب‌پلیمر تحقیقی صورت گرفته است. از این‌رو، در تحقیق حاضر اثر جفت‌کننده‌های سیلانی تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات و تری‌اتوکسی‌وینیل سیلان بر ویژگی‌های فیزیکی چوب‌پلیمر حاصل از مونومر استایرن و گونه صنوبر بررسی و مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

گرده‌بینه‌های گونه صنوبر (*Populus deltoids*) که راست‌تار و فاقد هرگونه عیب بودند، به‌الوار تبدیل و پس از خشک شدن، به نمونه‌های آزمونی تعیین خواص فیزیکی بر اساس استاندارد ASTM-D4442 تبدیل شدند. نمونه‌های آزمونی به ۵ سطح شاهد، اشباع با استایرن (St)، اصلاح با تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات/استایرن (TMSPM/St)، تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان/استایرن (TEVS/St) و سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی و استایرن (TMSPM/TEVS/St) گروه‌بندی و برای هر سطح، ۵

گسترده‌ای استفاده شده‌اند که طی آن چوب به‌وسیله مونومرها، اشباع و تبدیل مونومر به پلیمر منجر به تولید چوب-پلیمر می‌شود [۵]. حضور پلیمر در ساختار چوب منجر به کاهش رطوبت تعادل [۶، ۷]، افزایش دانسیته و بهبود دوام طبیعی فراورده چوب‌پلیمر [۸] می‌گردد. مونومرهای وینیلی با پر کردن فضاهای خالی ساختار چوب، موجب کند شدن حرکت مولکول‌های آب و کاهش نم‌پذیری چوب-پلیمر می‌گردند [۹]. با این حال، مونومرهای غیرقطبی وینیلی با گروه‌های هیدروکسیل اجزای چوب پیوندی تشکیل نداده و به دلیل عدم اصلاح مکان‌های آب‌دوست ساختار چوب، قدرت آب‌دوستی با کاهش سرعت جذب آب باقی می‌ماند [۱۰، ۱۱]. جفت‌کننده‌ها نقش مهمی در بهبود سازگاری و اتصال بین دیواره سلول چوب و پلیمرهای حفره ایفا می‌کنند [۱۱]. تشکیل پیوند بین مونومرهای غیرقطبی و گروه‌های هیدروکسیل چوب در اصلاح با مونومر و حضور جفت‌کننده‌ها، بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی را محسوس‌تر می‌نماید [۱۲].

Ghorbani و همکاران (۲۰۱۹) در بررسی اثر سه نوع جفت‌کننده گلیسیدیل‌متاکریلات، انیدریدمالئیک و تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات در تهیه چوب‌پلیمر حاصل از وینیل‌استات گزارش کردند گلیسیدیل‌متاکریلات و ترکیب سیلانی با واکنش‌پذیری بیشتر و امکان پلیمره شدن در ساختار چوب، به افزایش وزن بیشتر و کاهش تخلخل منتهی شدند. همچنین، انیدریدمالئیک با ایجاد حجم‌شدگی بیشتر از سیلان در دیواره و جایگزینی بیشتر گروه هیدروکسیل، علیرغم عدم پلیمره شدن در حفرات، با کاهش آب‌آغشتگی، بهبود معنی‌داری در پایداری ابعاد ایجاد کرد [۱۳]. Sobhani و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی اثر جفت‌کننده تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات در چوب‌پلیمر دریافتند با حضور جفت‌کننده سیلانی در ساختار چوب‌پلیمر آکریلونیتریل، خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی افزایش یافت [۱۴]. Maji و Devi (۲۰۱۳) نیز اظهار داشتند اشباع چوب با کوپلیمر آکریلونیتریل/استایرن و جفت‌کننده تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات مقاومت به آتش و جذب آب را بهبود بخشید [۱۵]. نتایج پژوهش Jia و همکاران (۲۰۱۸) روی

Uptake: جذب مونومر (Kg/cm^3)، M_t : وزن تر نمونه بعد از اشباع (Kg) و M_c : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (Kg)، V : حجم نمونه (cm^3)

$$\text{Retention} = \frac{W_2 - W_1}{V_1} \times 1000 \quad (2)$$

Retention: ماندگاری (Kg/cm^3)، W_2 : وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (gr)، W_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (gr) و V_1 : حجم خشک نمونه قبل از اشباع

$$\text{WPG} = \frac{W_{\text{wpc}} - W_c}{W_c} \times 100 \quad (3)$$

WPG: افزایش وزن ($\%$)، W_{wpc} : وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (gr) و W_c : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (gr)

$$C = \frac{W_{\text{wpc}} - W_c}{W_t - W_c} \times 100 \quad (4)$$

C: نرخ تبدیل مونومر به پلیمر ($\%$)، W_c : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (gr)، W_{wpc} : وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (gr) و W_t : وزن تر نمونه بعد از اشباع (gr)

$$F_p = \frac{d_{\text{cw}} d_{\text{od}} p}{x d_{\text{cw}} d_p - d_{\text{od}} d_p} \quad (5)$$

F_p = فضای پر شده توسط پلیمر ($\%$)، d_{cw} = دانسیته دیواره سلولی ($1/54 \text{g/cm}^3$)، d_{od} = دانسیته خشک چوب شاهد (g/cm^3)، x = اختلاف حجم نمونه قبل و بعد از اشباع (cm^3)، p = ماندگاری (g/cm^3) و d_p = دانسیته پلیمر (g/cm^3)

$$F_v = 1 - F_p \quad (6)$$

F_v = فضای پر نشده توسط پلیمر و F_p = فضای پر شده توسط پلیمر

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

نمونه‌های چوبی اصلاح‌شده و شاهد آسیاب و آرد چوب حاصل، از الک ۸۰ مش عبور داده شد. سپس، آرد چوب‌های تهیه‌شده از هر سطح توسط دستگاه اسپکتروسکوپی ساخت شرکت Agilent آمریکا، مدل Cary

تکرار در نظر گرفته شد. در این پژوهش تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات با جرم مولکولی ۲۴۸/۳۵ گرم بر مول و تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان با جرم مولکولی ۱۹۰/۳۱ گرم بر مول به‌عنوان جفت‌کننده از شرکت سیگما آلدریج، مونومر وینیلی استایرن از پتروشیمی تبریز با جرم مولکولی ۱۰۴/۱۵ گرم بر مول و بنزوئیل‌پراکساید به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن از شرکت مرک خریداری گردیدند.

آماده‌سازی محلول‌های اصلاح

مونومر استایرن در غلظت ۱۰۰ درصد حاوی بنزوئیل-پراکساید به میزان ۲ درصد وزنی مونومر آماده گردید. در سطوح حاوی جفت‌کننده، محلول تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات و تری‌اتوکسی‌وینیل-سیلان به غلظت ۲۰ درصد وزنی/حجمی به‌صورت جداگانه در مونومر استایرن آماده گردیدند. محلول سطح تلفیقی شامل هر ترکیب سیلانی به غلظت ۱۰ درصد، استایرن به غلظت ۸۰ درصد و بنزوئیل‌پراکساید به میزان ۲ درصد وزنی تهیه شد.

فرآیند اصلاح

در اشباع نمونه‌ها به روش خلاء-فشار، پس از اعمال خلائی به‌اندازه ۰/۷- بار به مدت ۳۰ دقیقه، محلول اشباع وارد و فشاری معادل ۸ بار به مدت ۳ ساعت اعمال شد. پس از اشباع، نمونه‌ها توزین و درون فویل آلومینیومی پیچیده شدند و برای انجام پلیمریزاسیون و واکنش ترکیب سیلانی با دیواره، در کوره آزمایشگاهی (آون) تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت گرمادهی شدند. سپس نمونه‌ها بدون فویل، به مدت ۲۴ ساعت در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد در کوره خشک شدند. مقدار جذب، ماندگاری، افزایش وزن، نرخ تبدیل مونومر به پلیمر و تخلخل بر اساس روابط زیر به دست آمد:

$$\text{Uptake} = \frac{M_t - M_c}{V} \times 1000 \quad (1)$$

نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۱ طیف‌سنجی زیر قرمز نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. پیک نمایان‌شده در عدد موج 3330 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل سطح چوب می‌باشد که شدت آن در سطح حاوی مونومر منفرد استایرن تغییری نشان نداد. اصلاح با ترکیبات سیلانی/استایرن با کاهش گروه‌های هیدروکسیل چوب، به شدت کمتر این پیک در مقایسه با شاهد انجامید [۱۳]، [۲۲]. شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل در سطح تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان (TEVS/St) کمتر از سطح تری-متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات (TMSPM/St) بود. علت این امر را می‌توان احتمالاً به جرم مولکولی بالاتر TMSPM نسبت داد که علیرغم واکنش‌پذیری بالاتر این سیلان آکریلاتی نسبت به سیلان وینیلی TEVS، با گروه‌های هیدروکسیلی کمتری واکنش داد. کمترین شدت پیک گروه هیدروکسیل در سطح تلفیقی TMSPM/TEVS/St مشاهده گردید. بر اساس نتایج، عدد موج گروه کربونیل از 1734 cm^{-1} در ساختار چوب شاهد به 1719 cm^{-1} در نمونه‌های اصلاح‌شده انتقال یافت. برهمکنش‌های چوب و پلیمر می‌تواند باعث تغییر عدد موج شود. شدت متفاوت جذب گروه کربونیل را می‌توان به تفاوت افزایش وزن ناشی از اصلاح نسبت داد [۱۳]. با واکنش گروه‌های عاملی ترکیبات سیلانی با گروه‌های هیدروکسیل دیواره و اتصال گروه‌های کربونیل به ساختار چوب، شدت و پهنای پیک افزایش می‌یابد. پهنای بیشتر پیک در سطوح حاوی سیلان آکریلاتی (TMSPM/St) و (TMSPM/TEVS/St) به دلیل تغییر نوع گروه کربونیل است که علاوه بر گروه کربونیل کتونی ساختار چوب، گروه کربونیل استری مزدوج نیز اضافه می‌شود [۱۴]. پیک‌های ناحیه 1100 و 1244 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند (C-O) اتری و الکی ساختار چوب می‌باشد که در سطوح حاوی ترکیبات سیلانی با پیک Si-O تداخل کرده است [۲۲]. شدت و پهنای پیک در ناحیه cm^{-1} 1025 در تیمارهای حاوی جفت‌کننده سیلانی به دلیل وجود پیوندهای Si-O افزایش یافت. در سطح تلفیقی (TMSPM/TEVS/St) شدت و پهنای باند در ناحیه cm^{-1}

2017,630 بررسی و نتایج در طول موج $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌ها

به‌منظور تعیین ویژگی‌های فیزیکی، نمونه‌ها درون ظرف حاوی آب در دمای محیط غوطه‌ور شدند. وزن و ابعاد نمونه‌ها طی آزمون غوطه‌وری بلندمدت تعیین شد. جذب آب، کارایی آب‌گریزی، واکنشیدگی حجمی، اثر ضدواکنشیدگی بر اساس روابط زیر محاسبه گردید:

$$WA = \left(\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

WA: جذب آب (%). W_1 : وزن پس از غوطه‌وری در آب (gr) و W_0 : وزن اولیه قبل از غوطه‌وری در آب (gr)

$$WRE = \left(\frac{W_{ac} - W_{at}}{W_{ac}} \right) \times 100 \quad (8)$$

WRE: کارایی آب‌گریزی (%). W_{at} : جذب آب چوب تیمار شده (%). W_{ac} : جذب آب چوب شاهد (%)

$$S = \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1} \right) \times 100 \quad (9)$$

S: واکنشیدگی حجمی (%). V_2 = حجم چوب پس از غوطه‌وری در آب (cm^3) و V_1 = حجم چوب قبل از غوطه‌وری در آب (cm^3)

$$ASE = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad (10)$$

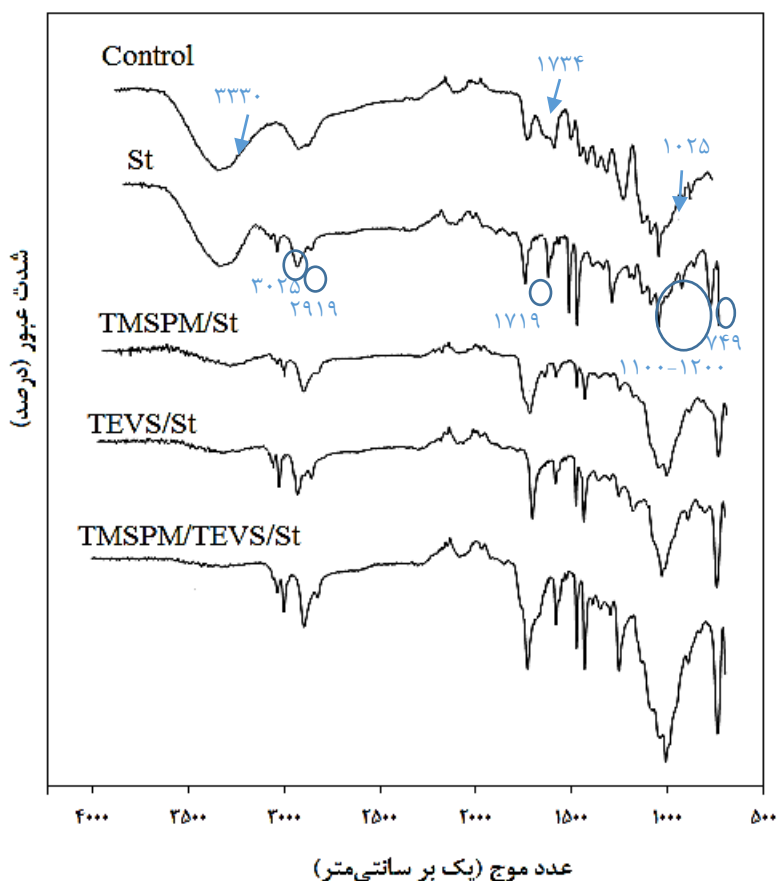
ASE: کارایی ضدواکنشیدگی (%). S_1 : واکنشیدگی حجمی چوب تیمار شده (%). S_2 : واکنشیدگی حجمی چوب شاهد (%)

بررسی آماری

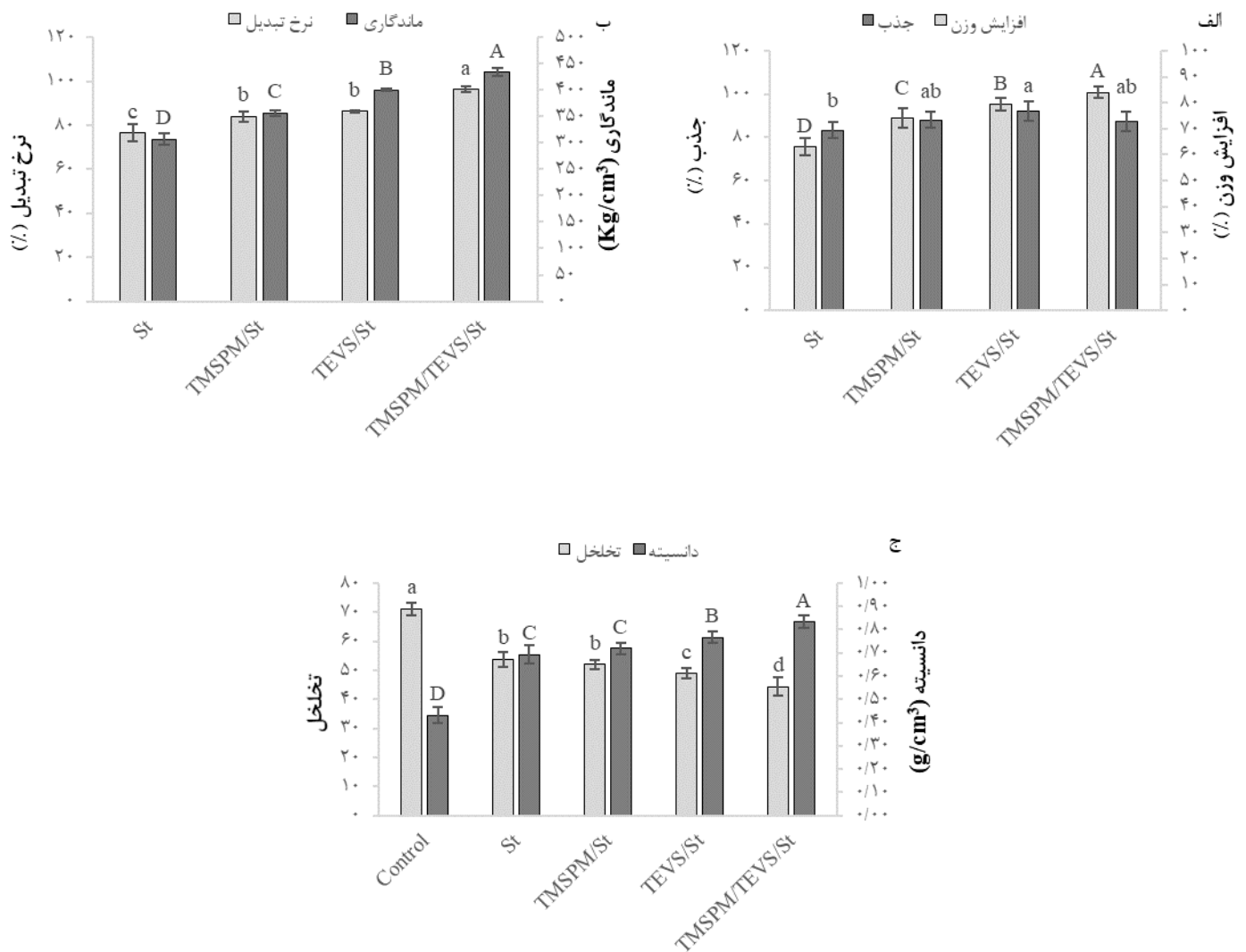
تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و برای بررسی معنی‌دار بودن اختلاف بین تیمارها، آزمون آنالیز واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (DMRT) انجام گردید.

افزایش شدت پیک را می‌توان به پلیمریزاسیون بیشتر مونومر استایرن و ترکیب‌های سیلانی در حضور بنزوئیل-پراکساید نسبت داد که به حضور محسوس تر گروه‌های آلیفاتیک در ساختار چوب منتهی شده است. ناحیه cm^{-1} ۷۴۹ پیک مربوط به پیوند (C-H) خمشی خارج صفحه حلقه آروماتیک است که در کلیه سطوح حاوی استایرن مشاهده می‌شود [۲۳].

بیشترین افزایش را نشان داد که نشان‌دهنده تعداد بیشتر پیوندهای Si-O می‌باشد که این مسئله تأییدی بر اصلاح بیشتر چوب در سطح تلفیقی می‌باشد. در ناحیه cm^{-1} ۳۰۲۵ پیک جدید مربوط به ارتعاشات کششی پیوند (C-H) حلقه بنزن به دلیل حضور مونومر استایرن در نمونه‌های اصلاح‌شده مشاهده شد. پیک ناحیه cm^{-1} ۲۹۱۹ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد.



شکل ۱- طیف تبدیل فوریه زیر قرمز سطوح مختلف: سطح شاهد (Control)، سطح اشباع با استایرن (St)، اصلاح‌شده با ترکیب سیلانی تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات و استایرن (TMSPM/St)، ترکیب سیلانی تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان و استایرن (TEVS/St) و سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی و استایرن (TMSPM/TEVS/St)



شکل ۲- اثر سطوح مختلف اصلاح برافزایش وزن و جذب (الف)، نرخ تبدیل، ماندگاری (ب) و دانسیته و تخلخل (ج) فرآورده چوب پلیمر

ویژگی‌های فیزیکی

شکل ۲ اثر سطوح مختلف اصلاح برافزایش وزن و جذب (الف)، نرخ تبدیل و ماندگاری (ب) و تخلخل و دانسیته (ج) را نشان می‌دهد.

حضور جفت‌کننده در مونومر استایرن، با افزایش قطبیت به جذب بیشتر مونومر حاوی ترکیب سیلانی انجامید که این اثر در حضور سیلان وینیلی محسوس‌تر بود (شکل ۲-الف). جذب مونومر پس از افزودن جفت‌کننده سیلانی در نمونه‌های حاوی سیلان وینیلی (TEVS/St) ۱۰ درصد، آکریلاتی (TMSPM/St) ۶ درصد و سطح تلفیقی (TMSPM/TEVS/St) ۵ درصد افزایش یافت. بر اساس نتایج، بین افزایش وزن نمونه‌های اصلاح‌شده نیز اختلاف معنی‌دار مشاهده گردید. علیرغم اینکه بیشترین جذب در نمونه‌های حاوی سیلان وینیلی اندازه‌گیری شد، بیشترین

افزایش وزن در نمونه‌های سطح اصلاح تلفیقی (TMSPM/TEVS/St) محاسبه گردید.

شکل ۲-ب نرخ تبدیل مونومر به پلیمر و ماندگاری را در سطوح مختلف اصلاح نشان می‌دهد. افزودن ترکیب سیلانی موجب افزایش نرخ تبدیل مونومر به پلیمر و ماندگاری گردید. بین نرخ تبدیل سطح حاوی سیلان آکریلاتی و وینیلی اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. بیشترین افزایش نرخ تبدیل مونومر به پلیمر در سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی و استایرن مشاهده گردید، اما ماندگاری در سطح حاوی سیلان وینیلی بیشتر از آکریلاتی بود.

ترکیبات سیلانی تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات و تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان که به ترتیب یک ترکیب سیلانی آکریلاتی و وینیلی می‌باشند، می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیلی موجود در چوب وارد واکنش شیمیایی تراکمی

کننده در دیواره، تخلخل کمتر و ماندگاری بیشتر از سطح استایرن بود.

شکل ۳- الف، نمودار جذب آب نمونه‌های شاهد و اصلاح- شده را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، کمترین جذب آب در سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی/ استایرن با ۷۷ درصد کاهش نسبت به سطح شاهد اندازه‌گیری شد. نمونه‌های اصلاح‌شده در مقایسه با شاهد تغییرات ابعاد کمتری نیز نشان دادند (شکل ۳-ب). کمترین واکنش‌دهی در سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی/ استایرن مشاهده شد. طی ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری، جذب آب و واکنش‌دهی حجمی نمونه‌های حاوی سیلان آکریلاتی بیش از سیلان وینیلی بود. جذب آب نمونه اصلاح‌شده با سیلان آکریلاتی/ استایرن در مقایسه با سیلان وینیلی/ استایرن اختلاف کمی نشان داد. اختلاف واکنش‌دهی حجمی بین نمونه‌های حاوی سیلان آکریلاتی و سیلان وینیلی محسوس‌تر بود به طوری که در خاتمه بازه غوطه‌وری، واکنش‌دهی حجمی نمونه‌های اصلاح‌شده با تری- متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات/ استایرن ۱۳/۵ درصد کمتر از اصلاح با تری اتوکسی وینیل سیلان/ استایرن گزارش شد.

شکل ۳- ج، کارایی آب‌گریزی نمونه‌های اصلاح‌شده را در سطوح مختلف اصلاح نشان می‌دهد. پس از ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری در آب، بیشترین و کمترین کارایی آب‌گریزی به ترتیب در سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی/ استایرن و استایرن اندازه‌گیری شد. در خاتمه غوطه‌وری، اثر ضدواکنش‌دهی از ۱۵/۶۷ درصد در نمونه‌های اصلاح‌شده با استایرن به ۲۲/۶۲، ۳۳/۹۵ و ۴۲/۵۰ درصد به ترتیب در نمونه‌های اصلاح‌شده با تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات/ استایرن، تری اتوکسی وینیل سیلان/ استایرن و سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی/ استایرن افزایش یافت (شکل ۳-د).

گروه‌های آزاد هیدروکسیل در دیواره سلولی ظرفیت جذب آب بالایی ایجاد می‌کنند. مونومر وینیلی غیرقطبی استایرن در حفره قرار گرفته و با دیواره سلولی واکنش نمی‌دهد، بنابراین، بعد از پلیمر شدن به‌عنوان یک مانع فیزیکی در چوب با جلوگیری از جذب آب، جریان رطوبت را کند می‌کند ولیکن کماکان قابلیت جذب آب در دیواره سلولی وجود دارد. جفت-کننده‌های تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات و تری اتوکسی- وینیل سیلان، حین واکنش اصلاح و اتصال شیمیایی با دیواره سلولی می‌توانند در حضور آغازگر پلیمر شده و دیواره و حفره-ها را پر نمایند. گروه‌های متوکسی و اتوکسی به سیلانول هیدرولیز شده و با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. از طرفی پیوند دوگانه این ترکیبات در حضور بنزوئیل پراکساید به‌عنوان آغازگر رادیکالی از

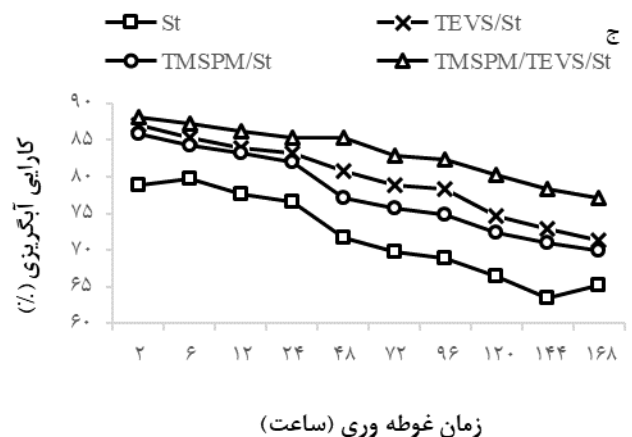
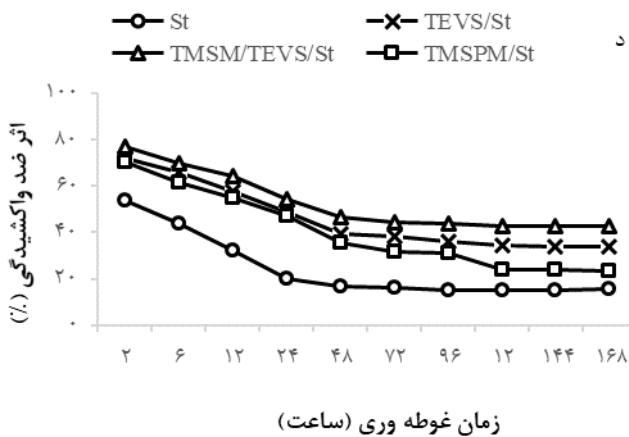
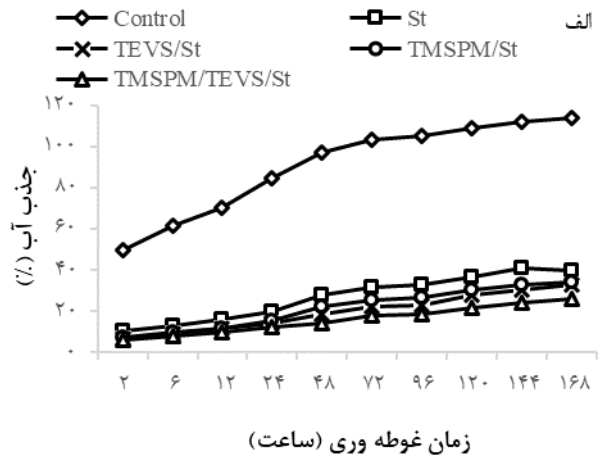
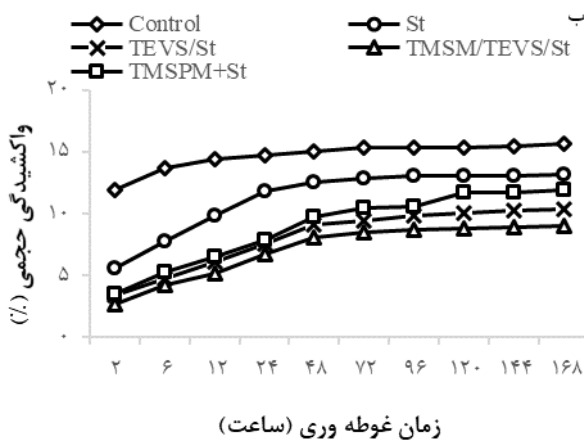
شوند. در ادامه از محل بند دوگانه انتهای متاکریلات و وینیل سیلیل با استفاده از بنزوئیل پراکساید به‌عنوان آغازگر رادیکالی در حضور مونومر استایرن واکنش پلیمره شدن انجام می‌شود. بدین ترتیب یک پیوند شیمیایی بین چوب و پلیمر ایجاد می‌شود که باعث پر شدن فضای خالی چوب می‌شود. جذب بالاتر در نمونه‌های حاوی سیلان وینیلی در مقایسه با سیلان آکریلاتی را می‌توان به وزن مولکولی کمتر تری اتوکسی وینیل- سیلان در مقایسه با تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات نسبت داد که با مولکول‌های ریزتر، توانایی ورود به منافذ ریز چوب را دارد. علیرغم واکنش پذیرتر بودن ترکیب آکریلاتی، وزن مولکولی کمتر سیلان وینیلی به ورود این ترکیب به منافذ ریزتر ساختار چوب منتهی شد که با پلیمریزاسیون بیشتر در کنار استایرن به افزایش وزن و ماندگاری بیشتر فرآورده اصلاح‌شده انجامید.

همان‌طور که در شکل ۲- ج مشاهده می‌گردد بین تخلخل و دانسیته سطوح اصلاح با شاهد اختلاف معنی‌داری مشاهده گردید. تخلخل از ۵۳/۸ درصد در نمونه‌های اشباع‌شده با استایرن به ۵۲، ۴۸/۸ و ۴۴/۳ درصد در نمونه‌های اصلاح‌شده با تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات/ استایرن، تری اتوکسی- وینیل سیلان/ استایرن و سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی/ استایرن کاهش یافت. دانسیته نیز از ۰/۴۳ گرم بر سانتی‌متر- مکعب در نمونه شاهد به ۰/۷۲، ۰/۷۷ و ۰/۸۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب در سطوح اصلاح‌شده با استایرن، تری متوکسی- سیلیل پروپیل متاکریلات/ استایرن، تری اتوکسی وینیل- سیلان/ استایرن و سطح تلفیقی دو ترکیب سیلانی/ استایرن افزایش یافت.

حضور ترکیب سیلانی در چوب پلیمر استایرن و بهبود تعامل شیمیایی بین ساختار چوب و پلیمر، موجب کاهش تخلخل و افزایش دانسیته فرآورده چوب پلیمر گردید. جفت-کننده‌ها به دلیل بهبود سازگاری و اتصال بین چوب و پلیمر سبب می‌شوند تا دانسیته فرآورده حاصل افزایش یابد [۲۴، ۲۵]. جفت‌کننده سیلان وینیلی با جرم مولکولی پایین‌تر و دسترسی بیشتر به دیواره سلولی در تلفیق با مونومر استایرن، به دلیل حضور بیشتر پلیمر در سطح سیلان وینیلی/ استایرن در مقایسه با سیلان آکریلاتی/ استایرن، با کاهش محسوس‌تر فضای خالی، به افزایش معنی‌دار دانسیته انجامید. دانسیته چوب با ساختار متخلخل دیواره‌های سلولی رابطه عکس دارد و افزایش دانسیته چوب طی فرآیند اصلاح به کاهش نقطه اشباع لیاف [۲۶]. کاهش اندازه حفرات سلولی و نفوذپذیری منتهی خواهد شد [۲۷]. در سطوح سیلان/ استایرن، به دلیل پر شدن حفره توسط مونومر و همچنین حضور سیلان به‌عنوان عامل جفت-

سه گروه هیدروکسیل واکنش می‌دهد. بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل و متعاقباً واکنشیده شدن دیواره سلولی چوب اصلاح‌شده به واسطه جذب ماده شیمیایی منجر به کاهش تغییر ابعاد ثانویه در آب و کاهش اندازه منافذ برای جذب مولکول‌های آب می‌گردد که به کاهش جذب آب و بهبود پایداری ابعاد فراورده حاصل می‌انجامد [۲۸].

طریق برقراری پیوندهای عرضی با زنجیر پلیمر استایرن امکان تشکیل پیوند بین مونومر و دیواره سلولی اصلاح‌شده را فراهم می‌کنند. پر شدن فضای خالی بین زنجیر پلیمر و دیواره چوب خصوصیات چوب پلیمر را بهبود می‌بخشد و این امر به کاهش تخلخل و جذب آب آزاد منتهی می‌شود [۱۵]. هر مولکول تری-متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات و تری اتوکسی وینیل سیلان به ترتیب حاوی سه گروه متوکسی و اتوکسی است که حداکثر با



شکل ۳- جذب آب (الف)، واکنشیدگی حجمی (ب)، کارایی آب‌گریزی (ج) و اثر ضد واکنشیدگی (د) نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده طی آزمون غوطه‌وری

ها را پر نمایند. گروه‌های متوکسی و اتوکسی به سیلانول هیدرولیز شده و با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. از طرفی پیوند دوگانه این ترکیبات در حضور بنزوئیل‌پراکساید به‌عنوان آغازگر رادیکالی از طریق برقراری پیوندهای عرضی با زنجیر پلیمر استایرن امکان تشکیل پیوند بین مونومر و دیواره سلولی اصلاح‌شده را فراهم می‌کنند. پر شدن فضای خالی بین زنجیر پلیمر و دیواره چوب خصوصیات چوب پلیمر را بهبود می‌بخشد و این امر به کاهش تخلخل و جذب آب آزاد منتهی می‌شود [۱۵]. هر مولکول تری-

گروه‌های آزاد هیدروکسیل در دیواره سلولی ظرفیت جذب آب بالایی ایجاد می‌کنند. مونومر وینیلی غیرقطبی استایرن در حفره قرار گرفته و با دیواره سلولی واکنش نمی‌دهد، بنابراین، بعد از پلیمر شدن به‌عنوان یک مانع فیزیکی در چوب با جلوگیری از جذب آب، جریان رطوبت را کند می‌کند ولیکن کماکان قابلیت جذب آب در دیواره سلولی وجود دارد. جفت-کننده‌های تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات و تری اتوکسی-وینیل سیلان، حین واکنش اصلاح و اتصال شیمیایی با دیواره سلولی می‌توانند در حضور آغازگر پلیمره شده و دیواره و حفره-

دیواره‌ای شده با ترکیبات سیلانی، به افزایش وزن بیشتر و کاهش تخلخل و جذب آب آزاد منتهی شد. مونومر استایرن به‌عنوان یک مانع فیزیکی، جریان رطوبت را کند می‌کند و تشکیل پیوند شیمیایی بین چوب اصلاح‌شده و پلیمر، باعث پر شدن فضای خالی و بهبود ثبات ابعاد می‌شود. وزن مولکولی کمتر سیلان وینیلی، علی‌رغم واکنش‌پذیرتر بودن ترکیب آکریلاتی، به نفوذ بیشتر در ساختار چوب منتهی شد که با پلیمریزاسیون بیشتر مونومر استایرن به افزایش دانسیته و کاهش تخلخل انجامید. بر اساس نتایج طیف‌سنجی، کاهش گروه‌های هیدروکسیل و تعداد بیشتر پیوندهای Si-O در سطح تلفیقی سیلان آکریلاتی/وینیلی تأییدی بر اصلاح بیشتر چوب در سطح تلفیقی می‌باشد.

متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌متاکریلات و تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان به ترتیب حاوی سه گروه متوکسی و اتوکسی است که حداکثر با سه گروه هیدروکسیل واکنش می‌دهد. بلوک شدن گروه‌های هیدروکسیل و متعاقباً واکنشیده شدن دیواره سلولی چوب اصلاح‌شده به‌واسطه جذب ماده شیمیایی منجر به کاهش تغییر ابعاد ثانویه در آب و کاهش اندازه منافذ برای جذب مولکول‌های آب می‌گردد که به کاهش جذب آب و بهبود پایداری ابعاد فرآورده حاصل می‌انجامد [۲۸].

نتیجه‌گیری

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت افزایش حضور مونومر استایرن در حفرات سلولی ساختار چوب اصلاح

منابع

- [1] Mohebbi, B., 2003. Modification of wood and lignocellulosic materials and their technologies. National Conference on the Processing and Application of Cellulose Materials. Rezvanshahr, 205-214. (In Persian).
- [2] Enayati, A.A., 2006. Wood Physics. Tehran University Publications, Tehran, Iran, 256 p. (In Persian).
- [3] Hossienzadeh, S., Ghorbani, M. and Beparva, P., 2014. Effect of colloidal silica nanoparticles produced from rice husk on dimensional stability and water absorption of poplar wood (*Populus deltoides*). Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 28(4):776-787. (In Persian).
- [4] Esmaeeli, N., Ghorbani, M. and Beparva, P., 2016. Effects of the combined modification process of glutaraldehyde/ paraffin on biological and mechanical properties of poplar wood. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 31(4):606-620. (In Persian).
- [5] Habibzadeh, S., Omidvar, A., Mastri Farahani, M. and Mashkour, M., 2013. Introduction of wood-polymer Composites and usage of that as an environmentally friendly product. The 2nd National Conference on the sustainable agriculture and environment. University of Hamedan. (In Persian).
- [6] Ermeydan, M.A., Cabane, E., Hass, Ph., Koetz, J. and Burgert, I., 2014. Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly (ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls. Green Chem, 16: 3313-3321.
- [7] Ghorbani, M., Nikkiah Shahmirzadi, A. and Amininasab, S.M., 2017a. Physical and morphological properties of combined treated wood polymer composites by maleic anhydride and methyl methacrylate, Journal of Wood Chemistry and Technology, 37:443-450.
- [8] Ghorbani, M., Biparva, P. and Hosseinzadeh, S., 2017b. Effect of colloidal silica nanoparticles extracted from agricultural waste on physical, mechanical and antifungal properties of wood polymer composite. European journal of wood and wood products, 76(2):749-757.
- [9] Omidvar, A., 2009. Wood-polymer composites. Publication of agricultural and natural resources of Gorgan University, Gorgan, Iran, 120 p. (In Persian).
- [10] Rowell, R.M., 2005. Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC Press, Boca Raton, FL.

- [11] Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y. and Liu, Y., 2011. Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in- suit polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84:401-406.
- [12] Saiful Islam, M.D., Hamdan, S., Rezaur Rahman, Md., Jusoh, I. and Ahmed, A.S., 2011. The effect of cross linker on mechanical and morphological properties of tropical wood material composites. *Materials and Design*, 32(4):2221- 2227.
- [13] Ghorbani, M., Asghari Aghmashadi, Z., Amininasab, S.M. and Abedini, R., 2019. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites. *Journal of applied polymer science*, 47467:1-6.
- [14] Sobhani Oskouie, F., Ghorbani, M. and Amininasab, S.M., 2016. The effects of modification with silan compound on physical properties of poplar wood (*Populus Deltoids*). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(3):458-471. (In Persian).
- [15] Devi, R. and Maji, T.K., 2013. Effect of Nano fillers on flame retardancy, chemical resistance, antibacterial properties and bio degradation of wood/styrene acrylonitrile co-polymer composites. *Wood Science Technology*, 47(6):1135-1152.
- [16] Jia, S., Chen, H., Luo, S., Qing, Y., Deng, S., Yan, N. and Wu, Y., 2018. One-step approach to prepare superhydrophobic wood with enhanced mechanical and chemical durability: Driving of alkali *Applied Surface Science*, 455 (2018): 115–122.
- [17] Woźniak, M., Ratajczak, I., Lis, B. and Krystofiak, T., 2018. Hydrophobic properties of wood treated with propolis-silane formulations. *Wood research*, 63(3):517-524.
- [18] Cappelletto, E., Maggini, S., Girardi, F., Bochicchio, G., Tessadri, B. and Di Maggio, R., 2013. Wood surface protection with different alkoxy-silanes: a hydrophobic barrier. *Cellulose*, 20(6):3131-3141.
- [19] Ye, X., Wang, H., Wu, Z., Zhou, H. and Tian, X., 2018. Synthesis and functional features of wood fiber-polypropylene materials: Based on wood fibers with assembling nano-coating via adopting simple in situ-hydrothermal mechanism. *Polymer Composites*, 39(1):5–13.
- [20] Gao X, Lin L, Pang J, Chen F, Li Q. 2019. Effects of impulse-cyclone drying and silane modification on the properties of wood fiber/HDPE composite material. *Carbohydrate Polymers*. 207:343-351.
- [21] Guo, C., Li, L. and Li, H., 2019. Evaluation of interfacial compatibility in wood flour/polypropylene composites by grafting isocyanate silane coupling agent on polypropylene. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(5):468-478.
- [22] Ratajczak, I., Rzepecka, E., Woźniak, M., Kinga Szentner, K. and Bartłomiej Mazela, B., 2015. The effect of alkyd resin on the stability of binding (3-aminopropyl) triethoxysilane with cellulose and wood experiments. *Drewno*, 58(195):91-99.
- [23] Sultan, M.D.T., Rezaur Rahman, M.D., Hamdan, S., Faruk Hossen, M.D. and Mazlan, A.B., 2018. Improved Interfacial Interaction between Wood and Styrene with the Help of Organically Modified Nanoclay. *BioResources*, 13(4):8100-8112.
- [24] Devi, R. and Maji, K.T., 2002. Studies of properties of rubber wood with impregnation of polymer. *Bulletin of Materials Science*, 25(6):527-531.
- [25] Devi, R.R. and Maji, T.K., 2007. Effect of Glycidyl Methacrylate on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites. *Polymer Composites*, 28(1):1-5.
- [26] Schnieder, M.H., Brebner, K.I. and Hartley, I.D., 1991. Swelling of a cell- lumen filled and wall bulked wood- polymer composite in water. *Wood and Fiber Science*, 23(2):165-172.

- [27] Garsia, P., 2002. Three-dimensional heat and mass transfer during oriented strand board hot-pressing. Ph.D. Dissertation. University of British Columbia, Vancouver, BC.
- [28] Panov, D. and Terziev, N., 2009. Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4):456-461.

Comparing the performance of acrylate and vinyl cross linkers on the properties of *Populus deltoides* / styrene wood-polymer composite

Abstract

Along with the advancement of synthetic polymer industries, monomers are widely used for wood modification. Coupling agents play an important role in bonding non-polar monomers and wood hydroxyl groups. In the study of the effect of trimethoxysilyl polypropyl methacrylate (TMSPM) and triethoxy vinyl silane (TEVS) as coupling agents on the physical properties of poplar wood-polymer, the test specimens were divided into control and groups containing styrene (with and without silane coupling agents). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) results confirmed the presence of silane and monomer in the wood structure. Levels containing acrylate silane showed the carbonyl group, as well as the ketone carbonyl group of the wood structure. The absorption of monomer increased in samples containing vinyl silane more than acrylate ones. In spite of determining the highest absorption in vinyl silane, the highest weight gain was measured in the level that contained TMSPM, TEVS and styrene. Despite the higher reactivity of acrylate silane, the vinyl silane with a lower molecular weight resulted in the greater penetration of the compound into the wood structure which, in turn, resulted in a better polymerization with styrene at this level. The linkage of the modified cell wall with silane compounds to the polymer led to a decrease in weight gain and porosity and eventually improved dimensional stability, water repellency efficiency and anti-swelling efficiency of the product.

Keywords: spectrometry, trimethoxysilyl polypropyl methacrylate, triethoxy vinyl silane, silane coupling agent, styrene.

F. Bavaneghi¹
R. Oladi^{2*}
M. Ghorbani³
A. Tarmian⁴
S. M. Amininasab⁵

¹ Ph. D student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Associate Professor, Department of Wood & Paper Scienc, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

⁵ Assistance Professor, Department of Chemistry, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Corresponding author:
oladi@ut.ac.ir

Received: 2019/07/08
Accepted: 2019/08/01