تعیین شرایط بهینه اصلاح سطحی چوب نوئل با روزین‌مالئیک

چکیده

اصلاح سطحی با ترکیبات اصلاح‌کننده طبیعی دارای عامل اتصال شیمیایی مانند روزین‌مالئیک می‌تواند با کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل، به بهبود خواص فیزیکی چوب منتهی‌شود. این احتمال وجود دارد که افزایش دما یا حضور کاتالیزور، با بهبود جانشینی گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب، اثر مطلوب‌تری بر فرآیند واکنش و خواص فیزیکی چوب داشته‌باشد. تحقیق حاضر با هدف بررسی اثر سطوح مختلف دما و حضور کاتالیزور کلریدآلومینیوم برای اعمال اصلاح سطحی با روزین-مالئیک و ارزیابی کارایی این اصلاح بر خواص فیزیکی چوب نوئل انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول روزین‌مالئیک به غلظت ۴۰ درصد وزنی/حجمی (در حلال تولوئن/ زایلن) غوطه‌ور شدند. گرمادهی نمونه‌ها، برای تعیین اثر دما، کاتالیزور و آبشویی کوتاه‌مدت، تحت دو سطح دمایی ۶۰ درجه سانتی‌گراد، با و بدون کاتالیزور نمکی و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، در زمان ۴ ساعت اعمال گشت. بر اساس نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه، اعمال اصلاح با کاهش گروه‌های هیدروکسیل موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های تیمارشده گردید. در خاتمه بازه غوطه-وری در آب، دمای بالاتر واکنش با تشکیل ساختار پایدارتر در برابر هیدرولیز، به حفظ افزایش‌وزن ناشی از تیمار منتهی گردید. افزایش دمای واکنش اصلاح از ۶۰ به ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، تفاوت معنی‌داری در صفات اندازه‌گیری شده ایجاد کرد، ولیکن حضور کاتالیزور در اصلاح تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به تشکیل ساختارهای پایدارتر منتهی شد. در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت که بکارگیری کاتالیزور نمکی کلرید آلومینیوم در واکنش تیمار با روزین‌مالئیک، با تشکیل ساختار پایدارتر در برابر هیدرولیز، امکان اعمال اصلاح سطحی در دمای محیط را میسر می-سازد.

واژگان کلیدی: اصلاح سطحی، روزین مالئیک، کلرید آلومینیوم، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، خواص فیزیکی، زاویه تماس.

برهان جارزاده[۱]
مریم قربانی[۲*]
فروغ دستوریان[۳]
سیدمجتبی امینی‌نسب[۴]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

[۲] دانشیار گروه مهندسی چوب وکاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

[۳] استادیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

[۴] استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

مسئول مکاتبات:
ghorbani_mary@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۱۴
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۰۴

مقدمه

چوب ماده طبیعی، تجدیدپذیر و دارای تنوع وسیعی از نظر بافت، رنگ و چگالی می‌باشد و به‌عنوان یکی از مواد اولیه پرکاربرد، در تولید محصولات با ارزش افزوده بالا استفاده می‌گردد [۱]، ولیکن، این ماده به دلیل ساختار متخلخل و ترکیبات آب‌دوست تشکیل‌دهنده از جمله هولوسلولز، دچار ناپایداری ابعاد و تخریب زیستی می‌گردد. اصلاح سطح به واسطه تغییر انرژی سطح اجسام، برای افزایش آب‌گریزی و یا بهبود قابلیت واکنش بین ماده پوشش‌دهنده و بستر چوبی استفاده می‌شود [۲]. استقرار

مواد آبگریز در سطح [۳]، استفاده از پوشش‌های شفاف [۴]، و اصلاح به روش‌های پلاسما، رسوب‌دهی‌نانوذرات، مکانیکی [۵]، گرمایی [۶] و شیمیایی [۷] از جمله راهکارهای متداول در زمینه اصلاح سطح است. آب‌گریز کردن سطح چوب می‌تواند با کاهش تعامل بین چوب و آب، مانع تخریب چوب از طریق جذب آب شود. هرچه پوشش سطح چوب در برابر تبادل رطوبت مقاوم‌تر باشد، دوام آن نیز بیشتر خواهد بود. ترکیبات متعددی مانند اسیدهای چرب (اسید استئاریک) [۸]، ترکیبات سیلانی[۹] و سایر مواد اصلاح‌کننده (انیدرید استیک)[۱۰]، روغن‌ها و واکس‌ها[۱۱ و ۱۲]، موم‌ها، رزین‌ها، مواد پلیمری، و روزین [۱۳، ۱۴ و ۱۵] برای ایجاد سطوح آب‌گریز به‌کاررفته‌اند. اتصال ترکیبات با منشا زیستی (مانند اسید لاکتیک، اتیلن‌گلیکول، و الکل-فورفوریل) به چوب، راهکاری دوست‌دار محیط‌زیست برای ایجاد ساختار آب‌گریز می‌باشد [۱۶]. روزین به عنوان ترکیب تجدیدپذیر و کم‌هزینه‌ی استخراج‌شده از درخت کاج، حاوی اسید آبیتیک، ترکیبی نسبتاً غیراشباع با سه حلقه شش‌ضلعی و یک گروه کربوکسیل است که به آن خاصیت آب‌گریزی خوبی می‌دهد [۱۷]، اما مشابه واکس، چوب اصلاح‌شده با روزین فقط به لحاظ فیزیکی اصلاح می‌گردد نه شیمیایی، زیرا طبیعت بسیار آب‌دوست مواد لیگنوسلولزی واکنش روزین آب‌گریز با آن را مشکل می-کند [۱۸]. بعلاوه، ویژگی آب‌گریزی چوب اصلاح‌شده با روزین پایدار نیست و در معرض دما تخریب می‌شود [۱۹]. راهکار برقراری واکنش شیمیایی بین روزین و ساختار چوب، عامل‌دار کردن آن با ترکیبات شیمیایی مانند انیدریدمالئیک است که به تولید روزین‌مالئیک می‌انجامد [۱۹]. تفاوت اصلی روزین‌مالئیک با روزین در گروه‌های انیدرید موجود در روزین‌مالئیک است که به عنوان گروه-های عاملی قطبی، از طریق برقراری پیوند استری با گروه-های هیدروکسیل چوب واکنش می‌دهند و از پتانسیل خوبی برای اصلاح سطح چوب و بهبود آب‌گریزی آن برخوردار است [۲۰]. در این واکنش، تیمار چوب با روزین-مالئیک شامل برهمکنش فیزیکی و اصلاح شیمیایی می-باشد [۲۱]. علاوه بر این، اصلاحی را می‌توان کارآمد فرض کرد که قابل اعمال در دمای پائین باشد، فیلم تشکیل ندهد و شفاف باشد. در تحقیق حاضر، شرایط دمایی متفاوت استفاده از روزین‌مالئیک در اصلاح سطحی چوب نوئل مقایسه شد. همچنین، از آنجایی‌که پوشش سطح عموماً در سازه‌های نصب‌شده و تحت دمای محیط اعمال می‌گردد، اثر کاتالیزور کلرید آلومینیوم به عنوان اسید لوئیس، با هدف امکان اعمال آب‌گریزی در چوب تحت دمای محیط نیز بررسی شد.

مواد و روش‌ها

الوارهای راست تار و فاقد معایب رشد از برون‌چوب گونه نوئل (*Picea spp.*) تهیه شدند و پس از یک ماه متعادل‌سازی در محیط کارگاه، به ابعاد ۲×۲×۲ (طولی× شعاعی× مماسی) سانتی‌متر مکعب بر اساس استاندارد خواص فیزیکی ASTM-D4446-05 تبدیل شدند. روزین-مالئیک، به رنگ زرد طلائی با غلظت ۷۵ درصد در حلال زایلن/تولوئن (به نسبت ۵۰/۵۰) نیز از شرکت جهان‌شیمی بسپار تهیه گردید. نمونه‌های آزمونی بر اساس جدول ۱، به هفت سطح گروه‌بندی شدند و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند.

جدول ۱- کدهای معرف اصلاح

اصلاح	کد معرف
شاهد	Control
روزین‌مالئیک/۱۴۰ درجه‌سانتی‌گراد	R/140
روزین‌مالئیک/۱۴۰ درجه‌سانتی‌گراد/آبشویی	R/140/L
روزین‌مالئیک/۶۰ درجه‌سانتی‌گراد	R/60
روزین‌مالئیک/۶۰ درجه‌سانتی‌گراد/آبشویی	R/60/L
روزین‌مالئیک/ کلرید آلومینیوم/۶۰ درجه‌سانتی‌گراد	R/Al/60
روزین‌مالئیک/ کلرید آلومینیوم/۶۰ درجه‌سانتی‌گراد/آبشویی	R/Al/60/L

اصلاح سطحی

برای اصلاح سطح، ابتدا نمونه‌های خشک شده در آون، به مدت ۲۴ ساعت در محلول روزین‌مالئیک به غلظت ۴۰ درصد وزنی/حجمی در تولوئن/ زایلن (به نسبت ۵۰/۵۰) به‌عنوان حلال، غوطه‌ور شدند. در اصلاح حاوی کاتالیزور، کلریدآلومینیوم به مقدار ۱ درصد بر مبنای وزن روزین-مالئیک به محلول افزوده شد. سپس، نمونه‌ها بر اساس جدول ۱، در سطوح دمایی ۱۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت در آون گرمادهی شدند تا واکنش روزین-مالئیک با ساختار چوب انجام‌شود. برای آبشویی کوتاه-مدت، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای محیط در آب غوطه‌ور شدند و متعاقباً تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شدند. افزایش وزن روزین‌مالئیک براساس رابطه زیر تعیین گردید:

$$WPG = \frac{Wtd - Wc}{Wc} \times 100$$ رابطه ۱

WPG= افزایش وزن (٪)، W_{td}= وزن خشک بعد از اشباع (کیلوگرم)، Wc= وزن خشک قبل از اشباع (کیلوگرم)

آزمون‌های فیزیکی

برای اندازه‌گیری اثر اصلاح سطحی بر خواص فیزیکی، نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده پس از توزین و اندازه‌گیری حجم خشک، به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار گرفتند. جذب آب، کارایی آب‌گریزی، تغییرات ابعاد و کارایی ضدواکشیدگی در زمان‌های ۲، ۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت بر اساس روابط زیر محاسبه گردیدند:

$$WA = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

W_A: جذب آب (درصد)، W_2: وزن‌تر بعد از غوطه‌وری در آب (گرم)، W_1: وزن خشک قبل از غوطه‌وری در آب (گرم)

$$WRE = \frac{W2 - W1}{W2} \times 100$$ رابطه ۳

WRE[1]: کارایی آب‌گریزی (درصد)، W_2: جذب آب نمونه شاهد (درصد)، W_1: جذب آب نمونه اصلاح‌شده (درصد)

$$S = \frac{V2 - V1}{V1} \times 100$$ رابطه ۴

S: واکشیدگی‌حجمی (درصد)،V_2: حجم نمونه پس از غوطه‌وری در آب (سانتی‌متر مکعب) ، V_1: حجم نمونه قبل از غوطه‌وری در آب (سانتی‌متر مکعب)

$$ASE = \frac{S2 - S1}{S2} \times 100$$ رابطه ۵

ASE[2]: کارایی ضدواکشیدگی (درصد)، S_1: واکشیدگی حجمی نمونه اصلاح‌شده (درصد)، S_2: واکشیدگی حجمی نمونه شاهد (درصد)

آزمون زاویه تماس

برای بررسی تأثیر اصلاح چوب با روزین‌مالئیک بر ترشوندگی سطح، زاویه تماس قطره با استفاده از دستگاه زاویه‌سنج مدل PGX-50775 ساخت کشور سوئیس، به صورت استاتیکی و در لحظه آغاز قطره‌گذاری تا زمان ۶۰ ثانیه تعیین گردید. ۵ تکرار برای هر یک از نمونه‌ها در آزمون زاویه تماس قطره، در نظر گرفته‌شد.

آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

به منظور ارزیابی ساختار شیمیایی سطوح شاهد و اصلاح‌شده از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. آرد چوب حاصل از آسیاب نمونه‌های چوبی، از الک با مش ۸۰ عبور داده شد. سپس مقداری از آرد چوب‌های تهیه‌شده از هر سطح توسط دستگاه اسپکتروسکوپی ساخت شرکت Agilent آمریکا، مدل Cary 630، بررسی و نتایج در طول موج cm^{-1} ۴۰۰۰ -۵۰۰ ثبت شد.

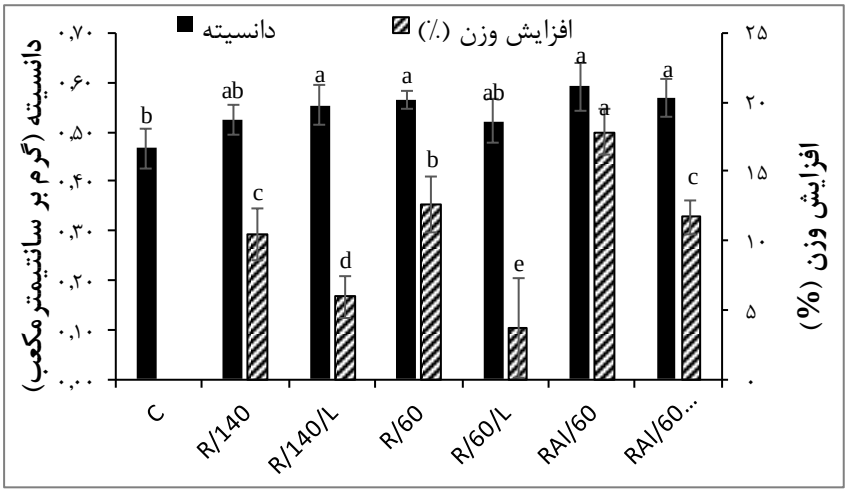
نتایج و بحث

افزایش وزن و دانسیته

افزایش وزن و دانسیته سطوح اصلاح‌شده با روزین-مالئیک در شکل ۱ نشان داده شده‌است. بر اساس نتایج،

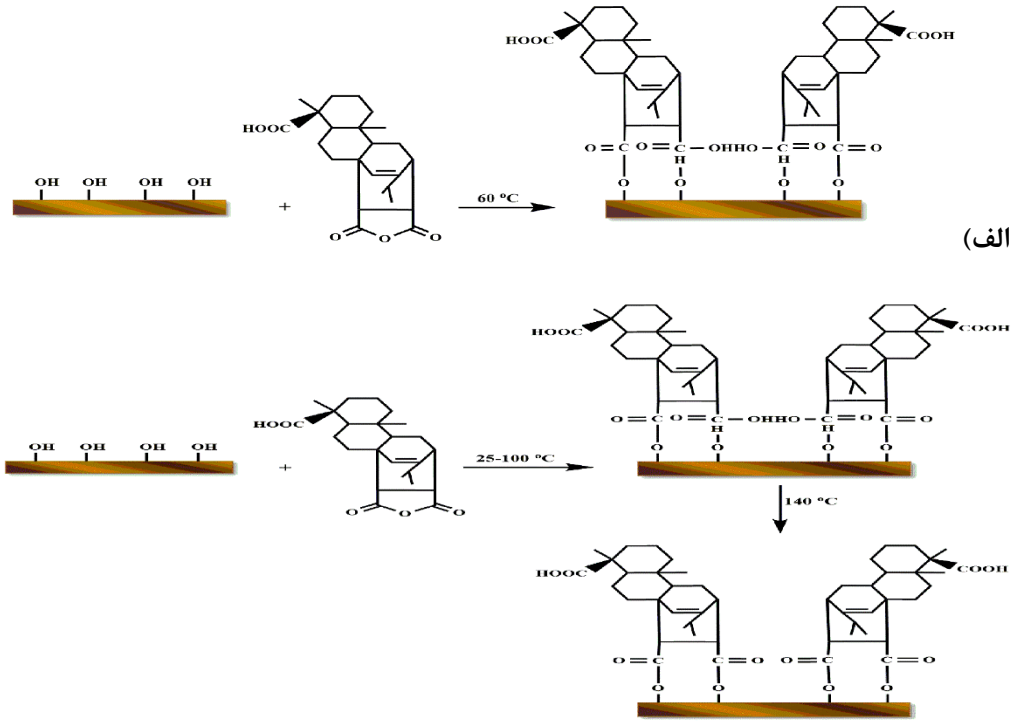
[1] Water repellent efficiency
[2] Anti-swelling efficiency

اصلاح به افزایش دانسیته نمونه‌های چوب انجامید، ولیکن بین تیمارهای مختلف اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده نشد که می‌تواند احتمالاً به حجیم‌شدگی متناسب با افزایش وزن نسبت داده شود. بین میانگین افزایش وزن نمونه‌های تیمارشده با روزین‌مالئیک در سطوح دمایی ۱۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد، اختلاف معنی‌داری مشاهده شد. حضور نمک کلریدآلومینیوم به عنوان کاتالیزور واکنش، به افزایش وزن محسوس‌تر نمونه‌های اصلاح‌شده انجامید، به‌طوری‌که بیشترین افزایش‌وزن در نمونه‌های اصلاح‌شده با روزین‌مالئیک/کلریدآلومینیوم/دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. هیدرولیز بخشی از پیوندهای تشکیل‌شده بین ماده اصلاح‌کننده و چوب بر اثر آبشویی، به خروج ماده اصلاح‌کننده و افزایش وزن کمتر منتهی‌شد که اختلاف بین سطوح با و بدون آبشویی در سطح اصلاح تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد/بدون حضور کاتالیزور کلرید آلومینیوم بیشتر می‌باشد.



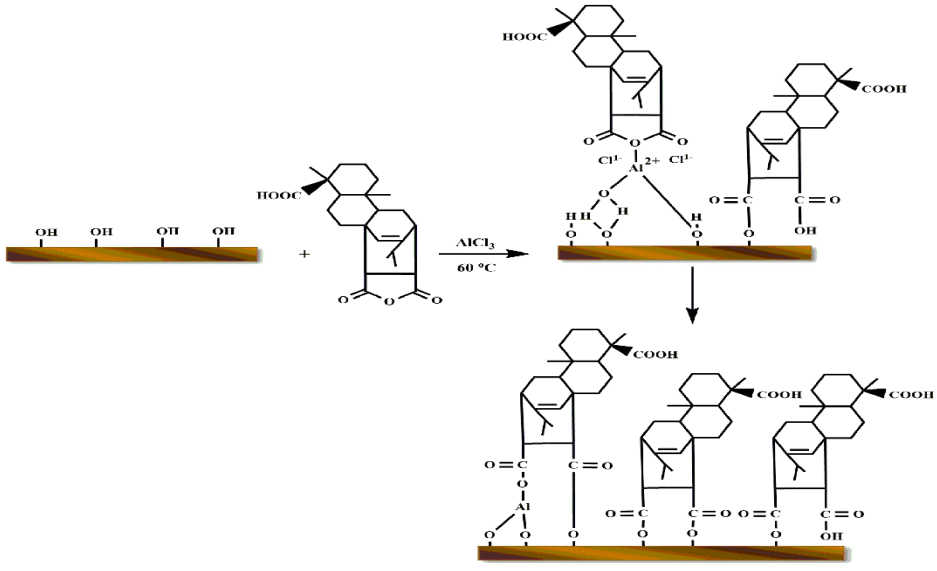
شکل ۱-اثر سطوح مختلف اصلاح بر افزایش وزن و دانسیته چوب نوئل

شکل ۲ طرح‌های شماتیک واکنش و تشکیل سطح چوب آبگریز را نشان می‌دهد. در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بدون حضور کاتالیزور، روزین‌مالئیک می‌تواند از طریق یک واکنش جانشینی هسته‌دوستی با گروه هیدروکسیل دیواره سلول چوب واکنش دهد و یک گروه استری متصل به دیواره‌های سلولی چوب و گروه کربوکسیل جدید ایجاد نماید (شکل ۲-الف). اگر واکنش در دمای بالاتر ادامه یابد (دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، گروه کربوکسیل ایجادشده در مرحله اول می‌تواند با گروه هیدروکسیل دیواره‌های سلولی چوب از طریق مکانیسم جانشینی هسته‌دوستی واکنش دهد و با خروج جزء خنثی آب، گروه استری دوم تشکیل شود که این واکنش باعث کاهش نم‌پذیری چوب در اثر کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیلی می‌شود (شکل ۲-ب). اگر اصلاح در حضور کاتالیزور نمک کلرید آلومینیوم به‌عنوان اسید لوئیس انجام شود، واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل چوب با گروه‌های انیدرید و کربوکسیل در مرحله اول و دوم تسریع می‌شود و این عامل موجب می‌شود که تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل در دمای ۶۰ درجه نیز بتوانند استری شدن مرحله دوم را انجام دهند. همچنین حضور نمک کلرید آلومینیوم می‌تواند با اتصال به گروه‌های هیدروکسیل چوب باعث اتصالات آلومینیوم به اکسیژن گردد. اگرچه این نوع اتصالات به خاطر مقادیر اندک کاتالیزور (حدود ۱ درصد وزنی) ناچیز است (شکل ۲-ج).



الف)

ب)



ج)

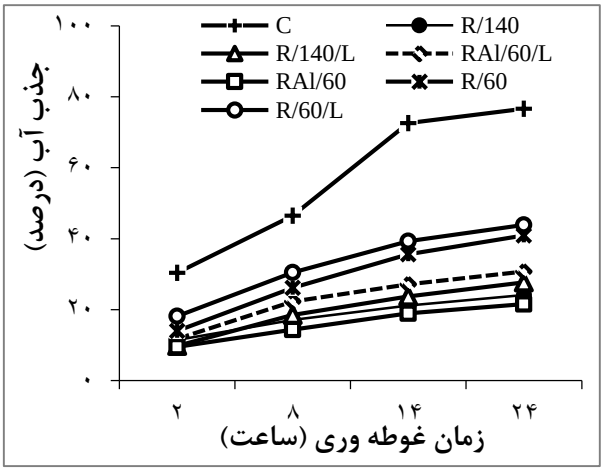
شکل ۲ - طرح پیشنهادی واکنش روزین‌مالئیک با چوب در: الف) دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، ب) دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و ج) دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد/کاتالیزور کلرید آلومینیوم

با توجه به نتایج، افزایش وزن نمونه‌های تیمارشده با روزین‌مالئیک در دمای بالاتر بهبود نمی‌یابد، در صورتی که روش اتصال به بسپارهای تشکیل‌دهنده دیواره سلولی چوب وابستگی شدیدی به دما دارد [۲۲]. نتایج افزایش وزن نمونه‌های اصلاح‌شده تحت دماهای ۶۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد موید این مطلب است. حضور نمک کلرید آلومینیوم به‌عنوان اسید لوئیس، به بهبود افزایش وزن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجامید. می‌توان اظهار داشت که متعاقب اصلاح با روزین‌مالئیک هر سه ساختار ۲-

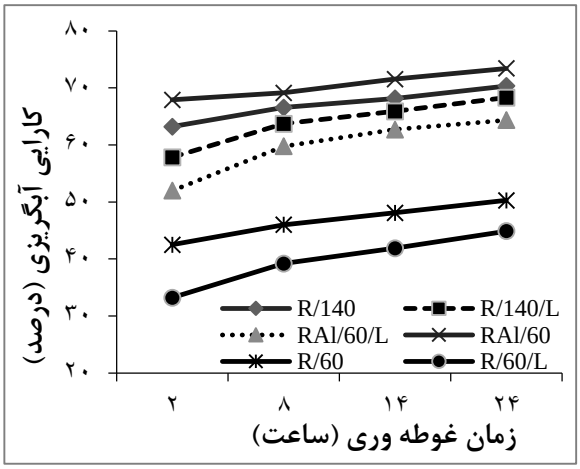
الف، ب و ج تشکیل می‌شود، ولیکن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار ۲-الف، در سطح ۶۰ درجه سانتی‌گراد/کاتالیزورکلریدآلومینیوم، ساختار ۲-ج و در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد ساختار ۲-ب با نسبت بیشتری تشکیل خواهندشد. تشکیل ساختار ۲-ب در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، به‌واسطه فرآیند آبگیری و خروج مولکول آب و همچنین تجزیه همی سلولزها متعاقب گرمادهی، از وزن اولیه کمتری برخوردار است. در سطوح آبشویی، کمترین افزایش‌وزن در نمونه‌های اصلاح‌شده تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد، زیرا در سطح دمایی ۶۰ درجه سانتی‌گراد، با شکسته شدن تنها یک پیوند استری، ترکیب اصلاح‌کننده آزادشده، با آب شسته و از چوب خارج گردد، ولیکن برای خروج گروه عاملی متصل شده در سطح دمایی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، باید دو پیوند استری شکسته شود. این امر به تمایل کمتر ساختار ۲-ب به هیدرولیز و خروج مالئیکانیدرید و تنزل کمتر افزایش وزن طی بازه غوطه‌وری در آب می‌انجامد.

جذب آب و کارایی آب‌گریزی

بر اساس نتایج، جذب آب نمونه‌های اصلاح‌شده با روزین‌مالئیک کمتر از نمونه‌های شاهد بود. در خاتمه بازه غوطه‌وری در آب، با افزایش دما از ۶۰ به ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، جذب آب از ۴۰/۸۹ درصد به ۲۴/۱۲ درصد کاهش و کارایی آب‌گریزی از ۵۰/۳۹ به ۷۰/۳۵ درصد افزایش یافت. آبشویی نمونه‌های اصلاح‌شده، به افزایش جذب آب و کاهش کارایی آب‌گریزی انجامید که این تغییرات در نمونه‌های اصلاح‌شده تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر بوده‌است. حضور نمک کلرید آلومینیوم به کاهش محسوس‌تر جذب آب و بهبود کارایی آب‌گریزی در فرآورده حاصل انجامید (شکل‌های ۳ و ۴).



شکل ۳- اثر شرایط مختلف اصلاح سطحی بر جذب آب نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده طی آزمون غوطه‌وری



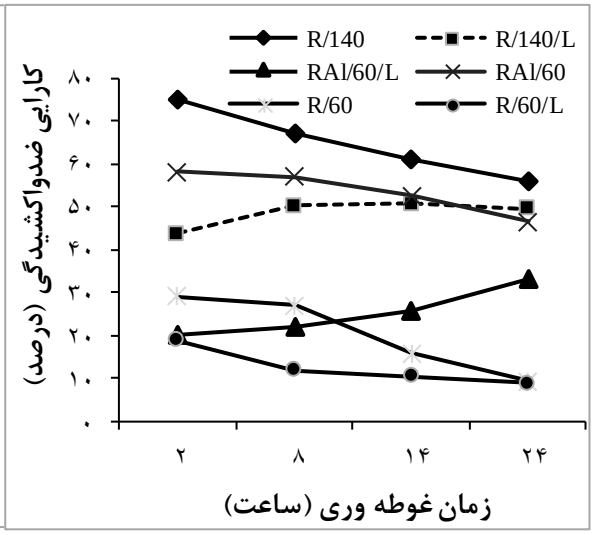
شکل ۴-اثر فاکتورهای مختلف اصلاح بر کارایی آبگریزی طی آزمون غوطه‌وری

اجزای اصلی چوب (به‌ویژه سلولز و همی‌سلولز) حاوی مقادیر زیادی گروه‌های هیدروکسیل هستند که به راحتی می‌توانند با مولکول‌های آب روی سطح چوب پیوندهای هیدروژنی تشکیل داده و موجب آب‌دوستی ساختار چوب شوند. اصلاح شیمیایی سطح به واسطه کاهش گروه‌های هیدروکسیل، یک راهکار مؤثر برای افزایش آب‌گریزی مواد لیگنوسلولزی به شمار می‌آید Petric. (۲۰۱۳) در تحقیق حاضر، آب‌گریزی نمونه‌های چوب متعاقب واکنش شیمیایی بین گروه‌های هیدروکسیل و روزین‌مالئیک بهبود یافت. همچنین، اصلاح با روزین‌مالئیک، می‌تواند با تولید اسیدروزینی، همی-سلولزها را به عنوان ضعیف‌ترین اجزای دیواره سلولی، تخریب نماید که به تغییر خواص فیزیکی

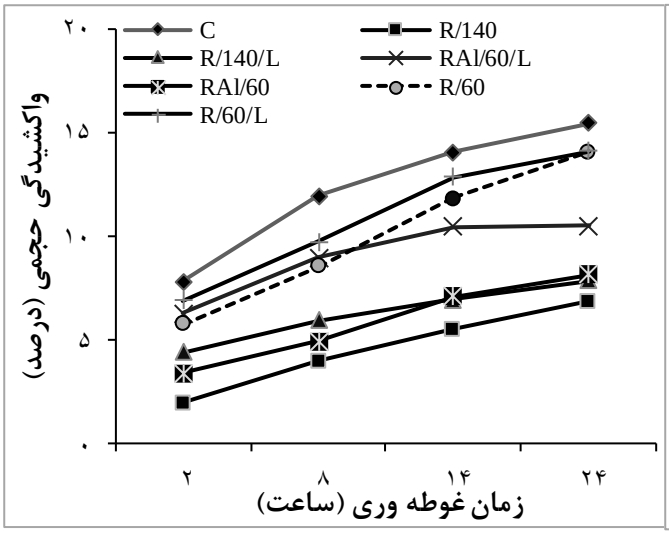
نمونه می‌انجامد [۲۳]. فرض بر این است که افزایش جانشینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های انیدرید، موجب کاهش دسترسی مولکول‌های آب به چوب می‌گردد [۲۴]. واکنش در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به تشکیل ساختار آب‌دوست ختم می‌شود (۲-الف) که به راحتی هیدرولیز می‌شوند. با افزایش دما، واکنش اصلاحی به تشکیل ساختار ۲-ب با قدرت جذب آب کمتر و هیدرولیز سخت‌تر منتهی می‌شود، که جذب آب کمتر در سطح دمایی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با ۶۰ درجه سانتی‌گراد را توجیه می‌نماید. حضور کاتالیزور کلرید آلومینیوم با تشکیل ساختار ۲-ج در دمای پائین، به بهبود آب‌گریزی در مقایسه با شرایط بدون کاتالیزور ختم شد. Nikkhah Shahmirzadi و همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند که در اصلاح شیمیایی با مالئیکانیدرید، به دلیل جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استری و حجیم‌شدگی دیواره سلولی، آب‌گریزی و متعاقباً ثبات ابعاد بهبود یافت [۲۲].

اثر روش اصلاح بر پایداری ابعاد

نتایج واکشیدگی حجمی نشان داد که اصلاح به کاهش تغییر ابعاد فرآورده حاصل انجامید. افزایش دما به بهبود پایداری ابعاد چوب اصلاح‌شده با روزین‌مائیک منتهی شد، به‌طوری‌که واکشیدگی‌حجمی از ۱۴/۰۴ درصد در سطح اصلاح‌شده تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به ۶/۸۳ درصد در سطح اصلاح تحت دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. اصلاح در حضور کاتالیزور کلریدآلومینیوم و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به بهبود ثبات ابعاد نمونه انجامید، به‌طوری‌که با حضور کاتالیزور نمکی، اثرضدواکشیدگی از ۹/۰۹ درصد به ۴۶/۵۳ درصد در دمای یکسان افزایش یافت. همچنین، آبشویی به افزایش تغییرات ابعاد و کاهش اثر ضدواکشیدگی انجامید که این کاهش در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، و بدون حضور کاتالیزور در مقایسه با سایر تیمارها محسوس‌تر بود (شکل‌های ۵ و ۶).



شکل ۶- اثر اصلاح بر کارایی ضدواکشیدگی طی آزمون غوطه‌وری در آب



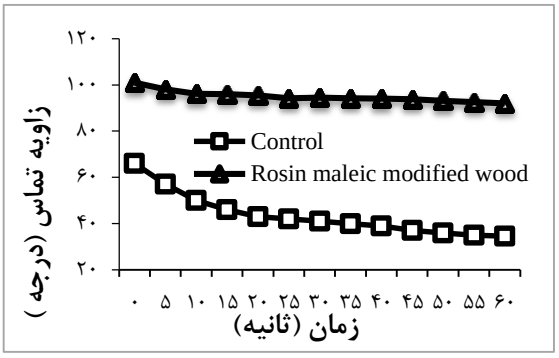
شکل ۵- اثر سطوح مختلف اصلاح بر واکشیدگی حجمی نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده طی آزمون غوطه‌وری

طی غوطه‌وری ۲۴ ساعته، کارایی ضدواکشیدگی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد از ۷۵/۱۲ به ۵۵/۷۷ درصد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد/کلرید آلومینیوم از ۵۸ درصد به ۴۶/۵۳ درصد کاهش یافت. کاهش محسوس‌تر در سطح دمایی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، علیرغم تشکیل پیوندهای پایدارتر را می‌توان به تجزیه گرمایی همی‌سلولزها نسبت داد. همی‌سلولز به عنوان عامل اتصال (سلولز و لیگنین) و انعطاف‌پذیری چوب کاهش‌یافته، و این امر سبب تردتر شدن بافت و ایجاد ترک در لایه بینابینی می‌شود [۲۵]. Nikkhah Shahmirzadi و

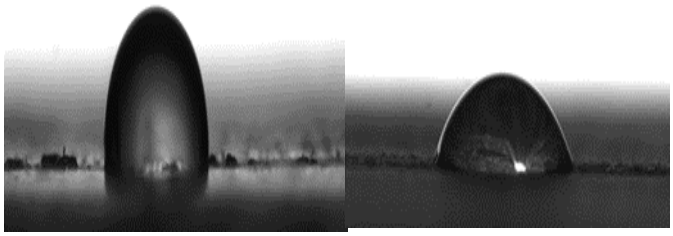
همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند که مالئیکانیدرید با کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد تورم در دیواره سلولی چوب موجب کاهش تغییرات ابعاد چوب می‌شود [۲۲]. در ساختار تشکیل‌شده در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با ساختار تشکیل‌شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد گروه‌های هیدروکسیل بیشتری جانشین شده و این مسأله از قطبیت ساختار چوب می‌کاهد. حضور کاتالیزور کلرید آلومینیوم با تشکیل ۲-ج در دمای پائین، موجب پایداری ابعاد بیشتر در مقایسه با سطح بدون کاتالیزور گردید. تحقیقات نشان دادند که تیمار با مالئیکانیدرید نیز، با کاهش آب‌دوستی و تشکیل اتصال با دیواره سلولی، به بهبود ثبات ابعاد فرآورده حاصل می‌انجامد [۲۱].

اثر اصلاح بر تر شوندگی سطح چوب

اثر اصلاح با مالئیک‌روزین بر شکل قطره آب و تغییرات زاویه‌تماس چوب اصلاح‌شده با روزین-مالئیک/کلرید آلومینیوم/۶۰ درجه سانتی‌گراد و نمونه شاهد با گذشت زمان، در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده‌شده‌است. زاویه تماس قطره از ۶۶ درجه در نمونه شاهد، به ۱۰۱ درجه در نمونه اصلاح‌شده با روزین‌مالئیک/کاتالیزور کلرید آلومینیم/دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت که می‌تواند به ساختارهای بزرگ آب‌گریز هیدروفنانترن روزین نسبت داده شود [۱۹]. با گذشت زمان، شدت کاهش زاویه تماس در نمونه‌های شاهد بسیار مشهود است، ولیکن این کاهش در نمونه‌های اصلاح‌شده بسیار کمتر می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی اثر اصلاح بر افزایش آب‌گریزی سطح چوب است. همچنین می‌توان اظهار داشت که واکنش مالئیک‌روزین با ساختار چوب، با ایجاد حجیم‌شدگی در دیواره و جایگزینی گروه هیدروکسیل، به کاهش آب‌دوستی فرآورده اصلاح‌شده می‌انجامد. این ترکیب از طریق گروه انیدرید فعال می‌تواند با هیدروکسیل دیواره سلول چوب واکنش جانشینی نوکلئوفیلیک دهد و یک گروه کربوکسیلیک جدید پیوندیافته با دیواره سلول را به وجود آورد که بدون اثر مخرب زیست‌محیطی باعث کاهش گروه‌های هیدروکسیل و بهبود دوام چوب می‌شود [۲۱].



شکل ۸- تغییرات زاویه تماس نمونه‌های شاهد (Control) و اصلاح‌شده با روزین‌مالئیک/ کلرید آلومینیوم/۶۰ درجه سانتی‌گراد (Rosin maleic modified wood)



الف ب

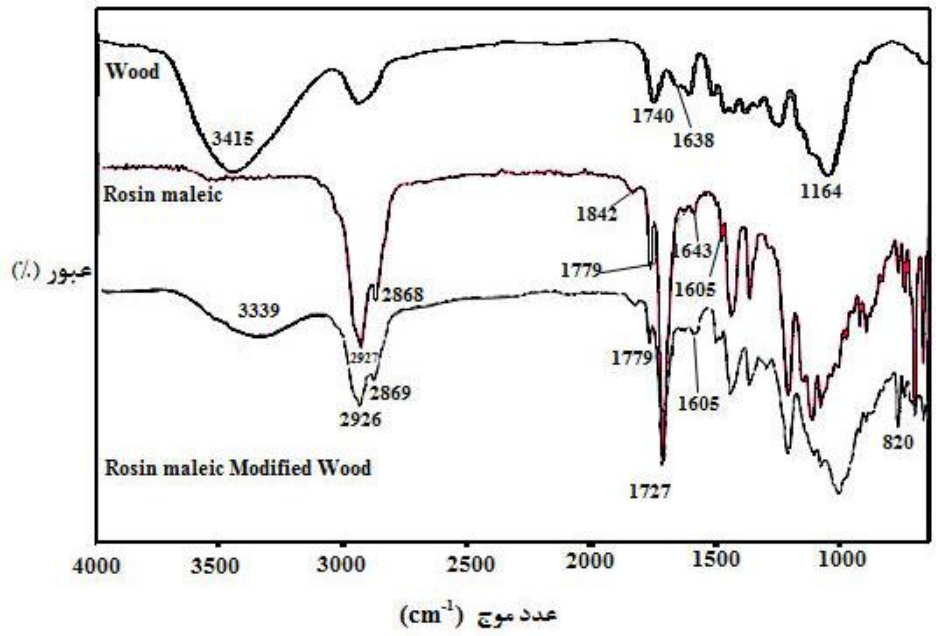
شکل ۷ - تصاویر زاویه تماس قطره آب روی سطح چوب: الف) شاهد، ب) اصلاح‌شده با روزین‌مالئیک/ کلرید آلومینیوم/۶۰ درجه سانتی‌گراد

حجم فضاهای خالی چوب پس از آغشته‌سازی و اصلاح با روزین‌مالئیک کاهش می‌یابد. گروه‌های انیدریدمالئیک از روزین‌مالئیک با گروه‌های هیدروکسیل چوب واکنش داده و پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. هنگامی که چوب در محلول حاوی روزین‌مالئیک و کلرید آلومینیوم غوطه‌ور می‌شود، اتم‌های اکسیژن گروه‌های انیدرید به طور خودبه‌خود یون‌های آلومینیومی آزاد را جذب می‌کنند و در نهایت از طریق پیوند هیدروژنی و انتقال بار، پیوندهای شیمیایی آب‌گریز را تشکیل می‌دهند [۲۳]. کاهش انرژی سطحی، کاهش تر شوندگی سطح را درپی دارد [۲۶]. انرژی سطحی اجزای قطبی به طور قابل‌توجهی بالاتر از مؤلفه‌های غیرقطبی هستند [۲۷]. کاهش انرژی آزاد سطحی چوب اصلاح‌شده در مقایسه با چوب شاهد می‌تواند به

کاهش اجزای قطبی چوب نسبت داده‌شود. نمونه های اصلاح‌شده، به دلیل اصلاح شیمیایی سطح به واسطه کاهش گروه‌های هیدروکسیل، قطبیت کمتری نسبت به نمونه‌های شاهد دارند که نتیجه آن کاهش ترشوندگی سطح است. همچنین، حضور فیزیکی روزین‌مالئیک، با انسداد منافذ سلولی، جذب آب را کاهش می‌دهد.

تحلیل طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

برای نمایش اثر اصلاح سطح در چوب تیمارشده با روزین‌مالئیک، طیف FTIR مربوط به نمونه شاهد، چوب اصلاح‌شده با مالئیک‌روزین/کلرید آلومینیوم/۶۰ درجه سانتی‌گراد و مالئیک روزین خالص در شکل ۹ نشان داده‌شده است.



شکل ۹ –طیف FTIR نمونه شاهد (Wood)، مالئیک‌روزین (Rosin maleic) و چوب اصلاح‌شده با مالئیک‌روزین/کلرید آلومینیوم (Rosin maleic modified wood)

پیک‌های cm^{-1} ۳۴۱۵ (OH کششی)، cm^{-1}۲۹۱۵ (ارتعاشات کششی C-H)، cm^{-1}۱۷۴۰ ارتعاشات کششی C=O)، cm^{-1}۱۶۳۸ (پیوند دوگانه C=C) و cm^{-1}۱۱۶۴ (ارتعاشات کششی اتری C-O) در نمونه شاهد مشاهده می‌گردد [۲۸]. پیک‌های مشهود در مالئیک‌روزین در طول‌موج‌های cm^{-1} ۱۷۲۶ (ارتعاشات کششی C=O)، cm^{-1} ۱۸۴۲ و cm^{-1} ۱۷۷۹ (ارتعاشات کششی انیدرید)، cm^{-1} ۱۶۴۳ (پیوند دوگانه C=C) مشاهده می‌شود [۱۹]. شدت پیک نمایان‌شده در عدد موجی cm^{-1}۳۴۱۵ در نمونه تیمار شده، به علت کاهش گروه‌های هیدروکسیل چوب و کاهش ظرفیت جذب آب در نتیجه واکنش با مالئیک-روزین، کمتر است. پیک ناحیه cm^{-1} ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی آلیفاتیک پیوند (C-H)، در نمونه تیمار شده با مالئیک‌روزین به دلیل حضور این گروه عاملی در ساختار روزین‌مالئیک افزایش یافت. پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۷۴۰ مربوط به گروه کربونیل استری است. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که احتمالاً برقراری پیوند استری بین مالئیک‌روزین و چوب، به افزایش شدت پیک در سطح چوب اصلاح‌شده با مالئیک‌روزین و جابه‌جایی آن به طول موج پائین‌تر (cm^{-1}۱۷۲۷) انجامید [۲۳]. پیوند دوگانه کربن (C=C) مربوط به مالئیک‌روزین در ناحیه cm^{-1} ۸۲۰ مشاهده‌شده است [۲۹].

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج تحقیق، اصلاح روزین‌مالئیک از طریق برقراری واکنش شیمیایی و کاهش تعداد گروه‌های

هیدروکسیل روی سطح چوب، به افزایش زاویه تماس قطره آب، ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار، بهبود کارایی آب‌گریزی و پایداری ابعاد فرآورده حاصل انجامید. علاوه بر این، افزایش دما کارایی ضدواکشیدگی را افزایش داد. حضور کاتالیزور کلرید آلومینیوم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، با تسریع واکنش فرآیند اصلاح، عملکرد ویژه ای را جهت بهبود خواص فیزیکی در دمای پائین نشان داد. همچنین بعد از آبشویی کوتاه‌مدت به واسطه کاهش وزن، خواص فیزیکی همه تیمارها افت کرد؛ هر چند بالاترین میزان افزایش وزن بعد از غوطه‌وری ۲۴ ساعته همچنان مربوط به نمونه تیمار شده با کاتالیزور نمکی بود.

منابع

[1] Parsapazhoh, D., Faezipour, M., Taghiyari, H.R., 1996. Wood industrial preservation. Tehran university press, 657pp. (In Persion)

[2] Hill, C.A.S., 2006. Wood modification: chemical, thermal and other processes. Wiley Chichester in renewable resources. Wiley and Sons: Chichester, Sussex, UK, 239p.

[3] Hon, D. N. S., & Chang, S. T. 1984. Surface degradation of wood by ultraviolet light. Journal of Polymer Science, 22(9): 2227-2241.

[4] Rowell, R.M., 1984, Penetration and reactivity of cell wall components, in the Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society, 207:175–210.

[5] Petric, M., 2013. Surface Modifi cation of Wood: A Critical Review. Adhesion Adhesives, 1 (2):216-247.

[6] Kanazawa, H., Yamamoto, K., Matsushima, Y., Takai, N., Kikuchi, A., Sakurai, Y., & Okano, T. 1996. Temperature-responsive chromatography using poly (N-isopropylacrylamide)-modified silica. Analytical Chemistry, 68(1): 100-105.

[7] Nagarajappa, G. B., & Pandey, K. K., 2016. UV resistance and dimensional stability of wood modified with isopropenyl acetate. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 155: 20-27.

[8] Mohebby, B., Bahramifar, N., Fathi, R., 2017. Water repellency of the oak wood surface with stearic acid. Forest and wood products, 70 (3): 509-518. (In Persion)

[9] Shen, H., Cao, J., Jiang, J., & Xu, J., 2018. Antiweathering properties of a thermally treated wood surface by two-step treatment with titanium dioxide nanoparticle growth and polydimethylsiloxane coating. Progress in Organic Coatings, 125: 1-7.

[10] Dunningham, E.A., Plackett, D.V., and Singh, A.P., 1992. Weathering of chemically modified wood. Holz als Roh-und Werkstoff, 50: 429-432.

[11] Chang, H., Tu, K., Wang, X., & Liu, J., 2015. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. Rsc Advances, 5(39): 30647-30653.

[12] Eduok, U., Faye, O., & Szpunar, J., 2017. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. Progress in Organic Coatings, 111: 124-163.

[13] Dong, Y., Yan, Y., Wang, K., 2016. Improvement of water resistance, dimensional stability, and mechanical properties of poplar wood by rosin impregnation. European Journal of Wood and Wood Products, 74(2):177–184.

[14] Scholz, G., Militz, H., Gascón-Garrido, P., Ibiza-Palacios, M.S., Oliver-Villanueva, J.V., Peters, B.C., Fitzgerald, C.J., 2010. Improved termite resistance of wood by wax impregnation. International Biodeterioration & Biodegradation, 64: 688-693.

[15] Vetter, L.D., Stevens, M., Acker, J.V., 2009. Fungal decay resistance and durability of organosilicon treated wood. International Biodeterioration & Biodegradation, 63(2):130–134.

[16] Dong, Y., Yan, Y., Zhang, S., 2015. Flammability and physical–mechanical properties assessment of wood treated with furfuryl alcohol and nano-SiO_2. European Journal of Wood and Wood Products, 73(4):457–464.

[17] Nguyen, T. T. H., Li, S., & Li, J., 2013. The combined effects of copper sulfate and rosin sizing agent treatment on some physical and mechanical properties of poplar wood. Construction and Building Materials: 40, 33-39.

[18] Cavdar, A. D., Mengeloglu, F., Karakus, K., & Tomak, E. D., 2014. Effect of chemical modification with maleic, propionic, and succinic anhydrides on some properties of wood flour filled HDPE composites. BioResources, 9(4): 6490-6503.

[19] Yang, M., Chen, X., Li, J., Lin, H., Zhang, S., Han, C., 2018a. Preparation of wood with better water-resistance properties by a one-step impregnation of maleic rosin. Journal of Adhesion Science and Technology, 32:2381-2393.

[20] Lv, S., Gu, J., Tan, H., Zhang, Y., 2016. Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride. Journal of Applied Polymer Science, 133(15): 592-600.

[21] Ghorbani, M., Asghari Aghmashadi, Z., Amininasab, S. M., Abedini, R., 2019. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites, Applied polymer science, DOI: 10.1002/APP.47467.

[22] Nikkhah Shahmirzadi1, A., Ghorbani, M., and Amininasab, S.M., 2016. Determination the optimal conditions of poplar wood treatment with maleic anhydride and physical characteristics of the product. Journal of Wood & Forest Science and Technology, 23 (3):221-239. (In Persion)

[23] Yang, M., Chen, X., Lin, H., Han, C., Zhang, S., 2018b. A simple fabrication of superhydrophobic wood surface by natural rosin-based compound via impregnation at room temperature, European Journal of Wood and Wood Products, 76: 1417-1425.

[24] Chauhan, S.S., Aggarwal, P., Karmarkar, K., and Pandey, K.K., 2001. Moisture adsorption behavior of esterified rubber wood (Hevea brasiliensis). HolzalsRoh- und Werkstoff. 59: 250-253.

[25] Papadopoulos, A.N., 2008. The effect of acetylation on bending strength of finger jointed beech wood (Fagus sylvatica, L.). European Journal of Wood and Wood Products, 66(4):309–310.

[26] Latibari, A., 2007. Science and technology of adhesion for lignocellulosic substances, Daneshgahe azad eslami, Karaj, 348p. (In Persion)

[27] Kúdela, J. and Liptáková, E., 2006. Adhesion of coating materials to wood. Journal of adhesion science and technology, 20(8): 875-895.

[28] Pandey, K.K., 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. Applied polymer science, 71(12):1969–1975.

[29] Li, Y., Dong, X., Liu, Y., Li, J., and Wang, F. 2011. Improvement of decay resistance of wood via combination treatment on wood cell wall: Swell-bonding with maleic anhydride and graft copolymerization with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate. International Biodeterioration and Biodegradation. 65:1087-1094.

Determination the optimal condition for surface modification of spruce wood with Rosin Maleic

Abstract

Surface modification with natural modifiers containing chemical bonding agents including rosin maleic can improve the physical properties of wood by reducing the number of hydroxyl groups. It is likely that an increase of temperature or the presence of a catalyst will have a more desirable effect on the physical properties of the wood by improving the hydroxyl group's substitution of the wood cell wall. This study was conducted to investigate the effect of different temperature levels and the presence of aluminum chloride catalyst for applying surface modification with Rosin Maleic, and evaluating the efficiency of the modification on the physical properties of Spruce wood. The samples were immersed in a rosin maleic solution with a concentration of 40% by weight/ volume (in toluene/xylene solvent) for 24 hours, and were heated for determine the effect of temperature, catalyst and leaching, under two temperature levels of 60°C, with and without catalyst, and 140°C, for 4 hours. According to the results, modification by reducing the hydroxyl groups (based on the infrared spectrums), improved hydrophobicity and dimensional stability of the treated samples. At the end of water immersion period, the higher temperature of reaction with formation a more stable structure against hydrolysis, led to maintenance the weight percent gain of modification. Increasing the modification reaction temperature from 60°C to 140°C create a significant difference in the measured properties, but the presence of the catalyst in the modification at 60°C reduced this difference and formed more stable structures. In a general conclusion, it can be claimed that the use of aluminum chloride as a catalyst in modification with rosin maleic, makes possible applying surface modification at ambient temperature, by forming a more stable structure against hydrolysis.

Keywords: surface modification, rosin maleic, Aluminum chloride, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), physical properties, contact angle.

B. Jarzadeh[1]
M. Ghorbani[2*]
F. Dastoorian[3]
S.M. Amininasab[4]

[1] M. Sc Student., Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

[2] Associate Prof., Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

[3] Assistance Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

[4] Assistance Professor, Department of Chemistry, Kurdistan University, Sanandaj, Iran

Corresponding author:
ghorbani_mary@yahoo.com

Received: 2020/05/03
Accepted: 2020/06/24