

مقایسه عملکرد کاتالیزورهای گلو تار آلدهید مختلف در اصلاح شیمیایی چوب صنوبر (*Populus deltoides*)

چکیده

در این پژوهش اثر کاتالیزورهای مختلف در اصلاح شیمیایی چوب صنوبر با گلو تار آلدهید و خواص فیزیکی فرآورده حاصل مورد بررسی قرار گرفتند. اسید هیدروکلریک و نمک‌های محلول در آب کلریدروی، کلرید کلسیم، کلرید آمونیوم، کلرید منیزیم به میزان ۱۲/۵ درصد و نمک‌های اکسید آلومینیوم، اکسید سیلیس و نانو کسیدروی به میزان ۱ درصد بر مبنای وزن گلو تار آلدهید استفاده شدند. پس از ۴۸ ساعت گرمادهی در آن، افزایش وزن ناشی از اصلاح برای کاتالیزورهای کلرید منیزیم، نانو کسیدروی، اکسید سیلیس، اکسید آلومینیوم، کلریدروی، کلرید آمونیوم، کلرید کلسیم و اسید هیدروکلریک به ترتیب ۱۴/۱۵، ۱۲/۵۷، ۱۰/۶۲، ۸/۶۹، ۸/۵۱، ۷/۱۹، ۵/۹۷ و ۵/۴۱ درصد محاسبه شدند. خواص فیزیکی نمونه‌های اصلاح شده از جمله جذب آب، واکنشیدگی حجمی و کارایی ضد واکنشیدگی متعاقب ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب محاسبه گردید. بیش‌ترین و کم‌ترین میزان حجیم‌کنندگی در سطح اصلاح شده با کلرید منیزیم به مقدار ۶/۹۸ و اسید هیدروکلریک با میانگین ۲/۳۷ درصد اندازه‌گیری شد. دانسیته‌ی سطح حاوی کاتالیزور کلرید منیزیم با میانگین 0.55 g/cm^3 ، بیشترین افزایش را نسبت به شاهد نشان داد. در مقایسه بین سطوح اصلاح، بیشترین و کمترین جذب آب در سطح اصلاح شده با کاتالیزور اسید هیدروکلریک به مقدار ۷۹/۶۱ درصد و سطح حاوی کاتالیزور کلرید منیزیم با میانگین ۴۵/۳۲ درصد محاسبه گردید. اسید هیدروکلریک به علت خاصیت اسیدی می‌تواند موجب شکسته شدن پیوندهای اتری ساختار همی‌استال و حتی استال گردد. سطح اصلاح شده با کاتالیزور کلرید منیزیم در مقایسه با سایر کاتالیزورهای مورداستفاده، بهترین نتیجه را نشان داد. این احتمال وجود دارد که منیزیم طی تشکیل کمپلکس با اکسیژن، باعث فعال شدن گروه‌های کربونیل گلو تار آلدهید و تشکیل پیوندهای عرضی شود.

واژگان کلیدی: گلو تار آلدهید، اصلاح شیمیایی، کاتالیزور، خواص فیزیکی، درصد افزایش وزن.

ندا اسماعیلی^۱

مریم قربانی^{۲*}

پوریا بی‌پروا^۳

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

^۲ دانشیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

^۳ استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

مسئول مکاتبات:

ghorbani_mary@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۰۵

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۰۳

مقدمه

گروه‌های هیدروکسیل موجود در چوب به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی با آب در عدم ثبات ابعاد چوب، انتشار آنزیم‌های قارچ‌های مخرب چوب و ایجاد شرایط مساعد

زیستی میکروارگانیسم‌ها مؤثرند [۱]؛ بنابراین مسدود کردن یا محدود نمودن این مکان‌های واکنش، نه تنها چوب را در مقابل جذب رطوبت مقاوم می‌کند؛ بلکه دوام طبیعی آن را نیز بهبود می‌بخشد [۲].

اصلاح چوب با گاز دی‌اکسید گوگرد، در مقایسه با سیستم‌های آبی، مشکل‌تر است.

اثر مثبت اصلاح با گلو تار آلدهید بر بهبود ویژگی‌های چوب محرز است، ولیکن تاکنون تحقیقی در مقایسه عملکرد کاتالیزورهای مختلف، به‌منظور تعیین اصلاح بهینه انجام نشده است. در تحقیق حاضر سه دسته ترکیب شیمیایی نمک‌های محلول در آب (کلریدروی، کلرید کلسیم، کلرید آمونیوم و کلرید منیزیم)، نمک‌های نامحلول در آب بر پایه اکسید (اکسید آلومینیوم، اکسید سیلیس و نانوکسیدروی) و اسید هیدروکلریک، جهت اصلاح شیمیایی چوب صنوبر با گلو تار آلدهید مورد ارزیابی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

تهیه محلول گلو تار آلدهید

گلو تار آلدهید با غلظت ۵۰ درصد از شرکت دایجونگ^۱ کره تهیه گردید. به‌منظور رقیق کردن گلو تار آلدهید، از بافر استات سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. برای تهیه بافر، استات سدیم با جرم مولی ۱۳۶g/mol، به مقدار ۱۳/۶ گرم در یک لیتر آب مقطر حل گردید و با اسید استیک به pH ۴/۵ رسانده شد. به‌منظور یافتن مناسب‌ترین کاتالیزور جهت واکنش اصلاح با کارآمدی بالاتر، محلول گلو تار آلدهید با غلظت ۱۰ درصد با نمک‌های کلریدروی ($ZnCl_2$)، کلرید کلسیم ($CaCl_2$)، کلرید آمونیوم ($AlCl_3$) و کلرید منیزیم ($MgCl_2$) و همچنین اسید هیدروکلریک (HCl) به مقدار ۱۲/۵ درصد بر مبنای وزن گلو تار آلدهید استفاده گردیدند. در سایر سطوح، اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)، اکسید سیلیس (SiO_2) و نانوکسیدروی (ZnO) در غلظت ۱ درصد بر مبنای وزن گلو تار آلدهید مورد آزمایش قرار گرفتند.

تهیه نمونه‌های آزمونی

نمونه‌های آزمونی از چوب گونه‌ی صنوبر (*Populus deltoides*) که راست تار و فاقد هرگونه معایب رشد بودند، تهیه شد. الوارها پس از اندازه‌بری، جهت تعیین خواص

اصلاح شیمیایی چوب شامل تکنیک‌هایی است که به تغییرات دائمی خواص دیواره سلولی چوب می‌انجامد. اغلب روش‌های اصلاح شیمیایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، شامل واکنش ماده شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای دیواره سلول است. این پدیده از طریق تشکیل پیوند شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل طبیعت پلیمرهای دیواره سلولی را تغییر می‌دهد که می‌تواند با تغییر ساختار مولکولی پلیمر دیواره سلولی و حجیم نمودن دیواره سلولی به اصلاح بسیاری از معایب چوب مانند جذب رطوبت، تغییر ابعاد و تخریب زیستی بیانجامد [۳].

اصلاح شیمیایی گلو تار آلدهید با کاهش جذب آب، ثبات ابعاد و دوام چوب و فرآورده‌های مرکب چوبی را بهبود می‌بخشد [۴-۶]. در واکنش آلدهیدها با چوب، نظیر واکنش با اسیدهای کربوکسیلیک، نیاز به کاتالیزور است. بیش‌ترین مطالعات در واکنش بین چوب و آلدهیدها، مربوط به واکنش چوب با فرمالدهید است [۳]. چوب در غیاب کاتالیزور با فرمالدهید واکنش انجام نمی‌دهد. این واکنش حتی تا دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، فقط قادر به ایجاد پایداری ابعاد کمی در چوب است. ولیکن در حضور مقادیر اندکی از کاتالیزور اسید معدنی، مقادیر بالایی از کارایی ضدواکسیدگی به دست آمد [۷]. کاتالیزورهای مورد استفاده برای واکنش فرمالدهید با چوب شامل اسید کلریدریک [۸]، اسید نیتریک [۹]، دی‌اکسید گوگرد [۱۰] و کلریدروی [۱۱] هستند. استفاده از کاتالیزور اسیدی، به تخریب ماده چوبی می‌انجامد، به‌طوری‌که دی‌اکسید گوگرد و اسید کلریدریک با از بین بردن پلی-ساکاریدها، باعث تخریب دیواره الیاف گردیدند [۱۲]. استفاده از کاتالیزورهای اسید لوئیس نیز باعث کاهش ویژگی‌های مکانیکی چوب فراوری‌شده با فرمالدهید شده است [۱۳].

برای اصلاح چوب با گلو تار آلدهید سه نوع کاتالیزور استفاده شده است (a): فلزهایی بر پایه اسیدهای لوئیس مانند کلرید منیزیم و کلرید روی [۱۴]، (b) ترکیبات چهار عضوی آمونیوم مانند فنیل‌متیل کلرید آمونیوم و پیریدین کلراید [۱۵] و (c) گاز دی‌اکسید گوگرد [۱۶]. کنترل

^۱ - Daejung

Uptake: جذب (kg/m^3)، m_2 : وزن تر نمونه پس از اشباع (kg)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (kg)، v_1 : حجم نمونه قبل از اشباع (m^3)

$$\text{OH groups substituted} = \left[\frac{(w_m - w_u)}{w_u} \right] / (mw - 18) \times 100 \quad (3)$$

OH groups substituted: جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل (mol/g)، W_m : وزن خشک نهایی (g)، W_u : وزن خشک اولیه (g)، MW : جرم مولکولی گلوآرالدهید (g/mol)

$$\beta = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad (4)$$

β : ضریب حجمیم کنندگی ($\%$)، a_1 : حجم نمونه پس از اصلاح (cm^3)، a_0 : حجم خشک نمونه (cm^3)

$$\text{ASE} = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad (5)$$

ASE: کارایی ضد واکشیدگی ($\%$)، S_1 : واکشیدگی حجمی چوب اصلاح شده ($\%$)، S_2 : واکشیدگی حجمی چوب شاهد ($\%$)

$$S' = \frac{v_1 - v_0}{v_0} \times 100 \quad (6)$$

S' : واکشیدگی بدون اثر حجمیم کنندگی ($\%$)، V_1 : حجم نمونه بعد از غوطه‌وری در آب (cm^3)، V_0 : حجم خشک قبل از اصلاح (cm^3)

$$\text{ASE}' = \frac{S_u - S'_m}{S_u} \times 100 \quad (7)$$

ASE': کارایی ضد واکشیدگی بدون محاسبه اثر حجمیم کنندگی ($\%$)، S_u : واکشیدگی چوب اصلاح نشده ($\%$)، S'_m : واکشیدگی بدون اثر حجمیم کنندگی ($\%$)

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (Fourier transform infrared) برای ارزیابی ساختار شیمیایی نمونه‌های شاهد و تیمار شده استفاده شد. ابتدا از سطح شاهد و اصلاح شده با بیشترین افزایش وزن که در نتایج آزمون فیزیکی تعیین

فیزیکی و اندازه‌گیری وزن مخصوص بر اساس استاندارد ASTM D4446-05 به ابعاد $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ تبدیل شدند. نمونه‌ها در آون تحت دمای 103°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس وزن و ابعاد به ترتیب، با ترازویی با دقت 0.001 گرم و کولیس با دقت 0.01 میلی-متر اندازه‌گیری گردیدند.

اشباع نمونه‌های چوبی

نمونه‌ها با گلوآرالدهید ۱۰ درصد همراه با کاتالیزورهای تعیین‌شده، در سیلندر آزمایشگاهی طی فرآیند خلأ- فشار اشباع شدند. برای کنترل اثر بافر و تعیین عملکرد گلوآرالدهید، نمونه‌های شاهد نیز با محلول بافر ۰/۱ مولار استات سدیم اشباع گردیدند. سپس نمونه‌ها از سیلندر خارج و پس از توزین جهت تعیین جذب، به منظور واکنش اصلاح به صورت پیچیده در کاغذ آلومینیومی، به آون تحت دمای 80°C درجه سانتی‌گراد برای ۶ ساعت منتقل شدند. متعاقباً برای گرمادهی نهایی، دمای 120°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت اعمال گردید. جهت خروج مواد واکنش نیافته، نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در آب غوطه‌ور گردیدند. پس از خشک شدن در آون و توزین نمونه‌ها، افزایش وزن ناشی از اصلاح با گلوآرالدهید با کاتالیزورهای متفاوت، محاسبه شد.

اندازه‌گیری خواص فیزیکی نمونه‌ها

به منظور تعیین خواص فیزیکی نمونه‌ها پس از محاسبه وزن و حجم خشک، در آب غوطه‌ور گردیدند. افزایش وزن، جذب گلوآرالدهید، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل [۱۷]، حجمیم کنندگی، کارایی ضد واکشیدگی و کارایی ضد واکشیدگی بدون حجمیم کنندگی [۱۸] به ترتیب بر اساس روابط ۱ تا ۷ محاسبه شدند.

$$\text{WPG} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

WPG: افزایش وزن ($\%$)، m_2 : وزن خشک نمونه پس از اشباع (g)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (g)

$$\text{Uptake} = \frac{m_2 - m_1}{v_1} \quad (2)$$

نتایج و بحث

خواص فیزیکی

نتایج اثر کاتالیزورهای مختلف در اصلاح شیمیایی چوب صنوبر با گلو تار آلدئید بر ویژگی‌های فیزیکی آن در جدول ۱ لحاظ گردید.

شد، پودر چوب با اندازه کوچک‌تر از مش ۸۰ تهیه و سپس قرص‌های کوچکی از آرد خشک چوب و برمید پتاسیم تهیه گردید. در نهایت قرص‌های تهیه شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی ساخت شرکت Bruker مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در طول موج 4000 cm^{-1} ثبت شد. طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه در دانشگاه کردستان انجام شد.

جدول ۱- اثر کاتالیزورهای مختلف بر برخی ویژگی‌های فیزیکی چوب اصلاح شده با گلو تار آلدئید

کاتالیزور	کلرید منیزیم	کلرید روی	کلرید کلسیم	آمونیم کلرید	اسید هیدروکلریک	اکسید آلومینیوم	اکسید سیلیس	نانوکسیدروی	صفات
افزایش وزن (%)	a (۰/۵۶۴)	ab (۰/۵۱۸)	cde (۰/۴۵۸)	cde (۰/۳۵۰)	de (۰/۵۲۵)	bcde (۱/۰۸۸)	abcd (۰/۱۵۸)	abc (۰/۷۱۵)	
جانمایی گروه‌های هیدروکسیل	a (۰/۰۶۱)	cd (۰/۰۱۲)	ef (۰/۰۵۴)	de (۰/۰۴۳)	f (۰/۰۶۴)	b (۰/۰۶)	c (۰/۰۹۵)	a (۰/۰۳۶)	
ضریب حجیم‌کنندگی (%)	a (۰/۶۷۶)	c (۰/۴۸۴)	cd (۰/۵۵۷)	cd (۰/۴۸۵)	d (۰/۵۳۴)	b (۰/۹۳۵)	b (۰/۷۱۷)	b (۰/۹۳۵)	
جذب آب (%)	d (۲/۳۱)	c (۳/۲۹۳)	b (۴/۰۳۹)	b (۲/۲۰۴)	a (۲/۱۷۶)	c (۲/۵۵)	cd (۰/۹۳۵)	d (۱/۳۱۱)	
واکسیدگی حجمی (%)	d (۰/۰۱۷)	bc (۱/۵۴۶)	a (۱/۱۹۶)	a (۱/۱۳۵)	bc (۲/۰۰۵)	abc (۲/۱۷۲)	abc (۱/۰۴۹)	c (۱/۵۹۱)	
کارایی ضد واکسیدگی	a (۰/۱۲۳)	e (۲/۶۵۴)	g (۱/۶۰۶)	f (۱/۰۷۹)	c (۲/۳۷۴)	d (۱/۶۷۲)	d (۲/۵۳۷)	b (۴/۰۹۳)	
کارایی ضد واکسیدگی بدون حجیم‌کنندگی (%)	a (۰/۱۹۶)	c (۱/۹۴۶)	e (۰/۸۱۷)	d (۰/۷۶۹)	f (۰/۴۸۲)	d (۰/۶۵۲)	d (۰/۴۸۷)	b (۱/۱۱۹)	

※ حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن و اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار است.

افزایش وزن و دانسیته

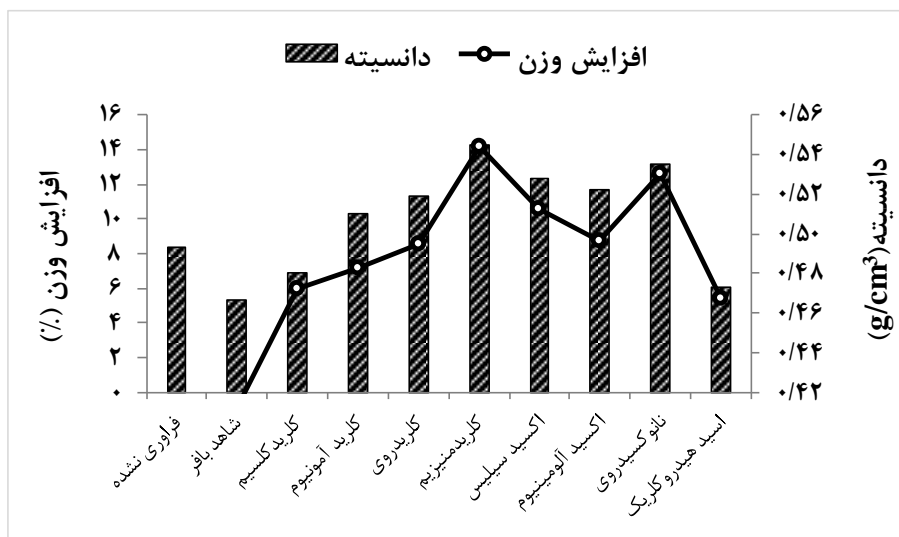
شدت اسیدی کرده و می‌تواند با شکستن پیوندهای اتری ساختار همی‌استال و حتی استال، به افزایش وزن ناچیز منتهی شود. با وجود استفاده ۱ درصد از نانو کسید روی برمبنای وزن گلو تار آلدئید، در مقایسه با مصرف کلرید منیزیم به میزان ۱۲/۵ درصد برمبنای وزن گلو تار آلدئید، میزان افزایش وزن نانوکسیدروی قابل توجه بود. علت کارآمد بودن نانوکسیدروی، نسبت سطح به حجم ترکیبات نانو است. با توجه به حجم بالای الکترون در سطح کاتالیست، انتقال الکترونی باعث تسهیل واکنش تراکمی گلو تار آلدئید شد. قابل توجه است که محدوده انرژی در نانو ساختارها نسبت به سایر ترکیبات کوچک‌تر است؛

در بررسی اثر کاتالیزورهای مختلف، به علت یکسان بودن روش اشباع و مدت‌زمان خلا-فشار، میانگین جذب در سطوح مختلف $552/1\text{ Kg/m}^3$ محاسبه گردید. سطح حاوی کلرید منیزیم با بیشترین افزایش وزن، اختلاف معنی‌داری با سطوح حاوی کلرید روی، اکسید آلومینیوم، اکسید سیلیس و نانواکسیدروی نشان نداد، ولیکن با سطوح حاوی کلرید کلسیم، کلرید آمونیوم و اسید هیدروکلریک اختلاف معنی‌دار بود (شکل ۱). افزایش وزن‌های به‌دست‌آمده، نشان از تفاوت در الکترون دهی کاتالیزورهای نمکی، اسیدی و نانویی در واکنش داشتند. اسید هیدروکلریک به علت خاصیت اسیدی، محیط را به

افزایش وزن ۱۲/۵۸ درصد، میانگین دانسیته 0.53 g/cm^3 داشت و اسید هیدروکلریک با کمترین افزایش وزن، دانسیته 0.47 g/cm^3 را نشان دادند. از علل به وجود آمدن این شرایط می‌توان به اسیدی بودن کاتالیزور مورد استفاده و در نتیجه تخریب الیاف و ساختار چوب نام برد، اما به علت رسوب گلو تار آلدهید در بافت چوب و میکروفیبریل-های دیواره، افزایش دانسیته در مقایسه با شاهد بافری مشاهده گردید.

بنابراین دسترسی الکترون به پیش ماده واکنش راحت است [۱۹،۲۰].

دانسیته چوب شاهد بافری با میانگین 0.46 g/cm^3 در مقایسه با چوب فرآوری نشده با میانگین دانسیته 0.49 g/cm^3 افت داشت. کلرید منیزیم با بیشترین افزایش وزن، دانسیته را به 0.55 g/cm^3 افزایش داد. علت افزایش دانسیته را می‌توان به حضور گلو تار آلدهید در ساختار چوب و برقراری پیوند با دیواره نسبت داد که در سایر سطوح کاتالیزور مصرفی، به علت پایین بودن درصد افزایش وزن نسبت به کلرید منیزیم، افزایش دانسیته کم‌تر است (شکل ۱). پس از کلرید منیزیم، نانوکسیدروی با



شکل ۱- اثر کاتالیزورهای مختلف بر افزایش وزن و ضریب حجمی کنندگی سطوح اصلاح شده با گلو تار آلدهید

معنی‌داری با کلرید منیزیم نشان نداد. اسید هیدروکلریک با ضریب حجمی کنندگی ۲/۳۷ درصد و جانشینی گروه-های هیدروکسیل ۰/۶۶ مول برگرم، کمترین تغییرات حجمی و جانشینی را نشان داد.

با افزایش وزن و تشکیل ساختارهای مقاوم استالی در دیواره سلولی، میزان گلو تار آلدهید موجود در نمونه‌ها افزایش یافت که متعاقباً حجمی‌شدگی دیواره را به همراه داشت. اسید هیدروکلریک با افزایش وزن ناچیز، میزان ماده کمی را احتمالاً با پیوندهای ناپایدار همی‌استالی در ساختار چوب باقی گذاشت که طی آبشویی از ساختار نمونه‌ها خارج و حجمی‌شدگی کم‌تری نسبت به سایر کاتالیزورها داشت.

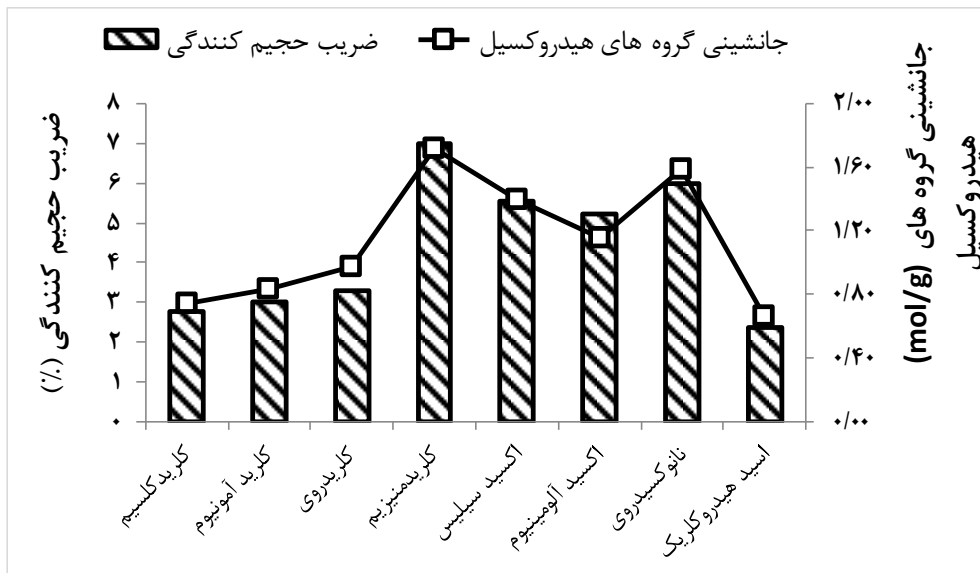
ضریب حجمی کنندگی و جانشینی گروه‌های

هیدروکسیل

سطوح اشباع با گلو تار آلدهید همراه با کاتالیزورهای مختلف، پس از ۴۸ ساعت گرمادهی در آون، ضریب حجمی کنندگی متفاوتی داشتند. کلرید منیزیم با افزایش وزن بیش‌تر، بیش‌ترین میزان حجمی کنندگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل به ترتیب به مقدار ۶/۹۸ درصد و ۱/۷۲ مول برگرم را نشان داد. با توجه به جدول ۱، نانوکسیدروی و اکسید آلومینیوم به ترتیب با ۵/۹۹ و ۵/۲۴ درصد حجمی کنندگی، پس از کلرید منیزیم، بیش‌ترین میزان حجمی کنندگی را دارا بودند. جانشینی گروه-های هیدروکسیل نمونه‌های اصلاح شده با گلو تار آلدهید حاوی نانوکسیدروی، به مقدار ۱/۶۰ مول برگرم، اختلاف

گلو تار آلدهید و گروه های هیدروکسیل چوب را پدید می آورد که در نتیجه علاوه بر افزایش وزن بیش تر، گروه های هیدروکسیل بیش تری را مسدود می کنند.

جانشینی گروه های هیدروکسیل، دال بر تشکیل پیوندهای استالی بیش تر است. کاتالیزورها با الکترون دهی، سطح انرژی لازم جهت تشکیل پیوند بین



شکل ۲- اثر سطوح کاتالیزورهای مختلف در اصلاح با گلو تار آلدهید بر ضریب حجم کندیگی و جانشینی گروه های هیدروکسیل

سطح حاوی کاتالیزور کلرید منیزیم با ۳۳ درصد کاهش جذب آب نسبت به شاهد، بیشترین آبگریزی را ارائه نمود. نانو کسید روی با ۵۴/۵۰ درصد، کلرید روی با ۶۲/۹۱ درصد، اکسید سیلیس با ۶۴ درصد و اکسید آلومینیوم با ۶۶/۸۵ درصد، پس از کلرید منیزیم بیشترین مقاومت در جذب آب را ارائه دادند. با افزایش وزن اصلاح، واکنشیدگی پایدار دیواره سلولی در وضعیت خشک (حجم شدگی) افزایش یافت. افزایش حجم شدگی با کاهش تخلخل چوب، ورود آب به داخل ساختار چوب را کاهش می دهد. در تحقیق حاضر، کاتالیزور کلرید منیزیم با تشکیل نسبت بیشتری از استال، به کاهش پایدار جذب آب در ساختار چوب منتهی شد. کاهش در میزان جذب آب را می توان به ۳ علت عنوان نمود: (۱) مسدود شدن گروه های آب دوست هیدروکسیل دیواره سلولی توسط گلو تار آلدهید که در نتیجه موجب کاهش مکان های جذب آب می گردد، (۲) حجم شدگی و رسوب گلو تار آلدهید در دیواره سلولی چوب و کاهش فضاهای خالی دیواره که معمولاً توسط مولکول های آب اشغال می گردند؛ و (۳) برقراری پیوند عرضی گلو تار آلدهید با پلی مرهای دیواره سلولی چوب که

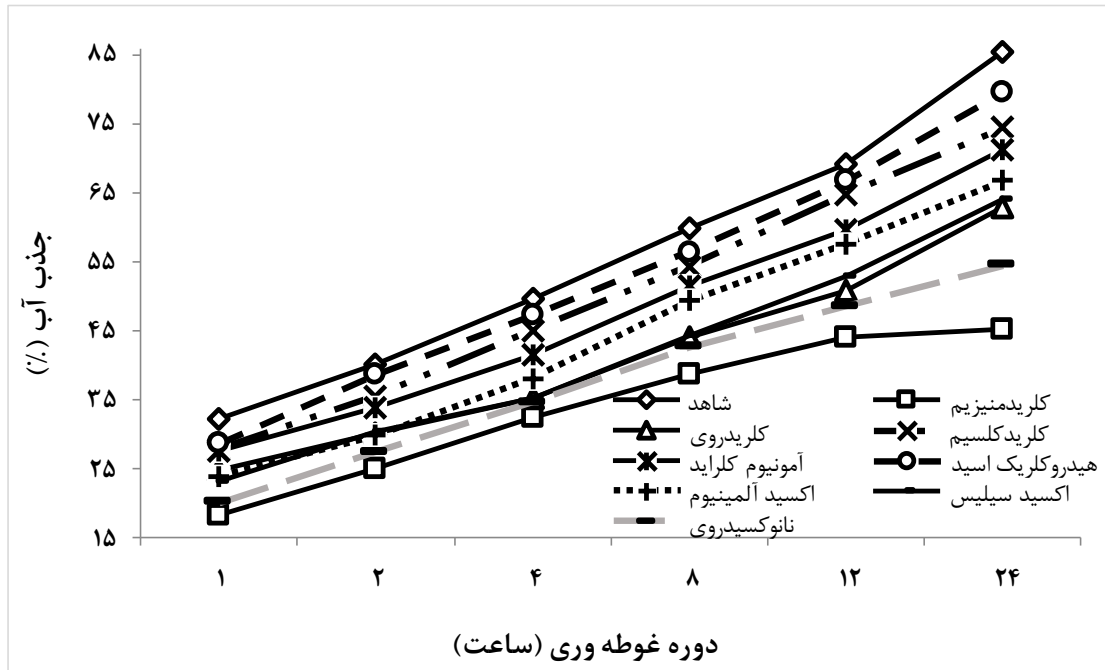
جذب آب

بر اساس نتایج، در بین سطوح مختلف کاتالیزور، در سطح اعتماد ۹۹ درصد اختلاف معنی داری وجود دارد. میزان جذب آب سطوح اصلاح شده و شاهد طی دوره های غوطه وری در شکل ۳ نشان داده شده است. طی ۲۴ ساعت غوطه وری، جذب آب در سطح شاهد با ۸۵/۴۴ درصد، در مقایسه با سطوح اصلاح شیمیایی با کاتالیزورهای مختلف، بیشترین مقدار را نشان داد. آلدئید می تواند طی واکنش با یک گروه هیدروکسیل، همی استال تشکیل دهد یا با دو گروه هیدروکسیل پیوند برقرار و استال تولید نماید. همچنین اتصالات عرضی می تواند در واکنش آلدئید با دو گروه هیدروکسیل تشکیل شود. اعمال حرارت و یا استفاده از کاتالیزور، برقراری اتصالات عرضی را تسهیل می نماید.

در خاتمه زمان غوطه وری، جذب آب سطح اصلاح حاوی کاتالیزور اسید هیدروکلریک با میانگین ۷۹/۶۱ درصد، کاهش معنی داری نسبت به شاهد نشان داد، اما نسبت به سایر کاتالیزورها جذب آب بیش تری را دارا بود.

موئینگی، منجر به ورود کمتر مولکول‌های آب به دیواره سلولی چوب می‌شود که بهبود ثابت ابعاد را به همراه دارد. [۲۱].

موجب کاهش انعطاف‌پذیری دیواره جهت واکنش‌دهی خواهد شد. برقراری اتصال عرضی میکروفیبریل‌ها با گلوکارآلدئید افزایش سختی دیواره سلولی را به همراه دارد. همچنین، ورود ساختار آب‌گریز C-H با کاهش اثر

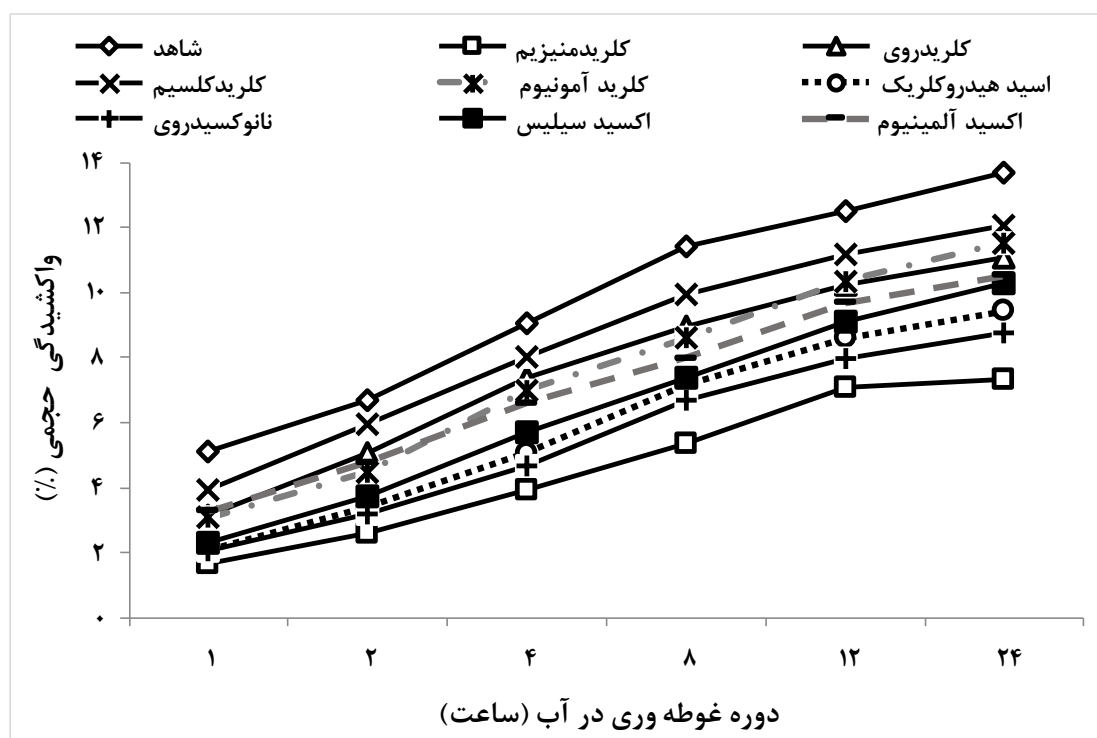


شکل ۳- دوره‌های جذب آب بین کاتالیزورهای گلوکارآلدئید

اصلاح‌شده با افزایش وزن و حجم‌شدگی، متعاقب تشکیل اتصالات عرضی و کاهش مکان‌های آب‌دوست، کاهش معنی‌دار واکنش‌دهی نسبت به شاهد را نشان داد. با بهبود اصلاح در افزایش وزن بیشتر و متعاقب ایجاد حجم‌شدگی محسوس، کارایی ضد واکنش‌دهی افزایش یافت [۲۱]. برقراری پیوند عرضی گلوکارآلدئید با میکروفیبریل‌ها، واکنش‌دهی چوب اصلاح‌شده در معرض رطوبت را مهار می‌کند. طی غوطه‌وری در آب، انتشار آب در دیواره سلولی دارای اتصالات عرضی، موجب ایجاد تنش فشاری در دیواره سلولی می‌شود که می‌تواند به کاهش جذب رطوبت و واکنش‌دهی چوب اصلاح‌شده با گلوکارآلدئید بیانجامد [۲۲]. بعلاوه، واکنش گلوکارآلدئید، با حجم‌شدگی دیواره سلولی و کاهش اندازه فضای آزاد حفره‌ها، قابلیت تورم دیواره سلولی متعاقب جذب آب را کاهش می‌دهد [۲۳].

واکنش‌دهی حجمی

واکنش‌دهی حجمی کاتالیزورهای گلوکارآلدئید، در شکل ۴ نشان داده شده است. طی غوطه‌وری، بین سطوح مختلف اصلاح در سطح اعتماد ۹۹ درصد اختلاف معنی‌داری مشاهده شد. گروه شاهد بافوری، بیش‌ترین واکنش‌دهی حجمی با میانگین ۱۳/۶۸ درصد طی ۲۴ ساعت را نشان داد. کاتالیزور کلرید منیزیم با میانگین واکنش‌دهی ۸/۳۴ درصد، بیش‌ترین پایداری ابعاد را نسبت به سایر کاتالیزورها ایجاد نمود. نانوکسیدروری با اختلاف معنی‌داری نسبت به سایر کاتالیزورها، پس از کلرید منیزیم با میانگین ۸/۷۳ درصد کمترین واکنش‌دهی حجمی را ارائه داد. بهبود ثابت ابعاد متعاقب اصلاح را می‌توان به اثر حجم‌کنندگی و برقراری اتصال عرضی بین پلیمرهای دیواره سلولی با گلوکارآلدئید نسبت داد. چوب



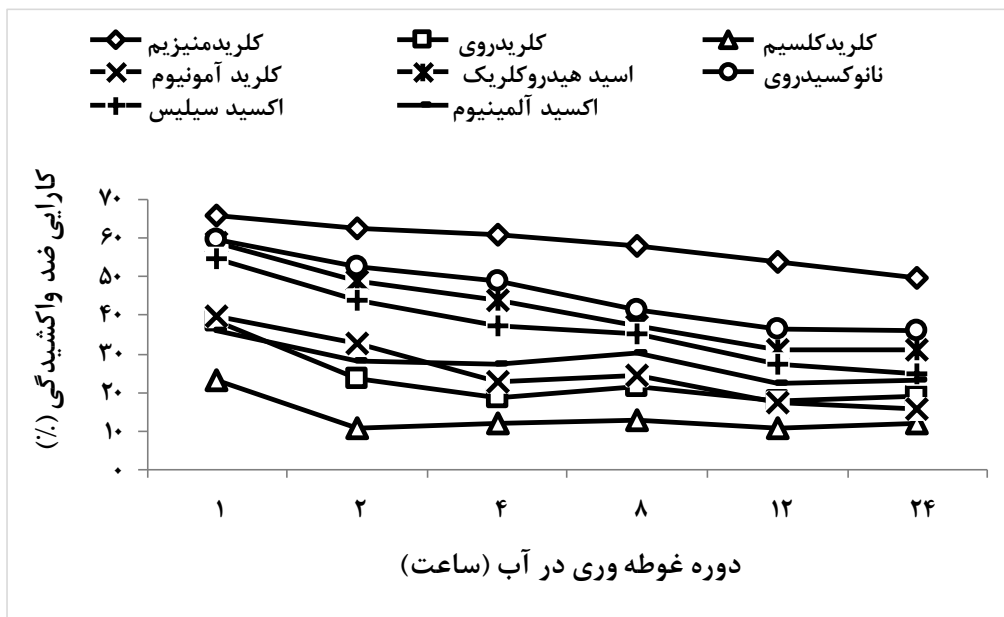
شکل ۴- اختلاف واکسیدگی حجمی بین کاتالیزورهای گلو تار آلدهید

اولیه غوطه‌وری در آب خارج شود. این امر حضور نسبت مشخص از همی‌استال را نشان می‌دهد که طی زمان غوطه‌وری هیدرولیز و از چوب خارج شده است. کاهش معنی‌دار کارایی ضد واکسیدگی در سطح حاوی نانواکسیدروی که اختلاف افزایش وزن معنی‌داری با سطح حاوی کلرید منیزیم نداشت، احتمالاً به هیدرولیز پیوندهای همی‌استال مربوط است که ثبات ابعاد طولانی-مدت نمونه‌های اصلاح‌شده با گلو تار آلدهید حاوی نانواکسیدروی را زیر سؤال می‌برد. نانواکسیدروی در مقایسه با کلرید منیزیم، حلالیت کمتری در آب داشته و این امر موجب شد که طی غوطه‌وری در آب، مجدداً فعال شده و واکنش برگشتی روی دهد. این امر به تبدیل استال به همی‌استال و هیدرولیز همی‌استال منتهی گردید.

کارایی ضد واکسیدگی

کارایی ضد واکسیدگی کاتالیزورهای مختلف طی اصلاح با گلو تار آلدهید در شکل ۵ نشان داده شده است. در پایان دوره غوطه‌وری، بیش‌ترین میانگین کارایی ضد واکسیدگی در سطح اصلاح با کاتالیزور کلرید منیزیم با میانگین ۴۹/۸ درصد به دست آمده آمد. نانوکسیدروی با میانگین ۳۶/۱۴ درصد، پس از کلرید منیزیم، بیش‌ترین کارایی ضد واکسیدگی را ارائه نمود. کم‌ترین کارایی در سطح کاتالیزور کلرید کلسیم با میانگین ۱۱/۸۸ درصد گزارش گردید.

در چوب اصلاح‌شده با گلو تار آلدهید، هیدرولیز استال کامل می‌تواند با کلرید منیزیم کاتالیز شود؛ اگرچه کلرید منیزیم به آسانی در آب محلول بوده و باید طی لحظات

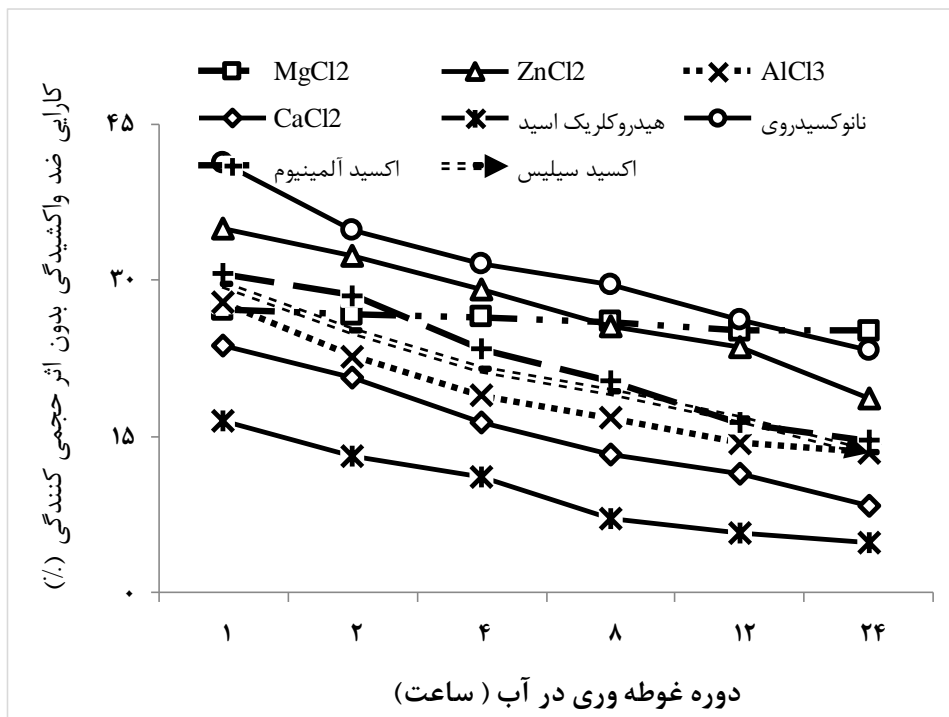


شکل ۵- کارایی ضد واکنش‌دهی بین کاتالیزورهای مختلف گلو تار آلدئید

سطح اصلاح‌شده با کاتالیزور اسید هیدروکلریک اندازه‌گیری شد.

کارایی ضد واکنش‌دهی بدون محاسبه اثر حجمی کثرت (ASE') با توجه به اتصالات عرضی پلیمرهای دیواره سلولی، حدود ۳۰-۴۰ درصد از ASE کل را تشکیل می‌دهد، اما میزان ASE' در افزایش وزن بیشتر، افزایش می‌یابد. در بیشترین افزایش وزن (۱۴/۱۵ درصد)، نسبت ASE' به ASE کل، ۴۱/۱۰ درصد بود، در حالی که این نسبت در سطح اسید هیدروکلریک با افزایش وزن ۵۲/۴۱ درصد، ۵۲/۲۹ درصد به دست آمد (شکل ۶). طی افزایش زمان غوطه‌وری در آب، با کاهش کم‌تر در ASE'، نسبت ASE' به ASE افزایش یافت که این افزایش در سطوح کاتالیزور نانوکسید روی بیش‌تر بود [۲۱].

برای ارزیابی کاهش واکنش‌دهی چوب، فاکتور کارایی ضد واکنش‌دهی بدون محاسبه اثر حجمی کثرت، به‌عنوان نتیجه اتصال عرضی پلیمرهای دیواره سلولی محاسبه شد. در فاکتور کارایی ضد واکنش‌دهی بدون اثر حجمی کثرت، حداکثر واکنش‌دهی نمونه‌ها پس از پایان دوره غوطه‌وری بر اساس ابعاد پیش از اصلاح با گلو تار آلدئید، تعیین گردید. آنالیز آماری نتایج حاصل از کارایی ضد واکنش‌دهی بدون محاسبه اثر حجمی کثرت (ASE') نشان داد که اختلاف بین سطوح مختلف اصلاح در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود (جدول ۱). در پایان دوره ۲۴ ساعت، اصلاح با کاتالیزور کلرید منیزیم و نانوکسید روی با کارایی به ترتیب ۲۵/۱۶ و ۲۳/۲۵ درصد، با اختلاف معنی‌داری نسبت به یکدیگر، بهترین نتایج را نشان دادند. کم‌ترین کارایی ضد واکنش‌دهی بدون حجمی کثرت در

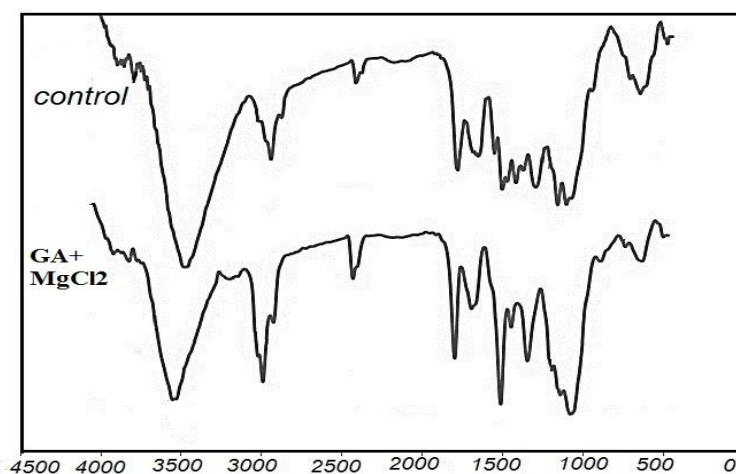


شکل ۶- نمودار کارایی ضد واکنش‌پذیری بدون اثر حجمی کنندگی

افزایش یافت. عدد موج $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند c-o اتری و الکلی است که طی اصلاح با گلوآرآلدهید افزایش نشان داد. طی اصلاح با گلوآرآلدهید، شدت گروه هیدروکسیل در عدد موج 3421 cm^{-1} به علت واکنش با گروه‌های آلدئیدی گلوآرآلدهید کاهش یافت. شدت پیک ناحیه 2900 cm^{-1} و 1403 cm^{-1} نیز با حضور گروه‌های متیلنی ساختار گلوآرآلدهید افزایش نشان داد.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR)

شکل ۷ نتایج طیف‌سنجی سطوح شاهد و اصلاح‌شده با گلوآرآلدهید همراه با کاتالیزور کلرید منیزیم، به‌عنوان سطح دارای بیشترین شدت اصلاح و افزایش وزن را نشان می‌دهد. طی اصلاح با گلوآرآلدهید، شدت گروه هیدروکسیل در عدد موج 3421 cm^{-1} کاهش یافت. در این اصلاح، شدت پیک ناحیه 2900 cm^{-1} و 1403 cm^{-1} نیز



شکل ۷- اثر اصلاح با گلوآرآلدهید بر طیف مادون‌قرمز (FT-IR)

نتیجه‌گیری

توجهی در خواص فرآورده ایجاد نمود. طی غوطه‌وری در آب، نانوآکسیدروی در مقایسه با کلرید منیزیم، حلالیت کمتری در آب داشته و این امر موجب شد که طی غوطه‌وری در آب، واکنش برگشتی تبدیل استال به همی‌استال و هیدرولیز همی‌استال را کاتالیز نماید. احتمالاً اسید-هیدروکلریک به علت خاصیت اسیدی، توانست با شکستن پیوندهای اتری ساختار همی‌استال و حتی استال، به افزایش وزن ناچیز منتهی شود.

بر اساس نتایج پژوهش حاضر، گلوآرالدهید طی پیوند با گروه‌های هیدروکسیل، موجب مسدود نمودن مکان‌های جذب آب گردید. در نتیجه کاهش جذب آب، واکنشیدگی حجمی و کارایی ضد واکنشیدگی نمونه‌های اصلاح‌شده، بهبود یافت. در بین کاتالیزورهای استفاده‌شده، کلرید منیزیم بهبود معنی‌داری در صفات موردبررسی ایجاد نمود. سطح حاوی نانوآکسیدروی نیز علیرغم مقدار مصرف کمتر در مقایسه با کلرید منیزیم، افزایش وزن و بهبود قابل

منابع

- [1] Matsuda, H. 1996. Chemical modification of solid wood. In: D.N.S. Hon ed., Chemical modification of lignocellulosic materials; Marcel Dekker, Inc.; New York, Basel, Hong Kong, 159-183.
- [2] 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*, 1-6.
- [3] Hill, C.A.S., 2006. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. Wiley, Chichester, 239 p.
- [4] Yasuda, R., Minato. K. and Norimoto. M., 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde crosslinking reagents, Part 2, Moisture adsorption and creep properties. *Wood Science and Technology*, 28:209-2183.
- [5] Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai, C., 2010. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. *Holzforchung*, 64:475-482.
- [6] Xie, Y., Callum, A., Hill, S., Xiao, Z., Mai, C. and Militz, H., 2011. Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde. *Wood Science and Technology*, 45:49-61.
- [7] Peill, P.L.D., 1946. Permanent bleaching of ligno-cellulosic materials. *Nature* 158:554.
- [8] Srebotnik, E. and Messner, K., 1990. Enzymatic attack of wood is limited by the inaccessibility of the substrate. In: *Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture*, Kirk, T.K. and Chang, H. (Eds.), Butterworth-Heinemann, London, UK: 111-122.
- [9] Tarkow, H. and Stamm, A.J., 1953. Effect of formaldehyde treatments upon the dimensional stailization of wood. *Journal of the Forest Products Research Society*, 3(2):33-37.
- [10] Stevens, M., Schalck, J. and Raemdonck, J.V., 1979. Chemical modification of wood by vapour phase treatment with formaldehyde and sulfur dioxide. *International Journal of Wood Preservation*, 1(2):57-68.
- [11] Ueyama, A., Araki, M. and Goto, T., 1961. Dimensional stability of wood. X. Decay resistance of formaldehyde treated wood. *Wood Research*, 26:67-73.
- [12] Stevens, M. and Parameswaran, N., 1981. Microscopical analysis of formaldehyde-acid modified wood. *International Research Group on Wood Preservation, Doc. No, IRG/WP 3182 p.*
- [13] Vihavainen, T., Piispanen, K. and Mansikkmäki, P., 1980. Treatment of wood with formaldehyde. Acid catalysis of the reaction between formaldehyde and wood. *International Research Group on Wood Preservation, Doc. No, IRG/WP 3146.*
- [14] Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai. C., 2009. Modification of wood with glutaraldehyde, In: *Proceedings*

of the 4th European conference on wood modification, Stockholm, Sweden.

- [15] Weaver, J.W., Nielson, J.F. and Goldstein, I.S., 1960. Dimensional stabilization of wood with aldehydes and related compounds, *Forest Products Journal*, 10:306–310.
- [16] Yasuda, R. and Minato, K., 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents, Part I, Improvement of dimensional stability and acoustic properties. *Wood Science and Technology*, 28:101–110.
- [17] 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 & Biodegradation*, 65:1049-1087.
- [18] Ohmae, K., Minato, K. and Norimoto, M., 2002. The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking of hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung*, 56: 98–102.
- [19] Kolodziejczak- Radzimska, A. and Jesionowski, T., 2014. Zinc Oxide- From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7:2833-2881.
- [20] Krishnakumar, V., Kumar, K.M., Mandal, B.K. and Khan, F.R.N., 2012. Zinc Oxide Nanoparticles Catalyzed Condensation Reaction of Isocoumarins and 1,7-Heptadiazine in the Formation of Bis Isoquinolinones. *The Scientific World Journal*: 1-7.
- [21] Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai, C., 2010. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. *Holzforschung*, 64:475–482.
- [22] Skaar, C., 1988. *Wood-water relations*. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- [23] Hill, C.A.S., 2008. The reduction in the fiber saturation point of wood due to chemical modification using anhydride reagents: a reappraisal. *Holzforschung*, 62:423–428.

Comparing the performance of different glutaraldehyde catalysts in chemical modification of poplar wood

Abstract

In this study, the effect of different catalysts on chemical modification of poplar wood and physical properties of the resulting product was evaluated. 12.5% HCl and water soluble salts containing ZnCl₂, CaCl₂, AlCl₃, MgCl₂ (based on the weight of glutaraldehyde) and 1% Al₂O₃, SiO₂ and ZnO nanoparticles (based on the weight of glutaraldehyde) were used. After heating in oven for 48 hour, modification with glutaraldehyde and MgCl₂, ZnO nanoparticles, SiO₂, Al₂O₃, ZnCl₂, AlCl₃, CaCl₂ and HCl as catalysts were resulted in 14.5, 12.57, 10.62, 8.69, 8.51, 7.19, 5.97 and 5.41 % weight gain, respectively. After 24h of soaking in water, the physical properties of modified specimens, such as water absorption, volume swelling and ASE were measured. The highest and lowest bulking were calculated for MgCl₂ and HCl catalysts with 6.98 and 2.37%, respectively. The modification in presence of MgCl₂ catalyst showed the highest increase of density with average of 0.55 g/cm³. The highest and lowest water absorptions were measured as 79.61 and 45.32% in the modification with HCl and MgCl catalysts, respectively. HCl with acidic quality can break ether bonds in hemiacetal and even acetal structure. Modification with MgCl₂ showed the best result in comparison with other catalysts. It is likely that the formation of a complex of magnesium with oxygen, could resulted in activate carbonyl groups in glutaraldehyde and creation of crosslinks.

Keywords: glutaraldehyde, chemical modification, catalysts, physical properties, WPG.

N. Esmaeeli
M. Ghorbani^{2*}
P. Beparva³

¹ M.Sc. Student, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

² Associate Professor., Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran.

³ Assistant Professor., Department of Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Corresponding author:
ghorbani_mary@yahoo.com

Received: 2015/09/27
Accepted: 2016/03/22