

مقایسه اثر اصلاح با ترکیبات سیلانی مختلف بر ساختار شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی چوب صنوبر

چکیده

این تحقیق با هدف مقایسه اثر تتراتوکسی‌سیلان و وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان بر ساختار شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی چوب صنوبر انجام شد. نمونه‌های آزمونی به شاهد، اصلاح با ترکیبات سیلانی، سیلان وینیلی/آغازگر بنزوئیل‌پراکساید و تلفیق سیلان/بنزوئیل‌پراکساید تفکیک شدند. واکنش ماده اصلاح‌کننده به تغییر ساختار شیمیایی، افزایش دانسیته و حجیم‌شدگی انجامید. افزایش وزن در اصلاح وینیل-تری‌اتوکسی‌سیلان بیش از تتراتوکسی‌سیلان بود. حضور آغازگر به کاهش معنی‌دار جذب آب و تغییرات ابعاد در اصلاح با ترکیب سیلانی انجامید. در خاتمه آزمون غوطه‌وری-خشک‌کردن، کاهش وزن و ضریب حجیم‌کنندگی در حضور تتراتوکسی-سیلان بیش از وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان بود. کمترین افت وزن و حجیم‌شدگی به ترتیب در نمونه‌های وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/ بنزوئیل‌پراکساید و تلفیقی محاسبه شد. در مرحله اول، جذب آب نمونه‌های اصلاح شده با وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان بیش از تتراتوکسی‌سیلان بود و از مرحله دوم، این روند معکوس گردید. پلیمریزاسیون ترکیب وینیلی در حضور آغازگر، به کاهش محسوس‌تر جذب آب و واکنشیدگی حجمی در آزمون دوره‌ای انجامید.

واژگان کلیدی: اصلاح چوب، تتراتوکسی‌سیلان، وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، ویژگی‌های فیزیکی، ساختار شیمیایی.

زهرا عباسی^۱
مریم قربانی^{۲*}
رئوفه عابدینی^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 و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

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

^۴ استادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

مسئول مکاتبات:

ghorbani_mary@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۶

مقدمه

چوب یک ماده متخلخل تجدیدپذیر طبیعی است که به دلیل فراوانی و خواص برجسته از جمله نسبت بالای مقاومت به وزن، سهولت فرآوری و سازگاری زیست‌محیطی مورد توجه قرار گرفته است [۱]. ناپایداری ابعاد و دوام طبیعی پایین چوب در معرض میکروارگانیزم‌ها و عوامل مخرب غیرزنده، عمر مفید آن در مصرف را محدود می‌کند [۲]. اصلاح چوب با استفاده از مواد و روش‌های دوستدار

طبیعت، اقدامی راهبردی جهت رفع معایب چوب و جبران کمبود چوب است که به کمک آن می‌توان چوب را بدون آثار زیان‌بار بر طبیعت اصلاح و خواص آن را برای بسیاری از کاربردها بهبود بخشید [۳-۴]. اصلاح شیمیایی چوب واکنش شیمیایی بین برخی از بخش‌های فعال اجزای تشکیل‌دهنده چوب با یک ماده شیمیایی ساده است که در نهایت منجر به ایجاد پیوند بین چوب و ماده شیمیایی می‌گردد [۵-۶]. در سال‌های اخیر از ترکیبات مختلف

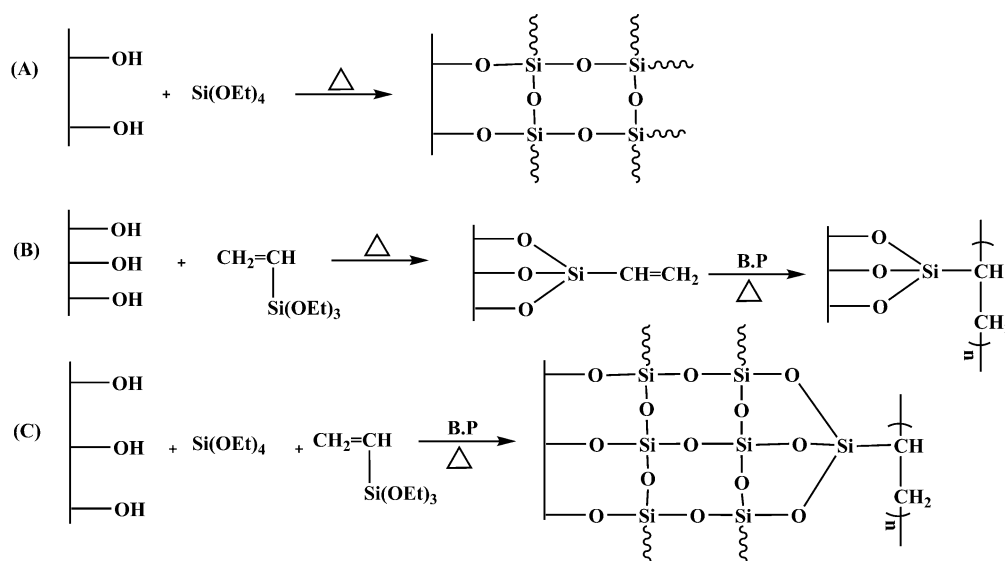
با ایجاد پیوندهای سیلیل‌تر می‌تواند حفره و دیواره را پر کند و اتصال عرضی در ساختار برقرار نماید (A). ترکیب تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان در واکنش تراکمی با گروه‌های هیدروکسیلی موجود در چوب، به کاهش نم‌پذیری آن می‌انجامد. در ادامه، در حضور بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر رادیکالی، واکنش پلیمریزاسیون از محل بند دوگانه انتهایی وینیل سیلیل به پر شدن توسط ساختاری که خود آلی-معدنی تلقی می‌گردد، می‌انجامد (B). در سطح تلفیقی تترائتوکسی‌سیلان / وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، اتصال عرضی و شبکه‌ای شدن متعاقب اصلاح با تترائتوکسی‌سیلان و برقراری پیوند بین ساختار شبکه‌ای فوق با وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان که علاوه بر اصلاح دیواره، در حضور بنزوئیل پراکسید پلیمر می‌شود، نیز مهیا می‌شود (C). تحقیق حاضر با هدف مقایسه اثر اصلاح با تترائتوکسی‌سیلان و وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان بر ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی گونه صنوبر انجام گرفته‌است. ترکیبات سیلانی بکارگرفته شده در تحقیق حاضر، پیش از این در اصلاح چوب و در مقایسه با یکدیگر گزارش نشده‌اند. فرآیند شبکه‌ای شدن در اصلاح با تترائتوکسی‌سیلان به ایجاد پیوندهای فرض بر اینست که تترائتوکسی‌سیلان با قابلیت تشکیل اتصال عرضی و ساختار شبکه‌ای، نتایج متفاوت از وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان به عنوان اصلاح‌کننده دیواره‌ای دارای قابلیت پلیمرشوندگی ارائه خواهد داد.

مواد و روش‌ها

الوارهای راست‌تار و فاقد معایب رشد از برون‌چوب گونه صنوبر تهیه شدند و پس از یک ماه متعادل‌سازی در محیط کارگاه، به ابعاد $2 \times 2 \times 2$ سانتی‌متر مکعب بر اساس استاندارد خواص فیزیکی ASTM-4446-05 تبدیل شدند. تیمارهای مختلف در این تحقیق شامل: شاهد (C)، تترائتوکسی‌سیلان (T)، وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (V)، وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان حاوی بنزوئیل پراکسید (V/B) و سطح تلفیقی تترائتوکسی‌سیلان / وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان / بنزوئیل پراکسید (T/V/B) بودند. نمونه‌ها قبل از تیمار به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای 103°C درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند.

سیلانی برای اصلاح شیمیایی چوب استفاده شده‌است [۷-۱۸]. مونومرهای سیلان با هیدرولیز به گروه‌های سیلانول می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای دیواره سلولی واکنش دهند [۹-۱۰]. بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل در واکنش با ترکیبات سیلانی، موجب کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعاد چوب می‌گردد [۱۱]. Woźniak و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی ویژگی‌های آبریز چوب کاج اسکاتلندی تحت اصلاح با دو ترکیب سیلانی وینیل‌تری-متوکسی‌سیلان و تترائتوکسی‌سیلان، اظهار داشتند که افزودن ترکیبات سیلانی به کاهش جذب آب و افزایش آبریزی چوب اصلاح شده انجامید [۱۲]. Sobhani و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی تعیین شرایط بهینه اصلاح با ترکیب سیلانی (۳-تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل متاکریلات) و اثر آن بر خواص فیزیکی چوب صنوبر اظهار داشتند که اصلاح به کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعاد منتهی شد [۱۳]. Cappelletto و همکاران (۲۰۱۳) دریافتند که اصلاح شیمیایی با ترکیبات سیلانی سبب کاهش قابلیت ترشوندگی چوب گردید [۱۴]. Terziev و Panov (۲۰۰۹) در اصلاح چوب کاج اسکاتلندی با آلکیل‌آلکوکسی‌سیلان و آریل‌آلکوکسی‌سیلان، بهبود ثبات ابعاد را گزارش کردند [۱۱]. براساس نتایج Militz و همکاران (۲۰۰۴)، اصلاح سیلانی با حجم‌شدگی دیواره سلولی، موجب بهبود پایداری ابعاد و دوام‌زیستی چوب گردید [۱۵].

مطالعات اندکی در زمینه استفاده از ترکیبات سیلانی به عنوان عامل اصلاح‌کننده چوب گزارش شده‌است و اغلب تحقیقات در خصوص به کارگیری این مواد به عنوان عامل جفت‌کننده در چندسازه‌های چوب پلاستیک می‌باشند [۱۶]. شمای پیشنهادی واکنش ترکیبات سیلانی در شکل ۱ ارائه شده‌است. تترائورتوسیلیکات که به نام تترائتوکسی‌سیلان نیز شناخته می‌شود در واکنش با رطوبت یا آب، هیدراته و هیدرولیز می‌شود. محصول جانبی این واکنش هیدرولیز، اتانول می‌باشد. این ترکیب می‌تواند به راحتی به داخل دیواره سلولی چوب نفوذ کرده و با گروه‌های هیدروکسیلی موجود در چوب وارد واکنش تراکمی شده و با برقراری پیوندهای سیلیل‌تر، به عنوان یک پرکننده معدنی در ساختار تشکیل دهد [۱۷-۱۸]. در این واکنش، تترائتوکسی‌سیلان به عنوان یک عامل شبکه‌ساز،



شکل ۱- شمای پیشنهادی واکنش ترکیبات سیلانی با چوب: (a) تترااتوکسی سیلان (b) وینیل تری اتوکسی سیلان / بنزوئیل پراکساید (c) تلفیق تترااتوکسی سیلان / وینیل تری اتوکسی سیلان / بنزوئیل پراکساید

مدت ۱۶ ساعت قرار گرفتند تا عمل پلیمریزاسیون انجام شود. در سطح تلفیقی T/V/B، ابتدا اصلاح نمونه‌ها با ترکیب تترااتوکسی سیلان، و در مرحله دوم، اشباع نمونه‌ها اصلاح شده مجدداً با ترکیب V/B انجام شد. در خاتمه، کلیه نمونه‌ها بدون فویل در دمای 103 ± 2 درجه سانتی-گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند و متعاقباً توزین و اندازه‌گیری ابعاد خشک انجام شد. افزایش وزن، ضریب حجیم‌کنندگی و نرخ تبدیل مونومر به پلیمر براساس روابط زیر تعیین گردیدند:

$$WPG = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

WPG: افزایش وزن (درصد)، W_2 : وزن خشک نمونه بعد از اصلاح (گرم)، W_1 : وزن خشک نمونه قبل از اصلاح (گرم)

$$B = \left(\frac{a_1 - a_0}{a_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

B: ضریب حجیم‌کنندگی (درصد)، a_1 : حجم خشک بعد از اصلاح (سانتی‌متر مکعب)، a_0 : حجم خشک قبل از اصلاح (سانتی‌متر مکعب)

$$C = \left(\frac{W_{wpc} - W_c}{W_t - W_c} \right) \times 100 \quad (3)$$

آماده‌سازی محلول اصلاح

محلول تترااتوکسی سیلان (T) با جرم مولکولی ۲۰۸/۳۳ گرم بر مول و وینیل تری اتوکسی سیلان (V) با جرم مولکولی ۱۹۰/۳۱ گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان به غلظت ۲۰ درصد وزنی / حجمی در اتانول به عنوان حلال آماده گردیدند. محلول وینیل تری اتوکسی سیلان حاوی آغازگر (V/B) و تترااتوکسی سیلان / وینیل تری اتوکسی سیلان / بنزوئیل پراکساید (T/V/B)، حاوی ۱۰ درصد وزنی از هر کدام از دو ترکیب سیلانی و آغازگر نیز تهیه شدند. بنزوئیل پراکساید با دانسیته ۲۲/۱۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن به میزان ۲ درصد وزنی مونومر استفاده گردید.

فرآیند اصلاح

اشباع نمونه‌ها با ترکیبات سیلانی، به روش خلاء-فشار، در سیلندر آزمایشگاهی انجام گردید. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلاء ۰/۷ بار قرار گرفتند. در ادامه پس از افزودن محلول، به مدت یک ساعت فشار ۱۰ بار اعمال گردید. پس از اشباع، نمونه‌ها برای اندازه‌گیری جذب، توزین و در آون تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شدند. در مرحله بعد، نمونه‌ها به صورت پیچیده در فویل، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به

خطای پنج درصد استفاده شد. گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (DMRT) انجام گردید.

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

به منظور ارزیابی ساختار شیمیایی سطوح شاهد و اصلاح شده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. آرد چوب حاصل از آسیاب نمونه‌های چوبی، از الک ۸۰ مش عبور داده شد. سپس مقداری از آردچوب‌های تهیه شده از هر سطح توسط دستگاه اسپکتروسکوپی ساخت شرکت Agilent آمریکا، مدل Cary 630، 2017، بررسی، و نتایج در طول موج $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

نتایج و بحث

نرخ تبدیل مونومر به پلیمر

شکل ۲ نرخ پلیمر شدن را در سطوح مختلف اصلاح نشان می‌دهد. در سطوح اصلاح دیواره‌ای، تتراتوکسی-سیلان با تشکیل ساختار شبکه‌ای پلیمر می‌گردد و وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان نیز در حضور بنزوئیل‌پراکساید پلیمر خواهد شد. میانگین نرخ پلیمر شدن در سطوح اصلاح با تتراتوکسی‌سیلان، وینیل‌تری‌اتوکسی-سیلان/بنزوئیل‌پراکساید و تتراتوکسی‌سیلان/وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/بنزوئیل‌پراکساید با اختلاف آماری معنی‌دار، به ترتیب ۷/۹۱، ۱۶/۵۳، ۲۸/۸۶ درصد گزارش گردید.

نرخ تبدیل مونومر به پلیمر به واکنش‌پذیری گروه‌های اصلاح‌کننده دیواره بستگی دارد. نرخ تبدیل ناشی از اصلاح در سطح وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/بنزوئیل‌پراکساید بیشتر از تتراتوکسی‌سیلان (علیرغم قطبیت بیشتر) بود که این امر را می‌توان به ریز مولکول‌تر بودن وینیل‌تری‌اتوکسی-سیلان در مقایسه با تتراتوکسی‌سیلان، و در نتیجه نفوذ بهتر آن نسبت داد. در سطح تلفیقی تتراتوکسی-سیلان/وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/متیل‌متاکریلات، حضور تتراتوکسی‌سیلان با ایجاد ساختار شبکه‌ای و غیرقطبی‌تر کردن ساختار چوب، در کنار وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان با امکان پلیمر شدن در حضور بنزوئیل‌پراکساید، به افزایش نرخ تبدیل مونومر به پلیمر انجامید.

C: نرخ تبدیل مونومر به پلیمر (درصد)، Wwpc: وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (گرم)، Wc: وزن خشک نمونه قبل از تیمار (گرم)، Wt: وزن تر نمونه بعد از تیمار (گرم)

آزمون دوره‌های غوطه‌وری-خشک کردن

برای انجام این آزمون از نمونه‌های فیزیکی اصلاح شده استفاده شد. پس از محاسبه وزن و حجم خشک، نمونه‌ها در چهار دوره متوالی غوطه‌وری-خشک کردن، (۲۴ ساعت در آب/۲۴ ساعت در آون تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی-گراد) قرار گرفتند. تغییرات وزن، جانمایی گروه‌های هیدروکسیل، ضریب حجم‌کنندگی و تغییرات ابعاد نمونه‌ها طی آزمون دوره‌های محاسبه گردید. جذب آب، کارایی آب‌گریزی، تغییرات ابعاد و کارایی ضدواکشی‌دگی بر اساس روابط زیر محاسبه گردیدند:

$$W_A = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (4)$$

W_A: جذب آب (درصد)، W₂: وزن تر بعد از غوطه‌وری در آب (گرم)، W₁: وزن خشک قبل از غوطه‌وری در آب (گرم)

$$WRE = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_2} \right) \times 100 \quad (5)$$

WRE: کارایی آب‌گریزی (درصد)، W₂: جذب آب نمونه شاهد (درصد)، W₁: جذب آب نمونه اصلاح‌شده (درصد)

$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (6)$$

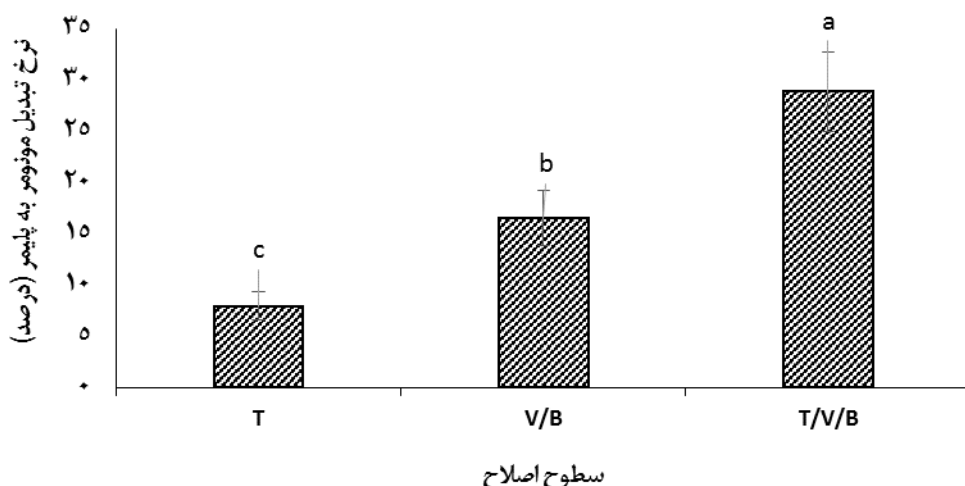
S: واکنش‌دهی حجمی (درصد)، V₂: حجم نمونه پس از غوطه‌وری در آب (سانتی‌متر مکعب)، V₁: حجم نمونه قبل از غوطه‌وری در آب (سانتی‌متر مکعب)

$$ASE = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad (7)$$

ASE: کارایی ضدواکشی‌دگی در اثر اصلاح (درصد)، S₁: واکنش‌دهی حجمی نمونه اصلاح شده (درصد)، S₂: واکنش‌دهی حجمی نمونه اصلاح نشده (درصد)

تحلیل آماری

برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS (16.0) و آزمون آنالیز واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی با سطح



شکل ۲- نرخ تبدیل مونومر به پلیمر در سطوح مختلف اصلاح

سیلانی نسبت داد [۱۹-۲۰]. طی سیکل‌های غوطه‌وری-خشک کردن، فرصت کافی برای هیدرولیز گروه‌های متصل به سلیکون فراهم می‌شود که گرمادهی نیز به فرآیند هیدرولیز کمک می‌کند. تشکیل گروه‌های سیلانول منجر به افزایش قابلیت انحلال سیلان هیدرولیز شده در آب و در نتیجه تسهیل آبشویی می‌شود و خروج گروه‌های اتوکسی به صورت اتانول کاهش وزن را به دنبال دارد [۱۹]. در سطح T/V/B، تلفیق اصلاح دیواره و پلیمر شدن ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در ساختار چوب با هیدرولیز کمتر موجب کاهش خروج ترکیب سیلانی، و تنزل کمتر وزن طی فرآیند غوطه‌وری-خشک کردن شد.

ضریب حجیم‌کنندگی در آزمون دوره‌ای

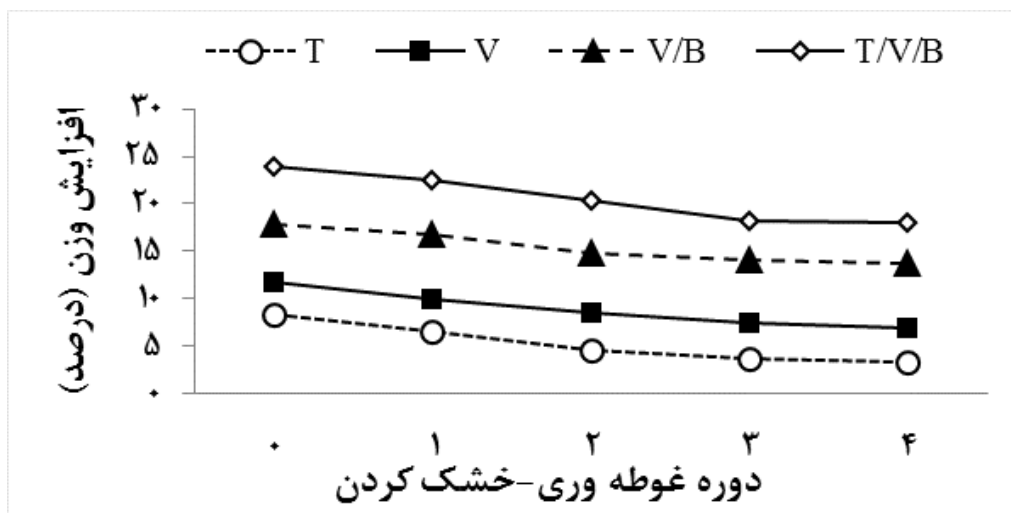
شکل ۴ نمودار ضریب حجیم‌کنندگی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن را نشان می‌دهد. ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان با جرم مولکولی کمتر، به گروه‌های هیدروکسیل بیشتری در تخلخل ریز دسترسی پیدا کرد. ضریب حجیم‌کنندگی نشان‌دهنده واکنش ترکیب اصلاح‌کننده با دیواره سلول می‌باشد [۱۹]. ضریب حجیم‌کنندگی ناشی از اصلاح در سطح تترااتوکسی‌سیلان بیشتر از وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان است ولیکن این افزایش به لحاظ آماری معنی‌دار نبود. تترااتوکسی‌سیلان، علی‌رغم افزایش وزن کمتر، به دلیل وزن مولکولی بیشتر از وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، به حجیم‌شدگی بیشتر در واکنش اصلاح منتهی

آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن تغییرات وزن در آزمون دوره‌ای

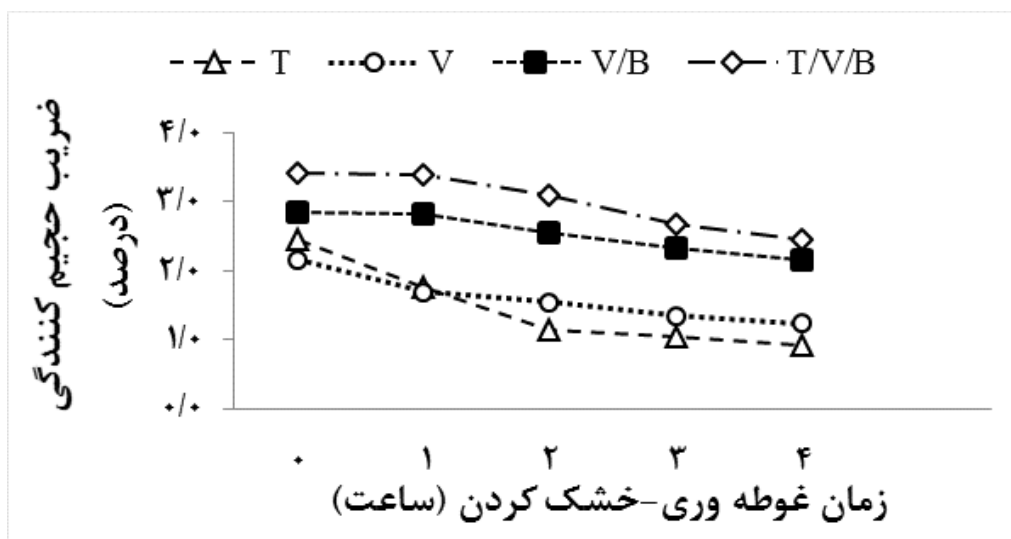
تغییرات وزن سطوح اصلاح شده در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین افزایش وزن در نمونه‌های اصلاح شده با ترکیب T/V/B اندازه‌گیری شد. افزایش وزن نمونه‌های اصلاح شده در سطوح T، V/B، T/V/B به ترتیب از ۸/۴۰، ۱۱/۶۹، ۱۷، ۲۴/۸۷ درصد به ۳/۳، ۷، ۱۷/۱۳، ۹/۸ درصد در آخرین دوره غوطه‌وری کاهش یافت. افزایش وزن ناشی از اصلاح در سطح وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان بیشتر از تترااتوکسی‌سیلان (علیرغم قطبیت بیشتر) بود که این امر را می‌توان به ریز مولکول‌تر بودن وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در مقایسه با تترااتوکسی‌سیلان، و در نتیجه نفوذ بهتر آن نسبت داد. همچنین هر مولکول تترااتوکسی‌سیلان حاوی چهار گروه اتوکسی است که حداکثر با چهار گروه هیدروکسیل واکنش می‌دهد، اما هر مولکول وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان سه گروه اتوکسی دارد، بنابراین در حین گرمادهی، خروج تعداد مولکول‌های اتانول از چوب اصلاح شده در ترکیب تترااتوکسی‌سیلان بیشتر از وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان است، که به افزایش وزن کمتر متعاقب اصلاح با تترااتوکسی‌سیلان انجامید. حضور آغازگر در سطح (V/B) به افزایش وزن بیشتر در اصلاح با ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان انجامید. این امر را می‌توان به پلیمریزاسیون بخشی از ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در حضور آغازگر، و اصلاح دیواره با هر دو ترکیب

همکشیدگی شبکه پلی‌سیلوکسان را موجب و بنابراین حجم فرآورده را کاهش می‌دهد [۲۰]. همچنین، خروج ترکیبات اصلاح‌کننده تترااتوکسی‌سیلان با ماهیت قطبی-تر، متعاقب خشک و تر شدن متوالی، به کاهش محسوس-تر حجم‌شدگی انجامید. در آخرین دوره غوطه‌وری، ضریب حجم‌شدگی سطوح اصلاح‌شده در حضور آغازگر ۴۳/۳۱ درصد بیشتر از اصلاح بدون آغازگر بود که علت آن را می‌توان به پلیمر شدن ترکیب سیلانی در ساختار چوب و کاهش دسترسی مولکول‌های آب به داخل آن نسبت داد.

می‌شود. اصلاح با ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان حاوی بنزوئیل‌پراکساید علاوه بر اصلاح دیواره به پلیمر شدن ترکیب سیلانی در ساختار چوب نیز می‌انجامد، که پلیمریزاسیون در ساختار به افزایش حجم‌شدگی منتهی شد. بیشترین حجم‌شدگی در سطح تلفیقی $T/V/B$ ، اصلاح دیواره و پلیمر شدن ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی-سیلان در ساختار اندازه‌گیری شد. در سیکل دوم غوطه‌وری-خشک کردن، حجم‌شدگی نمونه‌های اصلاح شده با تترااتوکسی‌سیلان با بیشترین نرخ کاهش به ۱/۱۴ درصد رسید. این فرض وجود دارد که شکاف گروه‌های آلکوکسی و هیدروکسیل و همچنین بازآرایی گروه‌های پسین‌استری



شکل ۳- اثر سطوح مختلف اصلاح بر تغییرات وزن طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن

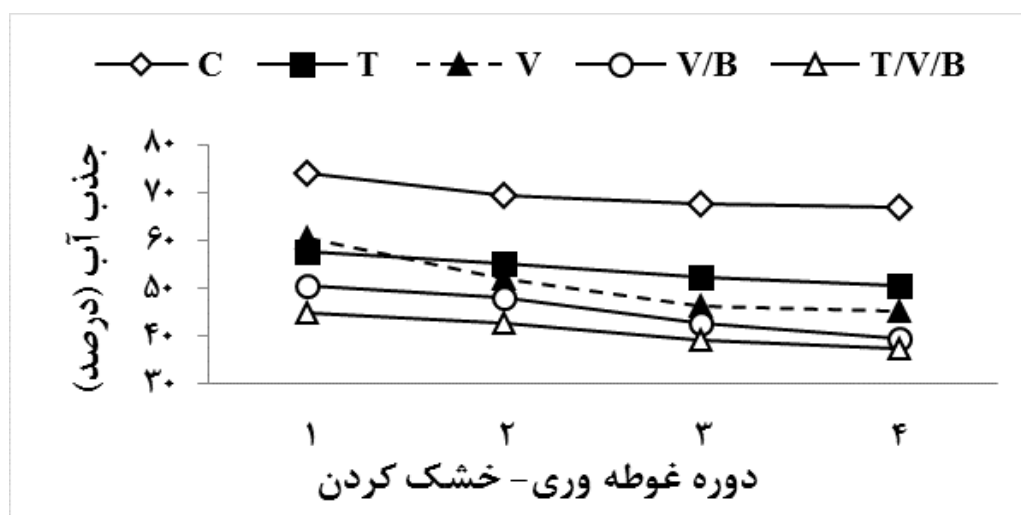


شکل ۴- اثر سطوح مختلف اصلاح بر ضریب حجم‌کنندگی طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن

برگشتی پیوندهای سیلان شده، متعاقباً با افزایش دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلول، جذب آب را افزایش می‌دهد. این امر را می‌توان به ساختار آب‌گریز و غیرقطبی بخش بنددوگانه وینیل نسبت است [۲۱]، درحالی‌که در تتراآتوکسی سیلان کلیه پیوندهای قطبی و قابل هیدرولیز می‌باشند که منجر به جذب آب بیشتر می‌شود [۲۲]. جذب آب کمتر در حضور بنزوئیل‌پراکساید را می‌توان به پلیمر شدن ترکیب سیلانی علاوه بر اصلاح دیواره نسبت داد. اصلاح با ترکیب سیلانی از طریق کاهش گروه‌های هیدروکسیل به کاهش آبدوستی چوب منتهی می‌شود. در اثر حجیم شدن دیواره سلول، فضای کمتری در داخل دیواره سلولی برای جذب مولکول‌های آب موجود است [۲۰].

جذب آب نمونه‌ها در آزمون دوره‌ای

شکل ۵ نمودار جذب آب نمونه‌های شاهد و اصلاح شده را در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن نشان می‌دهد. میانگین جذب آب نمونه‌های اصلاح شده در سطوح شاهد، T، V، V/B، T/V/B به ترتیب از ۷۳/۸۰، ۵۷/۴۷، ۶۰/۵۴، ۵۰/۵۲، ۴۴/۵۴ درصد به ۶۶/۷۶، ۵۰/۳۱، ۴۴/۹۰، ۳۹/۲۰، ۳۷/۲۸ درصد در پایان دوره غوطه‌وری - خشک کردن، تنزل یافت. در اولین دوره، پایین بودن جذب آب در نمونه‌های اصلاح شده با تتراآتوکسی سیلان نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با وینیل‌تری‌آتوکسی سیلان را می‌توان به برقراری چهار پیوند در اصلاح با تتراآتوکسی - سیلان نسبت داد که هیدرولیز و خروج آن را به تاخیر می‌اندازد و به جذب آب کمتر می‌انجامد. افزایش دوره غوطه‌وری سبب خروج مواد اصلاح‌کننده و هیدرولیز



شکل ۵- اثر سطوح مختلف اصلاح بر جذب آب طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن

شده‌است. نمونه‌های شاهد حاوی گروه‌های هیدروکسیل، طی غوطه‌وری در آب واکنشیده شدند، در حالی که نمونه‌های اصلاح شده ثبات ابعاد بیشتری نشان دادند [۲۳]. افزایش حجم نمونه‌های چوبی بعد از اصلاح شیمیایی و حجیم‌شدگی دیواره سلولی به علت واکنش ماده شیمیایی با دیواره سلولی است. این حجیم‌شدگی توانایی دیواره سلولی به تغییرات ابعاد را کاهش، و ثبات ابعاد نمونه‌های چوبی را افزایش می‌دهد [۱۵]. واکنش ترکیبات سیلانی با گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای دیواره سلولی نیز با

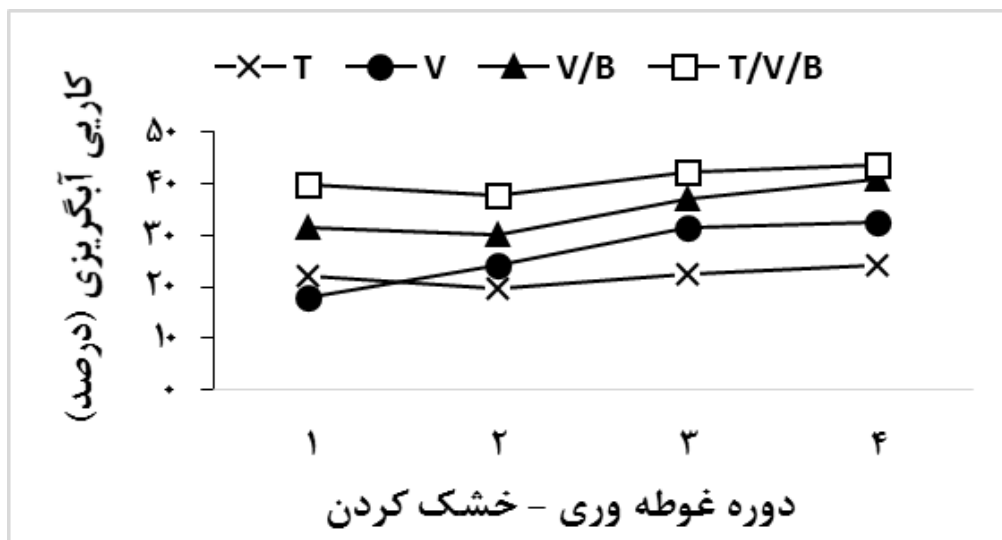
کارایی آب‌گریزی نمونه‌های اصلاح شده در سطوح شاهد، T، V، V/B، T/V/B به ترتیب از ۲۲/۱۳، ۱۷/۹۷، ۳۱/۵۳، ۳۹/۶۵ درصد به ۲۴/۲۴، ۳۲/۴۰، ۴۱، ۴۳/۶۵ درصد رسید (شکل ۶). همچنین، کارایی آب‌گریزی در مقایسه اصلاح با ترکیب وینیل‌تری‌آتوکسی سیلان حاوی آغازگر بیش از اصلاح بدون حضور آغازگر بوده‌است.

تغییرات ابعاد نمونه‌ها طی آزمون دوره‌ای

واکنشیدگی حجمی سطوح مختلف اصلاح در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن در شکل ۷ نشان داده-

در نتیجه تسهیل آبشویی منتهی شد [۱۵]. در دوره اول غوطه‌وری-خشک کردن، واکنشیدگی حجمی در سطح $T/V/B$ ، با اختلاف $20/02$ درصد کمتر از سطح V/B بود که در آخرین مرحله غوطه‌وری این اختلاف به $13/54$ درصد کاهش یافت. علت آن را می‌توان به هیدرولیز و خروج تتراتوکسی‌سیلان از دیواره نسبت داد. واکنشیدگی حجمی کمتر در سطح $T/V/B$ را می‌توان به برقراری واکنش شیمیایی تراکمی بین ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی-سیلان با گروه‌های هیدروکسیلی چوب نسبت داد. در ادامه از محل بند دوگانه انتهایی وینیل سیلیل در حضور بنزو-نیل پراکسید، واکنش پلیمریزاسیون انجام می‌شود. همچنین حضور تتراتوکسی‌سیلان در دیواره سبب ثبات ابعاد بیشتر نسبت به سطح V/B شد.

کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیلی به کاهش نم‌پذیری چوب [۱۹-۱۰]، و متعاقباً بهبود پایداری ابعاد می‌انجامد. در مرحله اول غوطه‌وری، واکنشیدگی حجمی در اصلاح وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان با اختلاف $4/84$ درصد کمتر از اصلاح با تتراتوکسی‌سیلان بود که به تدریج این اختلاف بیشتر شد، بطوریکه در مرحله آخر تغییرات ابعاد نمونه اصلاح‌شده با تتراتوکسی‌سیلان $14/77$ درصد بیشتر از ترکیب وینیلی بود. علت آن را می‌توان به هیدرولیز برگشتی پیوندهای تتراتوکسی‌سیلان با ساختار چوب نسبت داد. طی دوره‌های متوالی غوطه‌وری-خشک کردن، دیواره سلولی کاملاً واکنشیده شد و فرصت کافی برای هیدرولیز گروه‌های اتوکسی متصل به سیلیکون فراهم شد. گرمادهی در آن نیز به فرآیند هیدرولیز و تشکیل گروه‌های سیلانول کمک کرد. تشکیل سیلانول‌ها به قابلیت انحلال بیشتر سیلان‌های هیدرولیز شده در آب و



شکل ۶- اثر سطوح مختلف اصلاح بر کارایی آبگریزی طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن

غوطه‌وری به $12/01$ ، 25 ، $39/57$ و $48/78$ درصد در آخرین مرحله غوطه‌وری کاهش یافت. در همه سطوح اصلاح با سیلان، اثر ضدواکنشیدگی از دوره اول به دوره دوم کاهش یافت که این امر به دلیل خروج سیلان‌های پیوند نداده و هیدرولیز بخشی از سیلان پیوند داده با چوب می‌باشد [۱۹].

میانگین اثر ضدواکنشیدگی سطوح مختلف اصلاح طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن در شکل ۸ ارائه شده است. مسدود کردن گروه‌های هیدروکسیل با افزایش مقاومت چوب در برابر رطوبت، ویژگی‌های فیزیکی چوب را بهبود می‌بخشد [۲۴]. اثر ضدواکنشیدگی نمونه‌های اصلاح شده در سطوح T ، V ، V/B ، $T/V/B$ به ترتیب از $18/76$ ، $22/70$ ، $41/31$ و $53/09$ درصد در دوره اول



شکل ۷- اثر سطوح مختلف اصلاح بر واکشیدگی حجمی طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن



شکل ۸- اثر سطوح مختلف اصلاح بر کارایی ضد واکشیدگی طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن

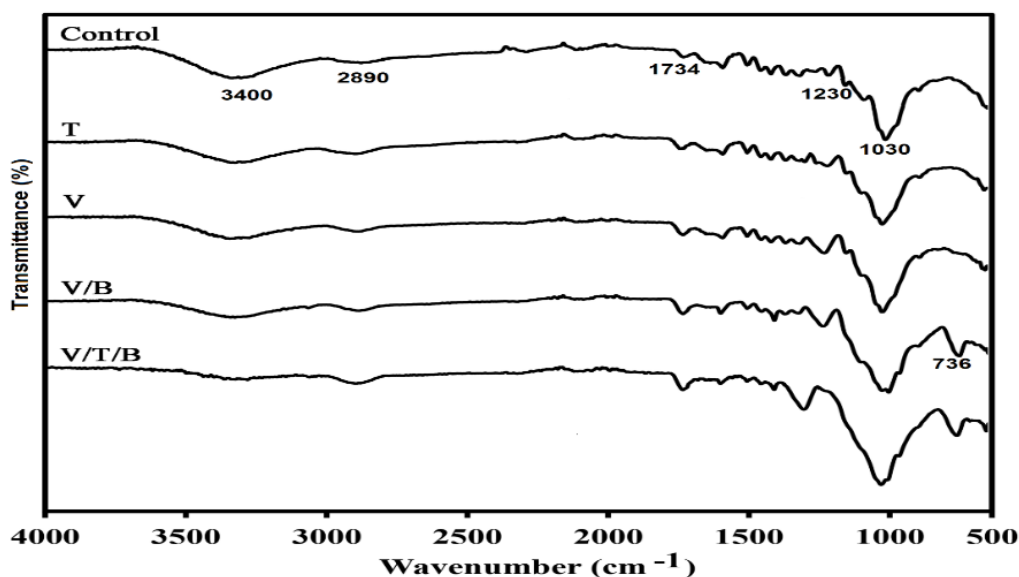
چوب وارد واکنش می‌شود. شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل در سطح تلفیقی به شدت کاهش پیدا کرده که نشان‌دهنده درگیر شدن بیشتر گروه‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش گروه هیدروکسیل در سطح تلفیقی بعد از فرآیند پلیمری شدن می‌باشد. در مجموع نتایج نشان می‌دهد که شدت گروه هیدروکسیل در سطوح حاوی بنزوییل‌پراکسید نسبت به دیگر سطوح کمتر است که این به خاطر فرآیند پلیمری شدن و پر شدن بیشتر حفره‌ها و دیواره‌های چوب می‌باشد. پیک ناحیه 1734 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل چوب است که در تمامی سطوح مشاهده شده است. شدت متفاوت جذب گروه کربونیل را می‌توان به افزایش وزن متفاوت این اصلاح‌ها نسبت داد (وینیل-

طیف‌سنجی مادون قرمز

شکل ۹ طیف سنجی زیرقرمز نمونه‌های شاهد و سطوح مختلف اصلاح را نشان می‌دهد. طبق نتایج طیف-سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، پیک عدد موج 3340 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل چوب می‌باشد که کمترین و بیشترین شدت آن به ترتیب مربوط به سطح تلفیقی T/V/B و سطح شاهد بود. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در سطح T به خاطر واکنش گروه‌های هیدروکسیل با تتراآتوکسی‌سیلان شدت گروه هیدروکسیل کاهش یافت [۱۸]. شدت پیک در سطح V کمتر از T است، زیرا وینیل‌تری‌آتوکسی‌سیلان به دلیل جرم مولکولی کمتر با گروه‌های هیدروکسیل بیشتری در

در سطوح حاوی بنزوئیل پراکسید به خاطر وجود حلقه بنزن در بنزوئیل پراکسید پیک در ناحیه 736 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند C-H خمشی خارج صفحه‌ای حلقه آروماتیک آغازگر می‌باشد. پیک ناحیه 2890 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک است که در سطوح حاوی ترکیبات سیلانی با پیک Si-O تداخل کرده است [۲۵]. پیک ناحیه 1230 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O فنولی ساختار چوب است که در تمامی سطوح مشاهده می‌شود [۲۶-۲۹].

تری‌اتوکسی‌سیلان < تتراتوکسی‌سیلان). همچنین حضور بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون، باعث تکرار ترکیب وینیلی سیلان و افزایش شدت پیک کربونیل شده است. پیک در ناحیه 1734 cm^{-1} در تیمارهای حاوی مونومرهای سیلانی، مربوط به پیوند Si-O می‌باشد که در ساختار این مونومرها وجود دارد. همچنین افزایش شدت و پهنای پیک ناحیه 1030 cm^{-1} در سطح تلفیقی وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان و تتراتوکسی‌سیلان نشان‌دهنده تعداد بیشتر پیوندهای Si-O می‌باشد که این مسئله تاییدی بر اصلاح بیشتر چوب در سطح تلفیقی می‌باشد.



شکل ۹- طیف تبدیل فوریه زیر قرمز سطوح مختلف: سطوح شاهد و اصلاح شده

تلفیقی T/V/B بالاترین کارایی ضدواکسیدگی را نشان داد. در مقایسه دو سطح T و V، وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان به دلیل ساختار آب‌گریز و غیرقطبی بنددوگانه وینیل، به جذب آب کمتر و ثبات ابعاد بیشتر انجامید. اصلاح با وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان حاوی بنزوئیل پراکسید علاوه بر اصلاح دیواره با پلیمر شدن ترکیب سیلانی در ساختار چوب به بهبود محسوس‌تر ویژگی‌های چوب منتهی گردید.

نتیجه‌گیری

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت بر اساس نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه، کاهش گروه‌های هیدروکسیل متعاقب اصلاح ساختار چوب با ترکیبات سیلانی موجب بهبود خصوصیات فیزیکی گردید. اعمال اصلاح همچنین با ایجاد تورم در دیواره سلولی چوب به بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های چوبی انجامید، به طوری که پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، سطح

منابع

- [1] Ormondroyd, G.A., Spear, M. and Curling, S.F., 2015. Modified wood: review of efficacy and service life testing. *Proceedings of the ICE-Construction Materials*, (4):187-203.
- [2] Li, Y., Liu, Y., Li, J., Lv, D. and Fan, X., 2010. Fabrication of a novel wood-based composite by in-situ polymerization of functional monomers. In *measuring technology and mechatronics automation*, International conference, (2):208-211.
- [3] Moheby, B., 2003. Modification of wood and lignocellulosic materials and their technology. National Conference of processing and cellulosic materials usage, October. 1-2 Rezvanshahr, Iran, p 205-214. (In Persian).
- [4] Jahantigh, H., Omidvar, A. and Khazaian, A., 2013. Distribution of Polymer in environmentally friendly modified wood. In: *The first national conference of protection and planning of environment*. Feb. 21, Hamedan, Iran, p 1-6. (In Persian).
- [5] Bavaneghi, F., Ghorbani, M. and Kargarfard, A., 2012. Effects of acetylation and press time on heat transfer in particleboardmat from Hornbeam wood (*Carpinus betulus*). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 27(3):510-521. (In Persian).
- [6] Xie, Y., Qiliang, F. and Wang, Q., 2013. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71:401-416.
- [7] Mattos, B., Serrano, L., Gatto, D., Magalhaes, W.L.E. and Labidi, J., 2014. Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. *Thermochimica Acta*, 596:70- 78.
- [8] Gao, X., Li, Q., Cheng, W., Han, G. and Xuan, L., 2017. High temperature and pressurized steaming/silane coupling co-modification for wood fibers and its effect on the properties of wood fiber/HDPE composites. *Macromolecular Research*, 25(2):141-150.
- [9] Donath, S., Militz, H. and Mai, C., 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*, 60(1): 40-46.
- [10] Kartal, S.N., Yoshimura, T. and Imamura, Y., 2009. Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance. *International biodeterioration & biodegradation*, 63(2):187-190.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Sobhani, F., Ghorbani, M. and Amininasab, S.M., 2016. The effects of modification with silane compound on physical properties of poplar wood (*Populus Deltoids*). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 24(1):103-116. (In Persian).
- [14] Cappelletto, E., Maggini, S., Girardi, F., Bochicchio, G., Tessadri, B. and Di Maggio, R., 2013. Wood surface protection with different alkoxysilanes: a hydrophobic barrier. *Cellulose*, 20(6): 3131-3141.
- [15] Mai, C. and Militz, H., 2004. Modification of wood with silicon compounds. *Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review*. *Wood Science and Technology*, 37(5): 339-348.
- [16] Sèbe, G. and Brook, M.A., 2001. Hydrophobization of wood surfaces: covalent grafting of silicone polymers. *Wood Science and Technology*, 35(3): 269-282.

- [17] Pinto, A.P.F. and Rodrigues, J.D., 2012. Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 13(2) : 54-166.
- [18] Rubio, F., Rubio, J. and Oteo, J.L., 1998. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters*, 31(1):199-219.
- [19] Hill, C.A.S., Mastery Farahani, M.R. and Hale, M.D.C., 2004. The use of organo alkoxy silane coupling agents for wood preservation. *Holzforchung*, (58):316-325.
- [20] Donath, S., Militz, H. and Mai, C., 2004. Wood modification with alkoxy silanes. *Wood Science and Technology*, 38(7):555-566.
- [21] Nachtigall, S.M., Cerveira, G.S. and Rosa, S.M., 2007. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polymer Testing*, 26(5):619-628.
- [22] Barberena-Fernández, A.M., Carmona-Quiroga, P.M. and Blanco-Varela, M.T., 2015. Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects. *Cement and Concrete Composites*, 55:145-152.
- [23] Yildiz, Ü.C., Yildiz, S. and Gezer, E.D., 2005. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in Turkey. *Bioresource Technology*, 96(9):1003-1011.
- [24] Xiaoying, D., Yongfeng, L., Yunlin, F., Jiali, G. and Yixing, L., 2012. Characterization and durability of wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Scientific Research and Essays*, 7(24): 2143-2149.
- [25] Rubio, F., Rubio, J. and Oteo, J.L., 1998. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters*, 31(1), pp.199-219.
- [26] Devi, R. and Maji, T., 2013. In-Situ Polymerized Wood Polymer Composite: effect of additives and nanoclay on the thermal, mechanical properties. *Material Research*, 16(4): 954-963.
- [27] Shang, J., Yan S. and Wang, Q., 2013. Degradation mechanism and chemical component changes in *Betulaplatyphylla* wood by wood-rot fungi, *BioResources*, 8(4):6066-6077.
- [28] Ratajczak, I., Rzepecka, E., Woźniak, M., Szentner, K. and Mazela, B., 2015. The effect of alkyd resin on the stability of binding (3-aminopropyl) triethoxysilane with cellulose and wood. *Drewno: prace naukowe, doniesienia, komunikaty*, 58(195):91-99.
- [29] Wozniak, M., Ratajczak, I., Szentner, K., Kwasniewska, P. and Mazela, B., 2015. Propolis and organosilanes in wood protection. Part I: FTIR analysis and biological tests. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology*, 91:218-224.

Comparing the effect of modification with different silane compounds on the chemical structure and physical properties of poplar wood

Abstract

This research was conducted to compare the effect of tetraethoxy silane and triethoxy vinyl silane on chemical structure and physical properties of poplar wood. Test samples were divided into control, modified with silane compounds, vinyl silane / benzoyl peroxide initiator, and combined of silane/ benzoyl peroxide. Modifier resulted in change of chemical structure, increase of density and bulk of wood samples. Weight gain of triethoxy vinyl silane modified samples was higher than tetraethoxy silane modified ones, which was more significant in presence of initiator. The initiator significantly reduced water absorption and dimensional changes in modification with silane. At the end of soaking-drying test, weight loss and bulking coefficient of tetraethoxy silane modification was higher than triethoxy vinyl silane. The lowest loss of weight and bulk were calculated for triethoxy vinyl silane /benzoyl peroxide and combined modified samples. In the first cycle, water absorption of the triethoxy vinyl silane modified samples was more than tetraoxysilane, and from second cycle, this trend was reverse. Initiator with polymerization of triethoxy vinyl silane decreased water absorption and volume swelling, more significantly.

Keywords: wood modification, tetraethoxy silane, triethoxy vinyl silane, physical properties, chemical structure.

Z. Abbasi¹
M. Ghorbani^{2*}
R. Abedini³
S. M. Amininasab⁴

¹ M.Sc. student, Department of wood and paper sciences and technology, Sari agricultural sciences and natural resources university, Sari, Iran

² Associate Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Sari agricultural sciences and natural resources university, Sari, Iran

³ Assistance Prof., Department of wood and paper sciences and technology, Sari agricultural sciences and natural resources university, Sari, Iran

⁴ Assistance Prof., Department of chemistry, Kurdistan University, Sanandaj, Iran

Corresponding author:
ghorbani_mary@yahoo.com

Received: 2018/12/10
Accepted: 2019/01/26