

اثر شرایط مختلف اصلاح بر کارایی اپوکسیددار کردن چوب صنوبر و خواص فیزیکی فرآورده

چکیده

اصلاح چوب با ترکیبات اپوکسید مانند گلیسیدیل متاکریلات می‌تواند با کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل و حجیم‌کنندگی دیواره سلولی، به کاهش جذب رطوبت و تغییرات ابعاد چوب بیانجامد. این احتمال وجود دارد که تغییر شرایط واکنش اصلاح، با بهبود جانشینی گروه‌های هیدروکسیل دیواره‌های سلولی چوب، اثر مطلوب‌تری بر خواص فیزیکی چوب داشته‌باشد. برای تعیین شرایط بهینه اصلاح با ترکیب گلیسیدیل متاکریلات، نمونه‌ها در سطوح مختلف غلظت (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد)، دما (۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان (۸، ۱۶ و ۲۴ ساعت) اصلاح شدند. بر اساس تجزیه و تحلیل طیف‌ها، کاهش شدت گروه‌های هیدروکسیل و افزایش شدت گروه‌های کربونیل نشان‌دهنده اصلاح دیواره سلولی با ترکیب اپوکسید می‌باشد. حجیم‌شدگی و آب‌گریز شدن دیواره طی اصلاح با ترکیب اپوکسی، به کاهش تخلخل و جذب آب آزاد منتهی شد. بر اساس نتایج آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک‌کردن، افزایش غلظت گلیسیدیل متاکریلات به واکنش تعداد بیشتری گروه اپوکسی با گروه هیدروکسیل و دمای بالاتر و زمان طولانی‌تر نیز به افزایش واکنش-پذیری گروه‌های اپوکسی با دیواره سلولی چوب منتهی شد. دمای بالاتر واکنش با تشکیل ساختار پایدارتر در برابر هیدرولیز، به حفظ بیشتر افزایش وزن ناشی از اصلاح منتهی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، واکنش‌دهی دیواره سلولی و پلیمر شدن گلیسیدیل متاکریلات در حفرات چوب را تأیید می‌نماید. در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت که غلظت ۲۰ درصد، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۶ ساعت به‌عنوان شرایط بهینه اصلاح با گلیسیدیل متاکریلات تعیین شد.

واژگان کلیدی: گلیسیدیل متاکریلات، اپوکسید، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل-فوری، خواص فیزیکی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی.

زهرا اصغری آقمشهدی^۱

مریم قربانی^{۲*}

سید مجتبی امینی نسب^۳

رئوفه عابدینی^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، ایران

^۳ استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

^۴ استادیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

ghorbani_mary@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۰۲

مقدمه

چوب، به‌عنوان یک بسیار زیستی تجدیدپذیر، علی‌رغم مزایایی مانند ظاهر زیبا، تنوع وسیع از نظر بافت، رنگ و چگالی و خواص مهندسی مطلوب، از معایبی مانند آب-دوستی، تخریب زیستی و تغییر در خصوصیات فیزیکی و مکانیکی متأثر از عوامل محیطی نیز برخوردار است که

کاربرد آن را محدود می‌نماید [۱]. این معایب ذاتی چوب را می‌توان با راهکارهای مناسب مانند اصلاح‌های گرمایی [۲-۴]، مکانیکی [۵] و شیمیایی [۶-۱۰] به حداقل رساند. اصلاح شیمیایی، به‌عنوان یک رویکرد نویدبخش، شامل تشکیل پیوند بین معرف و گروه‌های هیدروکسیل بسپارهای تشکیل‌دهنده چوب می‌باشد که به حفاظت پایدار چوب منتهی می‌گردد [۱۱]. مکانیسم حفاظت در

هیدروکسیل چوب واکنش می‌دهد و با توانایی برقراری پیوند بین گروه اپوکسی و گروه هیدروکسیل چوب، همچنین ایجاد پیش‌واکسیدگی، موجب کاهش نهم‌پذیری و افزایش ثبات ابعاد چوب می‌شود [۷ و ۱۷]. این واکنش ساختار جدیدی را در دیواره سلولی ایجاد می‌کند که بر خصوصیات کاربردی چوب مؤثر است. تاکنون تحقیقی برای تعیین شرایط بهینه اصلاح چوب با ترکیب اپوکسیدی گلیسیدیل‌متاکریلات انجام نشده است. این احتمال وجود دارد که تغییر غلظت ماده شیمیایی، دما و زمان اصلاح بر خواص کاربردی فرآورده حاصل تأثیر بگذارد. تحقیق حاضر باهدف تعیین شرایط بهینه اصلاح با گلیسیدیل‌متاکریلات و تأثیر آن بر برخی خواص چوب صنوبر انجام گردید.

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. سطوح مختلف اصلاح در این تحقیق شامل متغیرهای دما، زمان و غلظت گلیسیدیل‌متاکریلات، بر اساس جدول ۱ آماده شدند. نمونه‌های تهیه‌شده با پنج تکرار برای هر سطح، ۲۴ ساعت تحت دمای 103°C درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند. وزن و ابعاد خشک آن‌ها به ترتیب توسط ترازوی دیجیتال با دقت 0.01 گرم و کولیس با دقت 0.1 میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

اصلاح شیمیایی را می‌توان به تغییر بسپارهای ساختاری، حجم‌شدگی دیواره سلولی و کاهش جذب رطوبت نسبت داد [۱، ۱۲ و ۱۳]. تحقیقات متعددی روی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و مورفولوژیکی چوب اصلاح شیمیایی شده انجام شده است [۱۴ و ۱۵]. معرف‌های شیمیایی مختلفی از جمله انیدریدها (انیدریدهای استیک، مالئیک، پروپیونیک، بوتیریک و متاکریلیک)، ایزوسیانات‌ها (ایزوسیانات n-بوتیل و ۱ و ۶ دی‌ایزوسیانات هگزان)، سیلان‌ها (تری‌متوکسی‌سیلان، تترا‌اتوکسی‌سیلان و تری-اتوکسی وینیل‌سیلان) و اپوکسیدها (گلیسیدیل‌متاکریلات، آلایل‌گلیسیدیل‌اتر و غیره) به‌عنوان اصلاح‌کننده شیمیایی بررسی شده‌اند. بررسی اثر اصلاح با انیدریدمالئیک بر خواص فیزیکی چوب صنوبر نشان داد که اعمال اصلاح، با ورود ماده اصلاح‌کننده به دیواره سلولی، علی‌رغم حفظ ساختار متخلخل، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های اصلاح‌شده گردید [۱۶]. ترکیبات سیلانی نیز با هیدرولیز به گروه‌های سیلانول می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای دیواره سلولی واکنش دهند. بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل در واکنش با ترکیبات سیلانی، موجب حجم‌شدگی دیواره سلولی و بهبود خواص فیزیکی چوب گردید [۶]. از بین ترکیبات مذکور، گلیسیدیل‌متاکریلات به‌عنوان یک اصلاح‌کننده اپوکسیدی، به دلیل ایجاد اصلاح گسترده در ساختار شیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۶]. در ترکیب دو عاملی گلیسیدیل‌متاکریلات با وزن مولکولی کم، پیوند دوگانه و گروه اپوکسی وجود دارد. این ترکیب با قابلیت نفوذ در دیواره، از گروه انتهایی اپوکسی با گروه

جدول ۱- کد معرف سطوح اصلاح بهینه با گلیسیدیل‌متاکریلات

کد اصلاح	نام کامل اصلاح
Control	شاهد
GMA ₁₀ / 90°C/ 8h	گلیسیدیل‌متاکریلات ۱۰ درصد (۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ ساعت)
GMA ₂₀ / 90°C/ 8h	گلیسیدیل‌متاکریلات ۲۰ درصد (۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ ساعت)
GMA ₃₀ / 90°C/ 8h	گلیسیدیل‌متاکریلات ۳۰ درصد (۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ ساعت)
GMA _C / 120°C/ 8h	گلیسیدیل‌متاکریلات سطح بهینه غلظت (۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ ساعت)
GMA _C / 150°C/ 8h	گلیسیدیل‌متاکریلات سطح بهینه غلظت (۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ ساعت)
GMA _{C,T} / 16h	گلیسیدیل‌متاکریلات سطح بهینه غلظت و دما (۱۶ ساعت)
GMA _{C,T} / 24h	گلیسیدیل‌متاکریلات سطح بهینه غلظت و دما (۲۴ ساعت)

C: غلظت

C و T: غلظت و دما

اصلاح نمونه‌ها

WPG = افزایش وزن (%)، W_{wpc} = وزن خشک نهایی

(g) و W_c = وزن خشک نمونه قبل از اشباع (g)

$$B = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad (3)$$

B = ضریب حجم‌کنندگی (%)، a_1 = حجم خشک

نهایی (cm^3) و a_0 = حجم خشک اولیه (cm^3)

$$OH, \text{ groups substituted} = \left\{ \frac{(W_m - W_u) / W_u}{(MW) * 1000} \right\} \quad (4)$$

OH, groups substituted = جایگزینی گروه‌های

هیدروکسیل (g/mol)، W_m = وزن خشک نهایی (g)، W_u =

وزن خشک اولیه (g) و MW = جرم مولکولی گلیسیدیل-متاکریلات (mol/g)

آزمون غوطه‌وری-خشک کردن

پس از محاسبه وزن و حجم خشک، به منظور تعیین سطح بهینه تیمار، نمونه‌ها در چهار دوره متوالی غوطه‌وری-خشک کردن (۲۴ ساعت در آب-۲۴ ساعت در آون تحت دمای $103 \pm 2^\circ C$) قرار گرفتند. در هر دوره، وزن و ابعاد اندازه‌گیری شد. در نهایت روند تغییرات جذب آب و واکنش‌دهی حجمی گزارش گردید.

آزمون طیف‌سنجی برای ارزیابی ساختار

شیمیایی (FTIR)

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های شاهد و تیمار شده با گلیسیدیل‌متاکریلات در سطح بهینه غلظت، دما و زمان، از آرد با اندازه ذرات ۱۰۰ مش استفاده شد. قبل از تهیه طیف، آرد نمونه‌ها درون آون تحت دمای $103 \pm 2^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس قرص‌های کوچکی از آرد خشک چوب و برمید پتاسیم تهیه گردید. در نهایت قرص‌های تهیه شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی Bruker ساخت کشور آلمان، واقع در دانشگاه کردستان، بررسی شد و نتایج در عدد موج $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

نمونه‌ها با محلول گلیسیدیل‌متاکریلات/ استون با غلظت (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) به روش خلا-فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ ۰/۷ بار قرار گرفتند. در ادامه پس از افزودن محلول، به مدت یک ساعت فشار ۱۰ بار اعمال گردید. جهت انجام واکنش، نمونه‌ها از سیلندر خارج و پس از توزین در فویل آلومینیومی پیچیده شدند و داخل آون به مدت ۸ ساعت تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. نمونه‌ها جهت خروج گلیسیدیل‌متاکریلات واکنش نداده به مدت ۱۲ ساعت در استون غوطه‌ور شدند. سپس، بدون پوشش آلومینیومی مجدداً تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. متعاقباً، نمونه‌ها از آون خارج، جهت تعیین افزایش وزن و جانمایی گروه‌های هیدروکسیل، توزین و برای تعیین ضریب حجم‌کنندگی اندازه‌گیری ابعاد شدند. در مرحله بعد، پس از انتخاب غلظت بهینه، نمونه‌ها با غلظت بهینه اشباع شده و به صورت پیچیده در فویل آلومینیومی، تحت سطوح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت قرار گرفتند. سپس در استون غوطه‌ور و متعاقباً بدون پوشش آلومینیومی تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند و مجدداً توزین و اندازه‌گیری ابعاد گردیدند. در مرحله آخر، نمونه‌های اشباع شده با غلظت بهینه به صورت پیچیده در فویل تحت دمای بهینه در سطوح زمانی ۱۶ و ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پس از غوطه‌وری در استون، بدون پوشش آلومینیومی تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. متعاقباً نمونه‌ها از آون خارج، توزین و اندازه‌گیری ابعاد شدند. مقادیر جذب، افزایش وزن، ضریب حجم‌کنندگی و جانمایی گروه هیدروکسیل بر اساس روابط زیر محاسبه شد:

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

Uptake = جذب (kg/m^3)، M_t = وزن تر نمونه بعد از

اشباع (kg)، M_c = وزن خشک نمونه قبل از اشباع (kg) و

V = حجم خشک اولیه (m^3)

$$WPG = \frac{W_{wpc} - W_c}{W_c} \times 100 \quad (2)$$

نمونه‌های اصلاح‌شده نیز نسبت به شاهد روند صعودی را نشان داد. بر اساس نتایج، افزایش غلظت و افزایش دما تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به افزایش معنی‌دار دانسیته منتهی شد. افزایش زمان اصلاح از ۱۶ به ۲۴ ساعت اثری بر دانسیته نمونه‌ها نشان نداد.

با افزایش دما، واکنش‌پذیری گروه‌های اپوکسی با دیواره سلولی چوب و تشکیل پیوندهای اتری بهبود می‌یابد. گرمادهی تحت دمای بالاتر در مقدار جذب یکسان اصلاح‌کننده (شرایط اشباع ثابت، به جذب یکسان منتهی شد و گرمادهی متعاقب اشباع انجام شد)، علیرغم بهبود افزایش وزن (در بخش بعدی گزارش شده‌است)، به دلیل حجیم‌شدگی بیشتر، افزایش معنی‌داری در دانسیته ایجاد نکرد.

ریزنگار میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

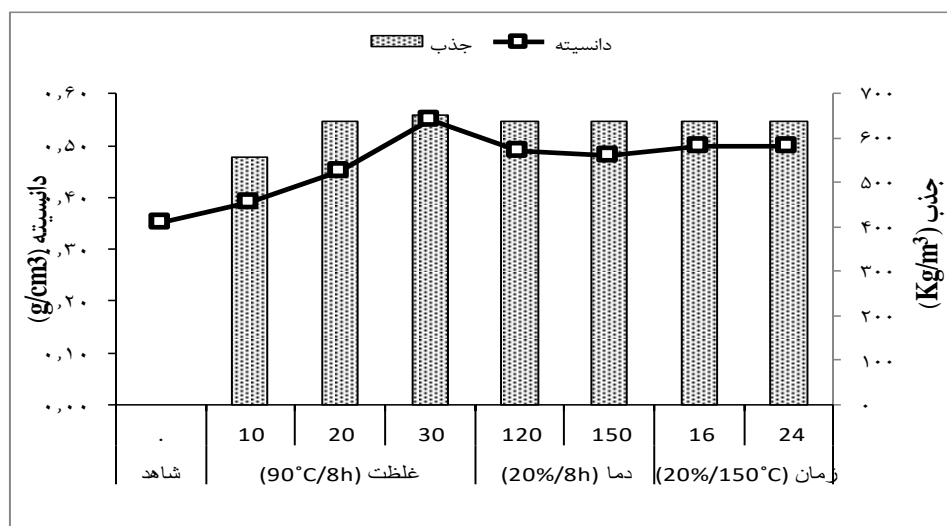
(FE-SEM)

به‌منظور تحلیل بهتر نتایج به‌دست‌آمده و مطالعه ریخت‌شناسی ساختار چوب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه گردید. نمونه‌ها با طلا پوشش داده شدند و تصویر آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی TESCAN- MIRA3 ساخت کشور چک، مستقر در دانشگاه کردستان، تهیه شد.

نتایج و بحث

جذب و دانسیته

شکل ۲ میزان جذب و دانسیته سطوح مختلف اصلاح با گلیسیدیل‌متاکریلات را نشان می‌دهد. افزایش غلظت به افزایش جذب اصلاح‌کننده انجامید، ولیکن اختلاف بین سطح غلظت ۲۰ و ۳۰ درصد معنی‌دار نبود. دانسیته



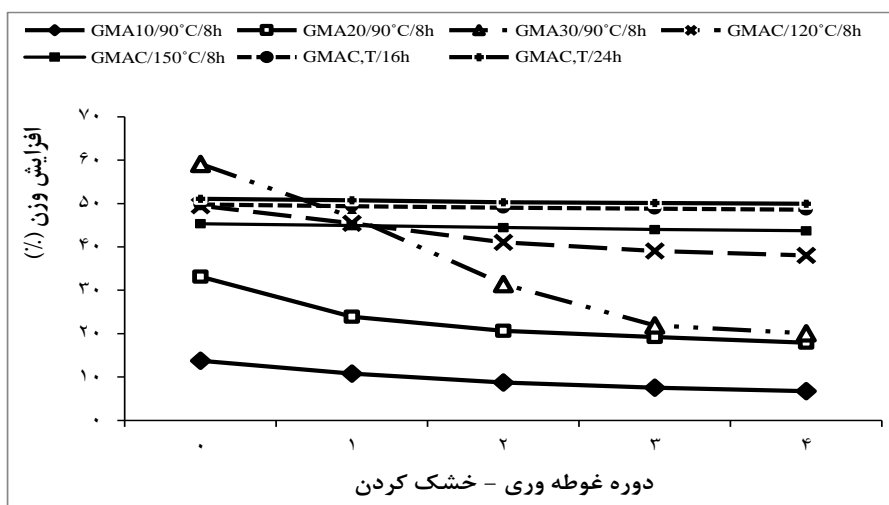
شکل ۲- اثر اصلاح با گلیسیدیل‌متاکریلات بر جذب و دانسیته نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده

غوطه‌وری-خشک کردن، غلظت ۲۰ درصد بیشترین مقدار افزایش وزن، بدون اختلاف معنی‌دار با سطح غلظت ۳۰ درصد را نشان داد. افزایش دما و زمان اصلاح نیز به افزایش وزن معنی‌دار در خاتمه آزمون دوره‌ای انجامید، ولیکن افزایش زمان به ۲۴ ساعت بهبود معنی‌داری در این ویژگی نشان نداد.

نتایج آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن

افزایش وزن

تغییرات افزایش وزن سطوح مختلف اصلاح با گلیسیدیل‌متاکریلات در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن در شکل ۳ نشان داده شده است. بین افزایش وزن اولیه کلیه سطوح غلظت اصلاح‌کننده اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده شد، ولیکن در خاتمه چهار دوره



شکل ۳- اثر دوره غوطه‌وری - خشک کردن برافزایش وزن در سطوح مختلف اصلاح

با گلیسیدیل متاکریلات تحت غلظت ۲۰ درصد/دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد/زمان ۱۶ ساعت اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده ایجاد اصلاحی پایدارتر می‌باشد. دما از عوامل مؤثر در برقراری پیوندهای پایدار می‌باشد. با افزایش زمان گرمادهی در آن، میزان افزایش وزن و سایر خواص فیزیکی نمونه‌های مورد آزمایش، بهبود یافتند. افزایش مدت زمان گرمادهی، موجب برقراری پیوندهای پایدارتر و همچنین واکنش گلیسیدیل واکنش نداده گردید.

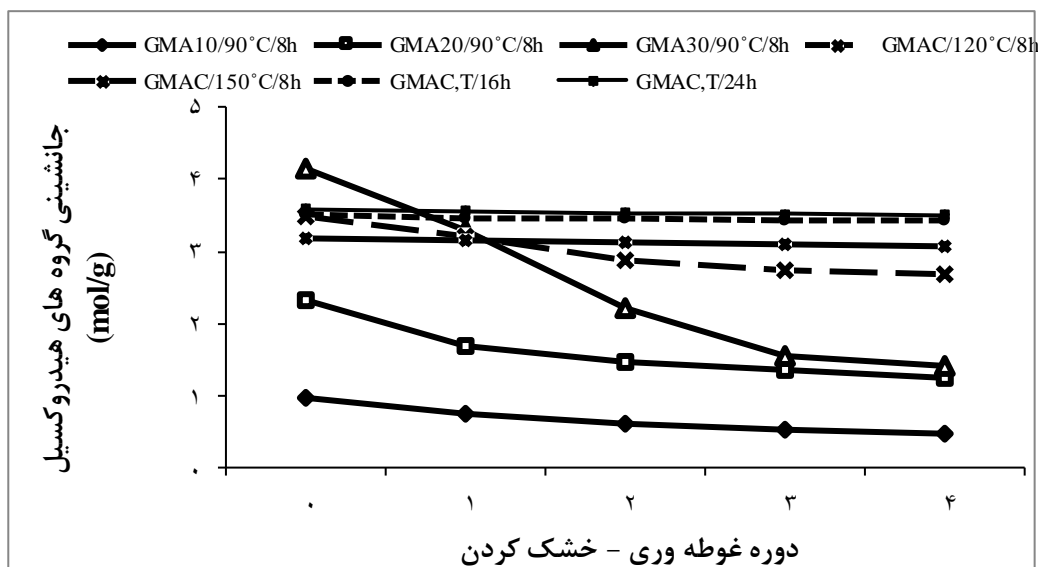
جانشینی گروه‌های هیدروکسیل

انتظار می‌رود گلیسیدیل متاکریلات قادر به واکنش با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی و در نتیجه تغییر ساختار آن باشد. طبق رابطه ۴، تعداد جانشینی گروه‌های هیدروکسیل با تقسیم افزایش وزن ناشی از اصلاح بر وزن مولکولی گروه عاملی پیوند شده تعیین می‌شود [۱۶]. بر اساس نتایج (شکل ۴)، افزایش غلظت به افزایش معنی‌دار اولیه جانشینی گروه‌های هیدروکسیل انجامید، ولیکن افزایش دما به کاهش جانشینی گروه‌های هیدروکسیل منتهی شد. در خاتمه آزمون غوطه‌وری، اختلاف بین غلظت‌های ۲۰ و ۳۰ درصد معنی‌دار نبود. افزایش زمان واکنش از ۸ به ۱۶ ساعت، بهبود معنی‌دار جانشینی گروه‌های هیدروکسیل را نشان داد، ولیکن، زمان ۲۴ ساعت اختلاف معنی‌داری در جانشینی گروه‌های هیدروکسیل نشان نداد. بیشترین و کمترین تعداد جانشینی گروه‌های هیدروکسیل پس از چهار دوره، به

طی دوره‌های متوالی غوطه‌وری-خشک کردن، دیواره سلولی کاملاً واکنش داده شده و فرصت کافی برای خروج ترکیبات واکنش نداده فراهم می‌شود. پس از آزمون دوره-ای غوطه‌وری-خشک کردن، کاهش وزن نمونه‌های اصلاح-شده با گلیسیدیل متاکریلات با افزایش غلظت، افزایش-یافت. افزایش غلظت به سطح ۳۰ درصد موجب بهبود معنی‌دار صفات اندازه‌گیری شده نگردید. این امر را می‌توان به تمایل به هیدرولیز ترکیب گلیسیدیل متاکریلات باقی‌مانده در حفرات که با دیواره سلولی واکنش نداده‌اند و خروج این ترکیب نسبت داد که به تنزل بیشتر وزن طی فرآیند غوطه‌وری-خشک کردن انجامید. در پایان دوره غوطه‌وری-خشک کردن، افزایش وزن باقی‌مانده در سطح ۳۰ درصد، در مقایسه با ۱۰ و ۲۰ درصد بیشتر بود، ولیکن با سطح ۲۰ درصد اختلاف معنی‌داری نشان نداد. افت وزن در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن به کاهش جانشینی هیدروکسیل و حجیم‌شدگی نیز منتهی شد که بین سطوح غلظت ۲۰ و ۳۰ درصد اختلاف معنی‌داری مشاهده نگردید. نمونه‌های اصلاح‌شده با غلظت ۳۰ درصد/دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد/زمان ۸ ساعت، بیشترین کاهش وزن را طی آزمون دوره‌ای نشان دادند که دلیل آن را می‌توان به هیدرولیز گلیسیدیل متاکریلات از دیواره سلولی و خروج ماده شیمیایی واکنش نیافته از تخلخل نسبت داد (نتایج کاهش جانشینی گروه هیدروکسیل و ضریب حجیم‌کنندگی طی آزمون دوره‌ای مؤید این مطلب می‌باشند). کمترین کاهش وزن برای چوب‌های اصلاح‌شده

طولانی‌تر (۱۶ ساعت)، منجر به بهبود حفظ جانشینی گروه‌های هیدروکسیل به دلیل ساختار پایدارتر ماده - اصلاح شده می‌باشد.

ترتیب برای اصلاح ۲۴/۱۵۰/۲۰ ساعت/درجه سانتی‌گراد و ۹۰/۱۰/۱۰ درجه سانتی‌گراد/۸ ساعت تعیین شد. افزایش دمای واکنش (تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) برای مدت‌زمان



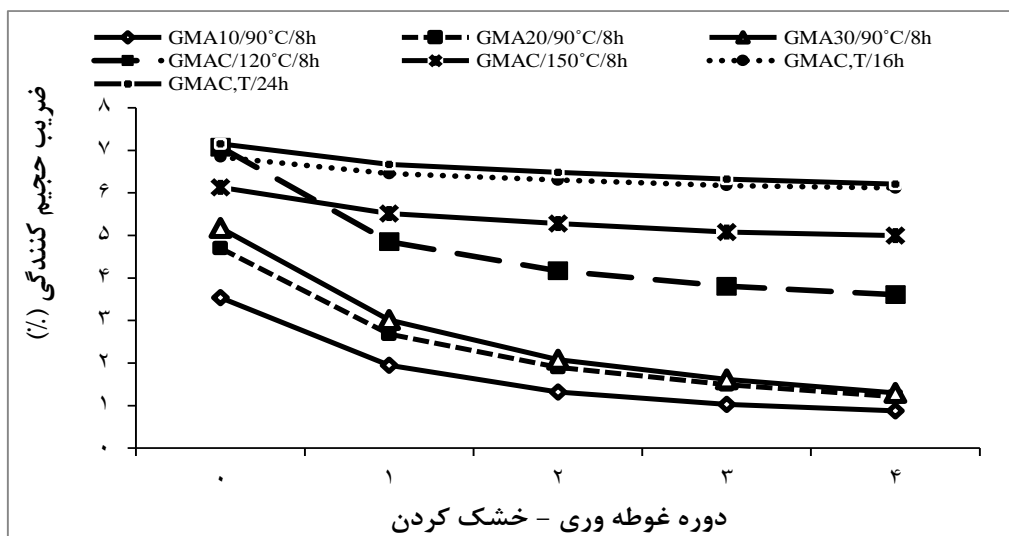
شکل ۴- اثر دوره غوطه‌وری - خشک کردن بر جانشینی گروه‌های هیدروکسیل در سطوح مختلف اصلاح

افزایش معنی‌دار حجیم‌شدگی اولیه منتهی شد، ولیکن در خاتمه آزمون دوره‌ای، علی‌رغم افزایش این ضریب توأم با غلظت، اختلاف معنی‌دار نبود. افزایش دما نیز تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، بهبود اولیه معنی‌دار ضریب حجیم‌کنندگی را نشان داد، ولیکن افزایش دما به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به کاهش معنی‌دار این ضریب در وضعیت اولیه انجامید. در خاتمه بازه غوطه‌وری، با افزایش دما، افزایش معنی‌دار ضریب حجیم‌کنندگی مشاهده شد. افزایش زمان نیز، افزایش معنی‌دار این ضریب را نشان داد، ولیکن اختلاف بین سطوح زمانی ۱۶ و ۲۴ ساعت معنی‌دار نبود (شکل ۵). این نتایج نشان می‌دهد که مقدار گلیسیدیل-متاکریلات قرار گرفته در دیواره سلولی به غلظت بستگی دارد، درحالی‌که نحوه برقراری پیوند با اجزای چوب به دما بستگی دارد [۱۷].

افزایش جانشینی گروه‌های هیدروکسیل در دسترس توسط گروه‌های اپوکسی، موجب افزایش بخش غیرآبدوست چوب می‌گردد. افزایش دما در واکنش اصلاح چوب با گلیسیدیل‌متاکریلات، با کاهش گروه‌های هیدروکسیل و افزایش پلیمره شدن در فضای خالی، به اصلاح کارآمدتر منتهی خواهد شد. افزایش دما از ۹۰ به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش واکنش گروه‌های هیدروکسیل با گلیسیدیل‌متاکریلات و پلیمره شدن بخشی از آن، منجر به افزایش آب‌گریزی و پایداری ابعاد شد.

ضریب حجیم‌کنندگی

نتایج اندازه‌گیری ضریب حجیم‌کنندگی سطوح مختلف اصلاح با گلیسیدیل‌متاکریلات در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن نشان داد که افزایش غلظت به

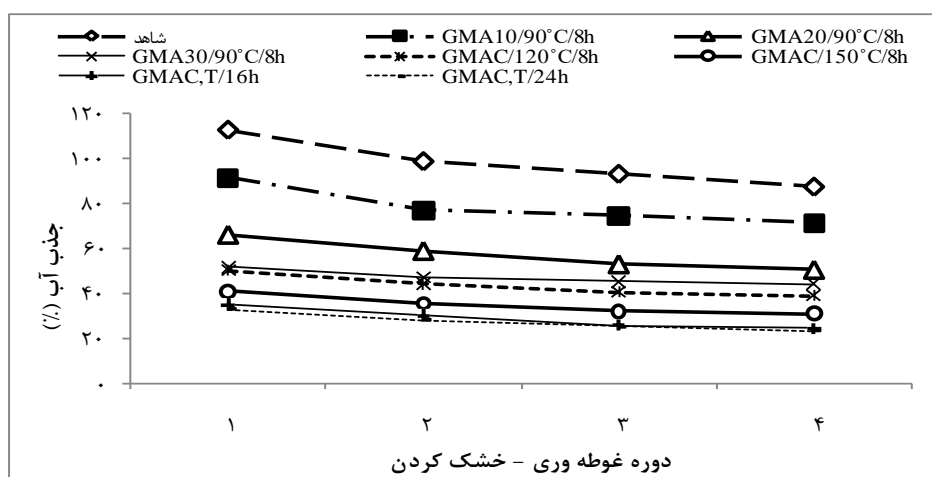


شکل ۵- اثر دوره غوطه‌وری - خشک کردن بر ضریب حجم‌کنندگی در سطوح مختلف اصلاح

جذب آب نمونه‌های اصلاح شده ایجاد نکرد. در خاتمه آزمون دوره‌ای، کمترین جذب آب در سطح اصلاح ۱۵۰٪/۲۰ درجه سانتی‌گراد/۱۶ ساعت اندازه‌گیری شد. کاهش آب‌دوستی سطح اصلاح شده با گلیسیدیل-متاکریلات در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، می‌تواند به استری شدن چوب، همراه با اصلاح گرمایی آن نسبت داده شود. طیف حاصل از چوب اصلاح شده مؤید استری شدن آن می‌باشد.

جذب آب و پایداری ابعاد

بر اساس نتایج آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن، اصلاح با گلیسیدیل متاکریلات به کاهش معنی‌دار جذب آب در مقایسه با شاهد انجامید (شکل ۶). افزایش غلظت کاهش معنی‌دار جذب آب در مرحله اول را نشان داد، ولیکن در خاتمه مرحله چهارم، اختلاف بین سطوح غلظت ۲۰ و ۳۰ درصد معنی‌دار نبود. با افزایش دما نیز کاهش معنی جذب آب در دوره‌های غوطه‌وری-خشک کردن مشاهده شد. افزایش زمان واکنش تغییر معنی‌داری در



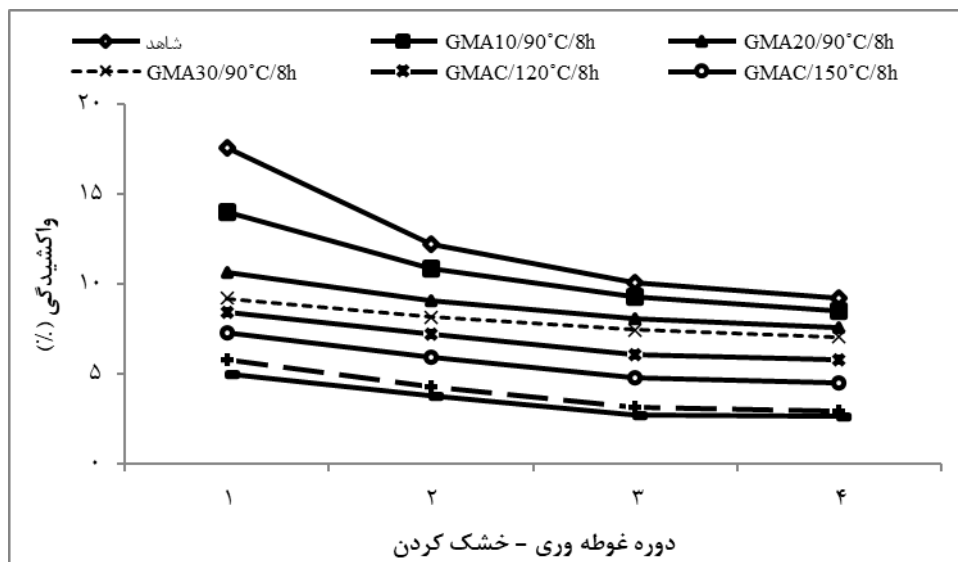
شکل ۶- اثر دوره غوطه‌وری - خشک کردن بر جذب آب در سطوح مختلف اصلاح

۲۰ و ۳۰ درصد معنی‌دار نبود. در خاتمه چهارمین دوره، کمترین واکنشیدگی حجمی در سطح دمایی ۱۵۰ درجه

افزایش غلظت به کاهش واکنشیدگی حجمی فرآورده اصلاح شده منتهی شد، ولیکن اختلاف بین سطوح غلظت

دانسیته دارد. اعمال اصلاح با افزایش دانسیته موجب بهبود ثبات ابعاد چوب شد. پایداری ابعاد به کاهش آبدوستی یا حجیم‌شدگی ناشی از ورود معرف نیز نسبت داده می‌شود [۱۷].

سانتی‌گراد، با اختلاف معنی‌دار با سایر سطوح دمایی اندازه‌گیری شد. افزایش زمان واکنش تا ۱۶ ساعت نیز به کاهش معنی‌دار واکنش‌دهی حجمی انجامید ولیکن بین این سطح و زمان ۲۴ ساعت اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. بهبود برخی خواص فیزیکی نسبت مستقیم با افزایش



شکل ۷- اثر دوره غوطه‌وری - خشک کردن بر واکنش‌دهی حجمی در سطوح مختلف اصلاح

تصاویر میکروسکوپ الکترونی). با کاهش رطوبت دیواره سلولی، واکنش‌دهی مهار می‌شود. با افزایش زمان نیز واکنش‌پذیری گروه‌های اپوکسی با دیواره چوب، تشکیل پیوند اتری، فرآیند پلیمره شدن و تعداد واحدهای تکرارشونده افزایش می‌یابد، ولیکن زمان ۲۴ ساعت در مقایسه با ۱۶ ساعت به بهبود معنی‌دار صفات منجر نگردد.

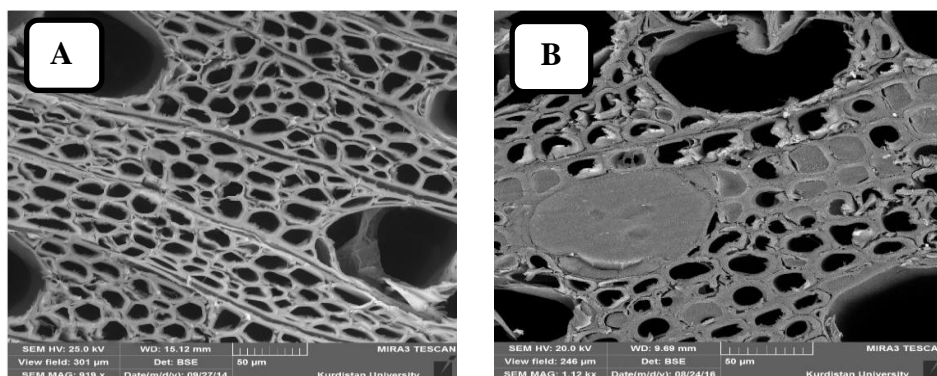
ریخت‌شناسی ساختار چوب

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده در شکل ۸ نشان داده شده است. در شکل (A-۸) منافذ و حفرات ساختار چوب شاهد به صورت تخلخل‌هایی با اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شود. در سطح اصلاح‌شده با ترکیب گلیسیدیل‌متاکریلات (شکل A-B) دیواره ضخیم شده و علاوه بر پر شدن دیواره توسط این ترکیب، فرآیند پلیمره شدن در فضای خالی حفره انجام شده است که به پر شدن حفرات منتهی می‌گردد. مونومر دو عاملی گلیسیدیل‌متاکریلات از گروه انتهایی

بر اساس نتایج حاصل از مقایسه سطوح مختلف غلظت، دما و زمان، اصلاح با گلیسیدیل‌متاکریلات در غلظت ۲۰ درصد تحت دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت گرمادهی ۱۶ ساعت به عنوان شرایط بهینه اصلاح با ترکیب اپوکسید معرفی شد. در ترکیب دو عاملی گلیسیدیل‌متاکریلات با وزن مولکولی کم، پیوند دوگانه و گروه اپوکسی وجود دارد. این ترکیب با قابلیت نفوذ در دیواره، از گروه انتهایی اپوکسی با گروه هیدروکسیل چوب واکنش می‌دهد و با توانایی برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه اپوکسی و گروه هیدروکسیل چوب، موجب کاهش نم‌پذیری و افزایش ثبات ابعاد چوب می‌شود [۷]. اصلاح شیمیایی با حجیم‌کنندگی دیواره سلولی، کاهش اندازه منافذ و افت جذب آب، پایداری ابعاد حین غوطه‌وری در آب را افزایش می‌دهد [۱۱] در دمای بالا، پایداری ابعاد ممکن است از طریق مکانیسم‌های دیگری (مانند برقراری اتصالات عرضی) نیز رخ دهد [۱۶]. ترکیب گلیسیدیل-متاکریلات، علاوه بر اصلاح دیواره سلولی و تشکیل اتصال عرضی، به عنوان پلیمر در تخلخل باقی می‌ماند (بر اساس

دیواره می‌گردد [۷ و ۱۷]. ترکیب اپوکسی علاوه بر ورود به دیواره سلولی و ضخیم شدن آن، در حفرات نیز پلیمر شده‌اند.

اپوکسی با گروه‌های هیدروکسیل چوب واکنش می‌دهد و با توانایی برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیلی چوب، موجب افزایش ضخامت

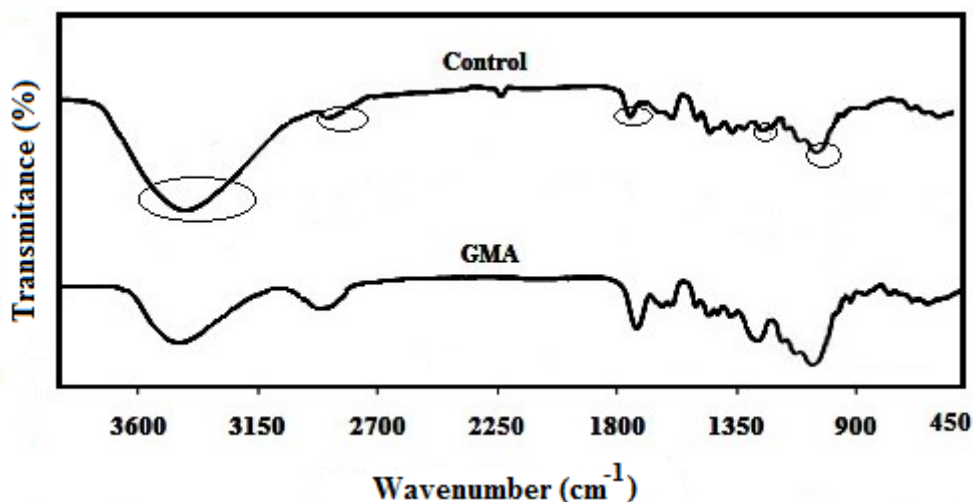


شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی سطح شاهد (A) و سطح بهینه اصلاح با گلیسیدیل متاکریلات (۲۰٪/۱۵۰ درجه سانتی-گراد/۱۶ ساعت) (B)

کربونیل می‌باشند که به افزایش شدت پیک گروه کربونیل در سطح اصلاح شده منتهی شد. پیک ناحیه 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی آلیفاتیک پیوند (C-H) می‌باشد که در نمونه‌های حاوی گلیسیدیل متاکریلات، شدت آن، افزایش داشت. پیک 1050 cm^{-1} مربوط به پیوند (C-O) اتری و الکلی است. همچنین پیک 1250 cm^{-1} مربوط به پیوند (C-O) یگانه استری است. شدت پیک ناحیه 1050 cm^{-1} و 1250 cm^{-1} در سطح اصلاح بیشتر است.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

شکل ۹ طیف زیرقرمز نمونه‌های شاهد و اصلاح شده را نشان می‌دهد. شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل 3450 cm^{-1} در نمونه‌های اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات کاهش یافت، زیرا در سطح گلیسیدیل متاکریلات تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل درگیر واکنش شده‌اند که این امر به واکنش پذیری بالای گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل-متاکریلات نسبت داده می‌شود. پیک 1730 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل است. گلیسیدیل متاکریلات حاوی گروه



شکل ۹- طیف زیر قرمز تبدیل فوریه سطح شاهد (Control) و سطح بهینه اصلاح با گلیسیدیل متاکریلات (۲۰٪/۱۵۰ درجه سانتی‌گراد/۱۶ ساعت) (GMA)

نتیجه‌گیری

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت اصلاح ساختار چوب با گلیسیدیل‌متاکریلات موجب بهبود خصوصیات فیزیکی گردید. افزایش غلظت گلیسیدیل-متاکریلات با واکنش تعداد بیشتری گروه اپوکسی با گروه هیدروکسیل و ایجاد حجیم‌شدگی به بهبود ثبات ابعاد انجامید. دمای بالاتر و زمان طولانی‌تر نیز موجب افزایش واکنش‌پذیری گروه‌های اپوکسی با دیواره سلولی چوب و تشکیل پیوندهای اتری بیشتر، همچنین افزایش تعداد واحدهای تکرارشونده و بهبود فرآیند پلیمره شدن می-

گردد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، حجیم‌شدگی دیواره سلولی متعاقب واکنش گروه‌های اپوکسی با چوب و پلیمر شدن گلیسیدیل‌متاکریلات در حفرات چوب را تأیید می‌نماید. در مقایسه سطوح دمایی بهینه مشاهده گردید که علی‌رغم افزایش وزن اولیه بالاتر در سطح دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، پس از چهار مرحله غوطه‌وری خشک-کردن، سطح دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با حفظ افزایش وزن باقیمانده بیشتر، کاهش محسوس‌تر جذب آب و تغییرات ابعاد را نشان داد.

منابع

- [1] Hill, C.A.S., 2006. Wood modification: chemical, thermal and other processes. Wiley Chichester in renewable resources. Wiley and Sons: Chichester, Sussex, UK, 239p.
- [2] Priadi, T. and Hiziroglu, S., 2013. Characterization of heat-treated wood species. *Materials & Design*, 49:575-582.
- [3] Salca, E.A. and Hiziroglu, S., 2014. Evaluation of hardness and surface quality of different wood species as function of heat treatment. *Materials & Design*, 62:416-423.
- [4] Rautkari, L., Kamke, F.A. and Hughes, M., 2014. Density profile relation to hardness of viscoelastic thermal compressed (VTC) wood composite. *Wood science and technology*, 45(4):693-705.
- [5] Abe, I., Fukuhara, T., Iwasaki, S., Yasuda, K., Nakagawa, K., Iwata, Y., Kominami, H. and Kera, Y., 2001. Development of a high-density carbonaceous adsorbent from compressed wood. *Carbon*, 39:1485-1490.
- [6] Donath, S., Militz, H. and Mai, C., 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*, 60 (1):40-46.
- [7] 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.
- [8] Islam, M.S., Hamdan, S., Hassan, A., Talib, Z.A and Sobuz, H., 2014. The chemical modification of tropical wood polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 48(7):783-789.
- [9] Steves, B., Pereira, H. 2008. Wood modification by heat treatment: A review. *Bioresources*, 4 (1): 370-404.
- [10] Li, J.Z., Furuno, T., Zhou, W.R., Ren, Q., Han, X.Z. and Zhao, J.P., 2009. Properties of acetylated wood prepared at low temperature in the presence of catalysts. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29:241-250.
- [11] 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.
- [12] Rowell, R.M., 2006. Chemical modification of wood: a short review. *Wood Material Science Engineering*, 1:29-33.

- [13] Mai, C., Militz, H., 2004. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds – a review. *Wood Science and Technology*, 37:453–461.
- [14] Ghorbani, M., Nikkhah Shahmirzadi, A. and Amininasab, S.M., 2017. Physical and morphological properties of combined treated wood polymer composites by maleic anhydride and methyl methacrylate. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37(6):443-450.
- [15] Ghorbani, M., Biparva, P. and Hosseinzadeh, S., 2018. 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.
- [16] Hill, C.A.S., Mastery Farahani, M.R. and Hale, M. D.C., 2004. The use of rgano alkoxysilane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung*, 58:316-325.
- [17] Jani, M., Rozman, H.D. and Rahim, S., 2007. Rubberwood-polymer Composites: The Effect of Chemical Impregnation on the Mechanical and Physical Properties. *Malaysian Polymer Journal*, 2(2):1-11.

The effect of different modification conditions on the efficiency of poplar wood epoxidation and the physical properties of the product

Abstract

Wood modification with epoxy compounds, such as glycidyl methacrylate, could result in less moisture absorption and dimensional changes due to reduction in the number of hydroxyl groups and cell wall bulking. It is likely that change in the conditions of modification reaction would have a favorable effect on the physical properties by increasing the hydroxyl group's substitution. To determine the optimal modification condition with glycidyl methacrylate, samples were modified at different concentrations (10, 20 and 30%), temperatures (90, 120 and 150°C) and times (8, 16 and 24 hours). Based on spectrum analysis, decrease of hydroxyl groups intensity and increase of carbonyl groups intensity confirmed cell wall modification with glycidyl methacrylate. Cell wall bulking and hydrophobing due to modification led to a reduction in porosity and free water adsorption. According to the results of soaking-drying cyclic test, increase of glycidyl methacrylate concentration led to the reaction with more number of hydroxyl groups, and higher temperature and longer duration of modification reaction also led to an increase in the reactivity of the epoxy groups with the wood cell wall. The higher temperature of reaction led to maintenance of weight gain due to modification, via formation of a more stable structure against hydrolysis. Scanning electron microscopic images confirmed cell wall swelling and polymerization of glycidyl methacrylate in wood cavities. In a general conclusion, it can be claimed that the concentration of 20%, the temperature of 150°C and the time of 16 hours are the optimal conditions for modification with glycidyl methacrylate.

Keywords: glycidyl methacrylate, epoxide, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), physical properties, Scanning microscopic images.

Z. Asghari Aghmashhadi¹
M. Ghorbani^{2*}
S.M. Amininasab³
R. Abedini⁴

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 Chemistry, Kurdistan University, Sanandaj, Iran

⁴ Assistance Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Corresponding author:
ghorbani_mary@yahoo.com

Received: 2020/05/09

Accepted: 2020/06/22