

بررسی خصوصیات فیزیکی و مقاومت به هوازدهی چوب اصلاح شده با رزین‌های بر پایه فرمالدئید حاوی نانو اکسید روی

چکیده

از آنجایی که استفاده از چوب در محیط‌های بیرونی سبب بروز مشکلاتی از قبیل تغییر ابعاد، هوازدهی و تخریب بیولوژیکی می‌شود، تصمیم گرفته شد تا در این پژوهش ساختار چوب صنوبر دلتوئیدس با استفاده از سه نوع رزین ملامین فرمالدئید (MF)، ملامین-اوره فرمالدئید (MUF) و اوره فرمالدئید (UF) به همراه (۰ و ۰/۵ درصد) نانو اکسید روی اصلاح گردد سپس خصوصیات فیزیکی و مقاومت به هوازدهی نمونه‌ها بعد از شش ماه هوازدهی طبیعی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که تیمار چوب با رزین‌های آمینی موجب کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعادی شده است. رزین ملامین فرمالدئید بهترین عملکرد را در ارتباط با این ویژگی‌ها داشت. همچنین حضور نانو اکسید روی در ساختار رزین‌ها موجب تقویت عملکرد آن‌ها در بهبود ثبات ابعادی نمونه‌ها شد. نتایج حاصل از رنگ‌سنجی و تصاویر استریو میکروسکوپی نشان داد که تیمار با رزین ملامین فرمالدئید باعث کاهش تغییرات رنگی و مرفولوژی سطح شده است. استفاده از نانو اکسید روی تأثیر مثبتی در این زمینه از خود نشان نداد.

واژگان کلیدی: چوب صنوبر، رزین‌های بر پایه فرمالدئید، نانو اکسید روی، هوازدهی طبیعی.

داود رسولی^{۱*}
منیره اسدیان^۲
علی رفیقی^۳
ابوالقاسم خزاعیان^۳

^۱ استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد رشته حفاظت و اصلاح چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۳ دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

[Rasouli@gau.ac.ir](mailto: Rasouli@gau.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۰۹

مقدمه

مختلفی از قبیل اصلاح حرارتی، شیمیایی یا استفاده از مونومر و پلیمرهای مختلف جهت اصلاح چوب پیشنهاد شده است [۲]. استفاده از رزین‌های ترموست یکی از این موارد می‌باشد. این رزین‌ها به‌طور گسترده در ساخت فرآورده‌های مرکب چوبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. رزین ملامین فرمالدئید از رزین‌های ترموست است که بیش از ۶۰ سال به شکل تجاری از آن استفاده می‌شود. این ماده یکی از سخت‌ترین مواد پلیمری ایزوتروپیک است که با توجه به خواص سودمند آن از قبیل سختی و مقاومت به سایش بالا و اشتعال‌پذیری کم، پتانسیل خوبی

چوب به‌عنوان ماده‌ای طبیعی، زیبا، مستحکم و ارزان‌قیمت کاربردهای فراوانی دارد. علی‌رغم تمامی مزیت‌ها، این ماده دارای جذب رطوبت و عدم ثبات ابعادی بوده و در اثر عوامل بیولوژیکی و هوازدهی تخریب می‌شود [۱]. چوب به دلیل ماهیت شیمیایی که دارد آب را جذب می‌کند و همین امر موجب تغییرات ابعادی در آن می‌شود. با کنترل رطوبت چوب در بسیاری از موارد می‌توان از تخریب ناشی از عوامل مخرب چوب جلوگیری کرد. تحقیقات صورت گرفته نشان داده که با اصلاح چوب می‌توان میزان جذب رطوبت آن را کاهش داد. روش‌های

نسبت به نمونه‌های چوبی از وضعیت مطلوبی برخوردار می‌باشد [۹]. چوب در محیط‌های بیرونی دچار هوازدهگی نیز می‌شود و این پدیده اثر نامطلوبی بر خواص کاربردی و ویژگی‌های ظاهری آن می‌گذارد، لذا بهبود مقاومت به هوازدهگی چوب برای محیط‌های بیرونی از اهمیت فراوانی برخوردار می‌باشد. اصلاح ساختار چوب و یا استفاده از پوشش مناسب حاوی جاذب‌های نوری می‌تواند باعث افزایش مقاومت به هوازدهگی چوب گردد [۱۰]. تحقیقات نشان داده که جاذب‌های فرابنفش معدنی برای کاربردهای طولانی‌مدت بیرونی، اثر حفاظتی بهتری در برابر هوازدهگی نسبت به جاذب‌های آلی دارند، زیرا این مواد دچار تجزیه و تخریب نمی‌شوند [۱۱]. از جمله این مواد می‌توان به نانو اکسید روی اشاره کرد این ماده با جذب طیف وسیعی از امواج فرابنفش نور خورشید، می‌تواند چوب‌های تیمار شده را در برابر حفاظتی محافظت نماید [۱۱، ۱۲]. با توجه به اهمیت بهبود ثبات ابعادی و مقاومت به هوازدهگی چوب، در این مطالعه، مقاومت به هوازدهگی و خصوصیات فیزیکی چوب صنوبر اصلاح‌شده با سه رزین ملامین فرمالدئید، اوره فرمالدئید و ملامین-اوره و همچنین تأثیر استفاده از نانو اکسید روی به‌عنوان جاذب نور فرابنفش بر ویژگی‌های مدنظر مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از نمونه‌های سالم چوب صنوبر دلتوئیدس (*Populus deltoides*) به‌دست‌آمده از ۴ گرده‌بینه نیم‌متری متعلق به ۴ درخت صنوبر استفاده شد. همچنین در این بررسی، پودر نانو اکسید روی از شرکت آلفا ایسر آمریکا (اندازه متوسط ۶۷ نانومتر)، رزین ملامین فرمالدئید از کارخانه راش‌بینه گرگان، رزین اوره فرمالدئید و رزین ملامین-اوره فرمالدئید (حاوی ۸ درصد ملامین) از صنایع شیمیایی فارس و کلرید آمونیوم از شرکت آروین شیمی تهیه گردید.

برای بهبود خواص چوب دارا می‌باشد [۳]. این رزین قابلیت بالایی در نفوذ به دیواره ثانویه الیاف چوبی را دارد و بدین ترتیب موجب بهبود خواص فیزیکی و درعین‌حال حفظ ظاهر طبیعی در چوب می‌گردد. از سوی دیگر، اشباع چوب با این رزین توانسته مقاومت به هوازدهگی آن‌ها را کاهش تغییرات رنگی و جلوگیری از ایجاد ترک، افزایش دهد [۴]. بررسی Ahmadi و همکاران (۲۰۱۹) نشان داد که اشباع چوب صنوبر با رزین ملامین فرمالدئید علاوه بر کاهش جذب آب موجب بهبود ثبات ابعادی و ویژگی‌های مکانیکی از جمله مقاومت خمشی، مدول الاستیسیته، فشار موزای الیاف و سختی می‌شود [۵]. رزین اوره فرمالدئید رقم قابل توجهی از رزین‌های سنتزی مورد استفاده در صنایع چوب را تشکیل می‌دهد. این رزین برای شرایط بیرونی کاربرد بسیار محدودی دارد، ولی به دلیل قیمت پایین، بی‌رنگ بودن، کاربرد آسان و گیرایی سریع، برای مصارف داخلی کاربرد گسترده‌ای دارد. رزین اوره فرمالدئید در دمای کمتری پلیمر می‌شود، سرعت زیاد پلیمریزاسیون آن موجب کاهش زمان پرس و افزایش راندمان خط تولید می‌گردد [۶]. Shi و همکاران (۲۰۰۷) اعلام کردند که اشباع چوب با رزین اوره فرمالدئید و نانو SiO_2 باعث کاهش جذب آب، بهبود ثبات ابعادی، سختی و مقاومت به آتش شده است [۷]. علی‌رغم مزیت‌های فراوان رزین اوره فرمالدئید، این رزین به‌راحتی دچار هیدرولیز می‌شود و همین امر موجب تضعیف این رزین و انتشار فرمالدئید آزاد می‌گردد. با اثبات سرطان‌زا بودن فرمالدئید، تلاش‌های فراوانی جهت کاهش انتشار این گاز صورت گرفته است. مطالعات نشان داده که حضور ملامین در ساختار چسب اوره فرمالدئید باعث بهبود مقاومت به رطوبت این رزین شده و در نتیجه موجب کاهش انتشار فرمالدئید می‌گردد. چنانچه میزان ملامین در ساختار رزین اوره فرمالدئید بیش از ۵ درصد باشد رزین ملامین-اوره فرمالدئید (MUF) و اگر میزان آن کمتر از ۵ درصد باشد رزین اوره فرمالدئید غنی‌شده با ملامین^۱ شکل می‌گیرد [۸]. مطالعات Cai و همکاران بر ویژگی‌های چوب‌های اشباع‌شده با رزین MUF به همراه سه نوع نانو رس نشان داد که محصول ایجاد شده از نظر جذب آب و ثبات ابعادی

¹ melamine-fortified UF resins

جدول ۱- خصوصیات رزین‌های مورد استفاده

ویژگی‌ها	ملامین فرمالدئید	ملامین - اوره فرمالدئید	اوره فرمالدئید
شکل ظاهری	شفاف و بی‌رنگ	شیری‌رنگ	شیری‌رنگ
pH	۱۰/۱	۹/۴	۷/۹
درصد مواد جامد	۵۱/۹	۵۵/۵	۶۳/۴
ویسکوزیته (CP)	۵۰-۷۰	۴۰-۶۰	۵۰-۷۰
دانسیته (gr/cm ³)	۱/۲۰	۱/۲۰	۱/۲۷
میزان فرمالدئید آزاد (/.)	۰/۳	۰/۳	۰/۶
نسبت مولی	-	۱/۴ : ۰/۹۲ : ۰/۰۴	۱/۴ : ۱

آماده‌سازی نمونه‌های آزمون

برای اشباع نمونه‌های چوبی با رزین، ابتدا غلظت رزین‌ها با افزودن آب مقطر به ۲۰ درصد رسید. در تیمارهای حاوی نانو اکسید روی، ابتدا ۰/۵ درصد نانو اکسید روی (بر اساس وزن خشک رزین) توزین و به مقدار آب مقطر موردنیاز جهت کاهش غلظت رزین به ۲۰ درصد، اضافه گردید سپس این سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی (۴۰ دور در دقیقه) به هم زده شد. در ادامه سوسپانسیون مذکور جهت معلق شدن بهتر ذرات و جلوگیری از کلوخه شدن آن‌ها، به مدت ۱۵ دقیقه (توان ۳۵۰ وات) تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت و در نهایت این سوسپانسیون به رزین موردنظر اضافه و تا رسیدن به یک رزین یکدست و یکنواخت به صورت مکانیکی هم زده شد. میزان هاردنر مورد استفاده در این تحقیق، ۲ درصد بر اساس وزن خشک رزین‌ها بود. ابعاد نمونه‌های چوبی مورد استفاده جهت اشباع، برای آزمون هوازدگی (R, T, L) $2 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ و سایر آزمون‌ها cm^3 $2 \times 2 \times 30$ بود. برای اشباع نمونه‌ها با رزین، از دستگاه سیلندر اشباع آزمایشگاهی با خلأ اولیه ۰/۸ بار (۱۵ دقیقه) و فشار ۷ بار (۴۵ دقیقه) استفاده شد [۱۳]. پخت رزین در نمونه‌های اشباع‌شده به کمک پرس آزمایشگاهی OTT در مدت‌زمان ۱۰ دقیقه (دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۴ بار) با حضور شابلون فلزی ۲ سانتیمتری صورت گرفت [۱۴]؛ و در نهایت، درصد افزایش وزن نمونه‌ها (WPG) از رابطه ۱ به دست آمد.

$$WPG(\%) = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

m_0 : وزن خشک نمونه‌های چوبی

m_f : وزن خشک نمونه‌های اشباع‌شده بعد از پرس

اندازه‌گیری خواص فیزیکی

برای اندازه‌گیری جذب آب و واکنشیدگی، ابتدا تعداد ۵ نمونه به ابعاد $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ از نمونه‌های $2 \times 2 \times 30 \text{ cm}^3$ اشباع‌شده تهیه گردید سپس این نمونه‌ها به وسیله آن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و در ادامه، وزن و ابعاد آن‌ها، به ترتیب توسط ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم و ریزسنج با دقت ۰/۰۲ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. پس از آن، نمونه‌ها در بشر حاوی آب مقطر به مدت ۱ روز، ۲ روز، یک هفته و دو هفته قرار گرفتند. مقدار جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌ها از رابطه‌های ۲ و ۳ محاسبه شد.

$$Swelling(\%) = \frac{V_t - V_0}{V_0} \times 100 \quad (2)$$

V_t : حجم نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری V_0 : حجم اولیه قبل از غوطه‌وری

$$Water\ uptake\ (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

W_t : وزن نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری W_0 : وزن نمونه‌ها قبل از غوطه‌وری

برای اندازه‌گیری میزان کارایی ضد واکنشیدگی، برای هر تیمار تعداد ۵ نمونه به ابعاد (R, T, L) $2 \times 2 \times 0/5 \text{ cm}^3$ از نمونه‌های $2 \times 2 \times 30 \text{ cm}^3$ تهیه گردید. این نمونه‌ها پس از اندازه‌گیری ابعادشان، به مدت ۱ ساعت در داخل آب مقطر تحت خلأ ۰/۷ بار قرار گرفتند

آزمون هوازدگی

جهت انجام این آزمون برای هر تیمار سه نمونه آماده شد. سپس این نمونه‌ها به مدت ۶ ماه (اردیبهشت تا مهر ۱۳۹۶) در جنگل شصت‌کلا گرگان (زاویه ۴۵ درجه به سمت جنوب) در معرض هوازدگی قرار گرفتند. داده‌های هواشناسی این منطقه در طی دوره هوازدگی در جدول ۲ ارائه شده است.

و در ادامه پس از یک هفته غوطه‌وری در آب، کارایی ضد واکشیدگی حجمی آن‌ها از رابطه ۴ به دست آمد [۱۵].

$$ASE (\%) = \frac{S_u - S}{S_u} \times 100 \quad (4)$$

S_u : واکشیدگی حجمی چوب تیمار نشده S:
واکشیدگی حجمی چوب تیمار شده

جدول ۲- میانگین شاخص‌های هواشناسی از اردیبهشت تا مهر ۹۶

ساعت آفتابی ماهانه (hrs)	بارندگی ماهانه (mm)	رطوبت نسبی روزانه (%)	دمای روزانه (°C)
۲۷۷	۲۴/۵	۶۰/۹	۲۵/۵

محدوده ۴۲ تا ۵۶ درصد (MF/N- MUF/N) قرار دارد. نتایج تجزیه واریانس یک‌طرفه داده‌ها نشان داد که اختلافات مشاهده‌شده از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار نمی‌باشد Altun و همکاران (۲۰۱۶) در تحقیقات خود درباره اصلاح چوب سپیدار در دو زمان اشباع ۳۰ و ۶۰ دقیقه، درصد افزایش وزن ۶۱ و ۷۳ درصد را برای رزین MF (۳۳ درصد) و ۴۴/۵ و ۴۸/۹ درصد را برای رزین MUF (۶۵ درصد) گزارش دادند [۱۷]. Ahmadi و همکاران (۲۰۱۹) درصد افزایش وزن صنوبر اشباع‌شده با رزین ملامین فرمالدئید (با غلظت ۱۵ و ۲۷ درصد) را به ترتیب در حدود ۲۸ و ۳۴ درصد را اعلام کردند [۵]. اختلافات مشاهده‌شده در افزایش وزن نمونه‌های یک گونه در تحقیقات مختلف می‌تواند ناشی از شرایط رویشگاه درخت و محل تهیه نمونه از تنه درخت، ویژگی‌های آناتومی و اندازه نمونه‌های چوبی، خصوصیات و ویژگی‌های رزین استفاده‌شده، روش و شرایط اشباع و ... باشد.

تغییرات رنگی نمونه‌ها در طی دوره هوازدگی به کمک دستگاه TES 135A براساس سیستم L^*, a^*, b^* CIE- و مطابق استاندارد ASTM D 2244 اندازه‌گیری شد [۱۶]. در این سیستم، شاخص L (میزان روشنایی) در محدوده ۰ تا ۱۰۰، شاخص a (قرمزی) و شاخص b (زردی) در محدوده +۶۰ تا -۶۰ قرار دارد. همچنین طبق رابطه ۵ می‌توان تغییرات رنگی (ΔE) را طی دوره هوازدگی به دست آورد.

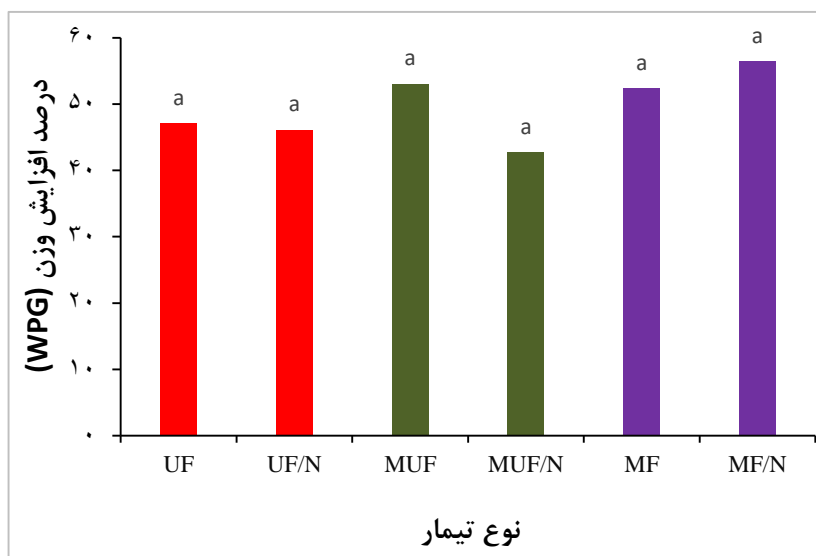
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (5)$$

تغییرات سطح نمونه‌های تیمار شده قبل و بعد از هوازدگی، توسط دستگاه استریو میکروسکوپ OLYMPUS مدل 8ZX16 مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

درصد افزایش وزن نمونه‌ها

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود میانگین درصد افزایش وزن نمونه‌ها در اثر تیمار با رزین، در



شکل ۱- درصد افزایش وزن نمونه‌های چوبی ناشی از تیمارهای مختلف (حروف کوچک انگلیسی نشان‌دهنده گروه‌بندی دانکن می‌باشد)

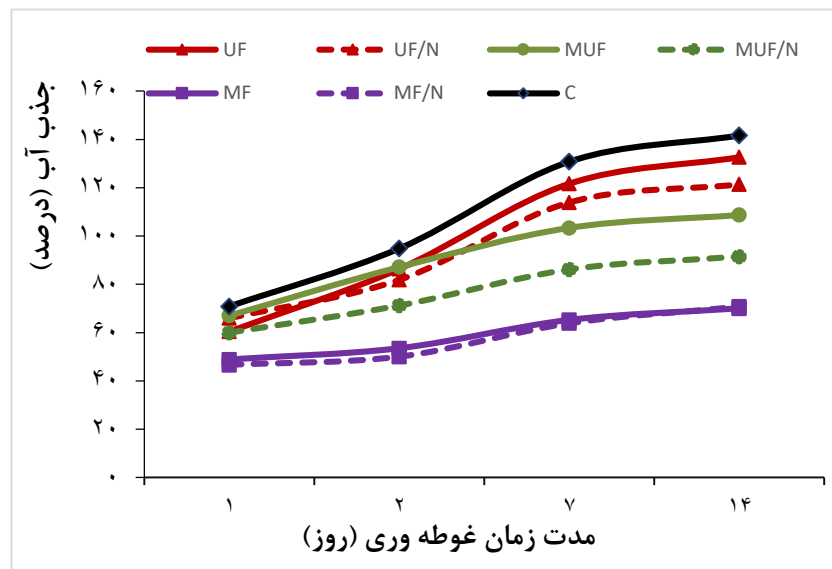
این ماده در رزین MF تأثیر بارزی نداشته است. دلیل این امر در رزین‌های حاوی نانو ذرات، ایجاد مسیرهای مارپیچ و پیچیده برای حرکت آب بیان شده است [۲۱]. Terzi و همکاران (۲۰۱۶) نیز اعلام کرده‌اند که اشباع چوب با نانو ذرات اکسید روی موجب کاهش جذب آب و واکنشیدگی حجمی می‌گردد [۲۲].

واکنشیدگی حجمی

واکنشیدگی حجمی یکی از خصوصیات فیزیکی حائز اهمیت در محصولات چوبی بوده که میزان پایداری ابعاد چوب در برابر آب را مشخص می‌کند. همان‌گونه که شکل ۳ نشان می‌دهد، نمونه‌های تیمار شده با رزین MF واکنشیدگی حجمی کمتری را نسبت به سایر رزین‌ها دارد، استفاده از نانو اکسید روی در ساختار رزین‌ها نیز توانسته واکنشیدگی حجمی نمونه‌ها را کاهش دهد که این امر برای رزین ملامین فرمالدئید مشهودتر می‌باشد. حضور رزین در حفره و دیوار سلولی و واکنش آن با گروه‌های هیدروکسیل، باعث کاهش واکنشیدگی می‌گردد [۲۳].

جذب آب

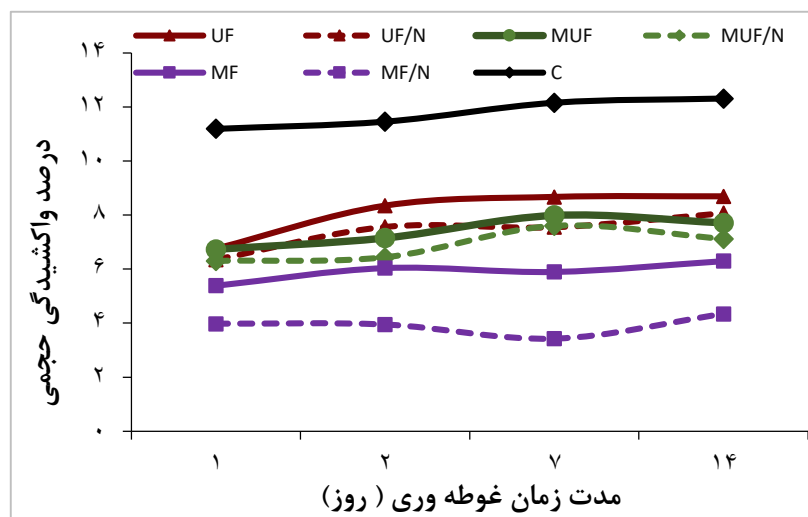
میزان جذب آب نمونه‌ها در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد بیشترین میزان جذب آب در تمامی نمونه‌ها در روز اول غوطه‌وری اتفاق افتاده و باگذشت مدت‌زمان غوطه‌وری، مقدار جذب آب روند کاهشی را نشان می‌دهد. در بین نمونه‌ها، نمونه‌های شاهد (C) بیشتر میزان جذب آب را در طول دو هفته غوطه‌وری داشته‌اند. تیمار چوب با رزین‌ها توانست میزان جذب آب را کاهش دهد هرچند که نمونه‌های تیمار شده با رزین UF و MUF نسبت به رزین MF کارایی پایین‌تری در این زمینه از خود نشان دادند. حضور رزین آب‌گریز در چوب، توانسته با پر کردن حفره و منافذ، ایجاد مانع فیزیکی و ممانعت از دسترسی به بخشی از گروه‌های هیدروکسیل دیواره، جذب آب را کاهش دهد [۵، ۱۸]. کارایی بهتر رزین ملامین فرمالدئید در کاهش جذب آب ناشی از عدم تخریب این رزین و حفظ ساختار یکپارچه آن باشد. جذب آب کمتر رزین MUF به UF نیز می‌تواند ناشی از مقاومت بیشتر این رزین نسبت در برابر هیدرولیز باشد [۱۹، ۲۰]. استفاده از نانو اکسید روی در رزین MUF و UF تا حدودی توانسته است میزان جذب آب را کاهش دهد اما حضور



شکل ۲- مقادیر جذب آب در تیمارهای مختلف پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در آب

[۲۳] و همچنین تخریب کمتر در برابر رطوبت توانسته به نحو موثرتری در برابر تغییرات دیواره سلولی مقاومت نماید. دلیل کاهش واکنشیدگی حجمی نمونه‌های حاوی نانو اکسید روی می‌تواند ناشی از اثر تقویت‌کنندگی این نانو ذرات بر فاز پلیمری رزین‌ها باشد [۲۴, ۲۵] که موجب شده این رزین‌ها در برابر تغییر ابعاد دیواره‌های سلولی مقاومت بیشتری از خود نشان دهند.

اختلاف مشاهده‌شده در عملکرد رزین‌ها در برابر واکنشیدگی ناشی از تفاوت آنها در مقاومت به رطوبت و میزان نفوذ به دیواره ثانویه سلولی می‌باشد مطالعات قبلی نشان داده رزین ملامین فرمالدئید به‌طور قابل‌توجهی وارد دیواره ثانویه می‌شود [۳]. این در حالی است که رزین اوره فرمالدئید به‌سختی وارد دیواره ثانویه می‌شود و عمدتاً در حفره سلولی باقی می‌ماند [۷]. همچنین به نظر می‌رسد رزین MF به دلیل داشتن سختی و سفتی ایزوتروپیک بالا

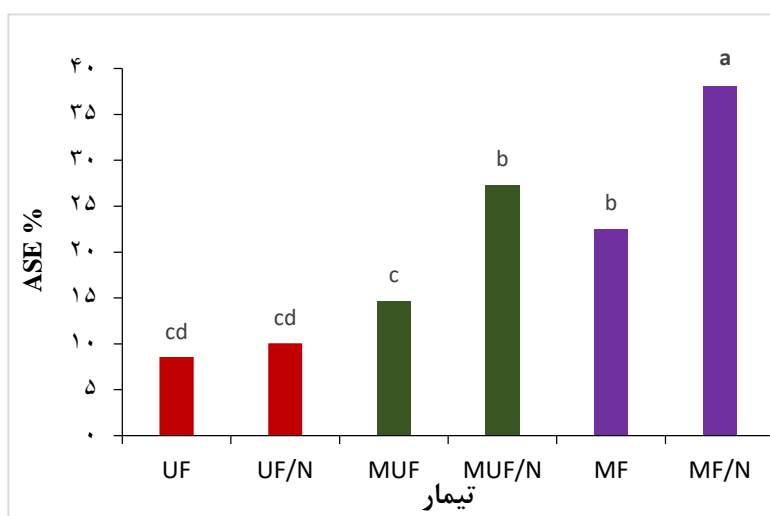


شکل ۳- مقادیر واکنشیدگی حجمی در تیمارهای مختلف پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در آب

بیشتری می‌باشد. خصوصیات شیمیایی رزین و قابلیت نفوذ آن در دیواره ثانویه از دلایل این اختلاف مشاهده شده می‌باشد. افزودن نانو اکسید روی به ساختار دو رزین MF و MUF موجب افزایش کارایی ضد واکشیدگی در نمونه‌های اشباع شده با این رزین‌ها گردید. به نظر می‌رسد نانو اکسید روی به نحو مؤثری توانسته ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فاز پلیمری در دو رزین MF و MUF تقویت نماید.

کارایی ضد واکشیدگی حجمی

کارایی ضد واکشیدگی حجمی در طی ۷ روز غوطه‌وری در آب در شکل (۴) ارائه شده است. نتایج تجزیه واریانس یک‌طرفه نشان داد که اختلاف معنی‌داری در کارایی ضد واکشیدگی تیمارها در سطح ۹۵ درصد اطمینان وجود دارد. در بین رزین‌ها بیشترین میزان کارایی ضد واکشیدگی مربوط به MF بوده است. همچنین رزین MUF نسبت به رزین UF در این زمینه دارای مقدار



شکل ۴- مقادیر کارایی ضد واکشیدگی حجمی در تیمارهای مختلف پس از ۷ روز غوطه‌وری در آب (حروف کوچک نشان‌دهنده گروه-بندی دانکن می‌باشد)

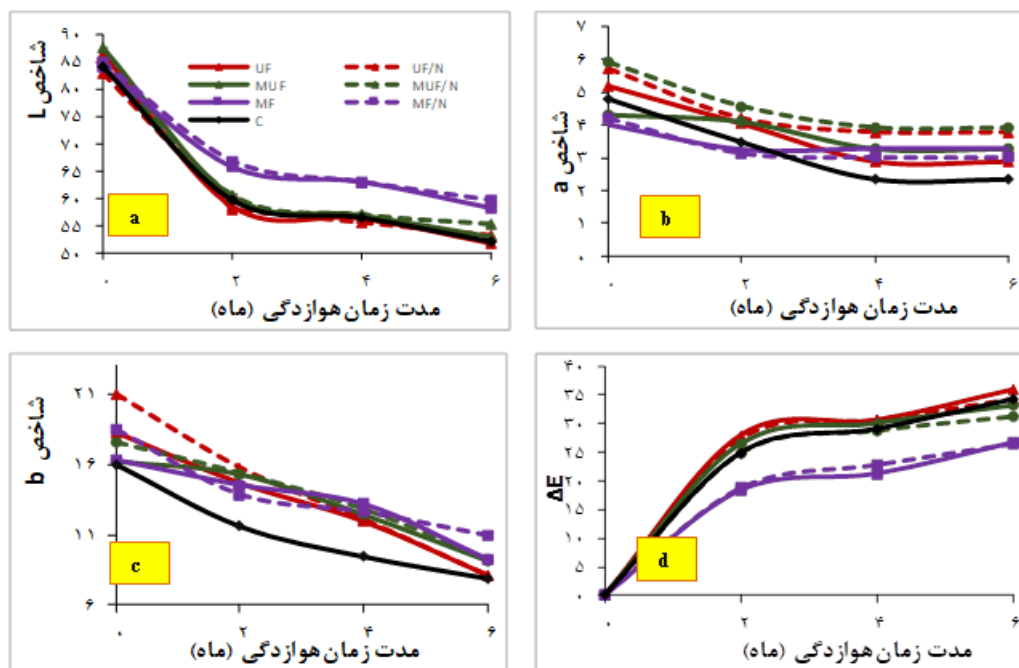
تغییرات شاخص قرمزی در نمونه‌های MUF مشاهده می‌شود. همچنین شاخص قرمزی در نمونه‌های حاوی رزین ملامین فرمالدئید دارای تغییرات کمتری نسبت به نمونه‌های شاهد می‌باشد. استفاده از نانو اکسید روی تأثیر مثبتی در کاهش تغییرات قرمزی نمونه‌ها نداشت و حتی در رزین MUF تأثیر منفی از خود نشان داد. در شکل ۵c تأثیر هوازدهگی بر میزان زردی نمونه‌ها را ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد در اثر هوازدهگی از میزان زردی نمونه‌ها کاسته شده و به رنگ آبی متمایل شده‌اند. در بین تیمارها بیشترین میزان تغییرات زردی مربوط به UF/N است که با شیب نسبتاً تندی همراه است. استفاده از رزین MF و MUF برای تیمار نمونه‌ها تا حدودی توانسته از کاهش زردی نمونه در طی هوازدهگی جلوگیری نماید. تغییرات رنگی نمونه‌ها در طی ۶ ماه هوازدهگی طبیعی نشان داد (شکل ۵d) که بیشترین میزان تغییرات رنگی در

رنگ‌سنجی

شکل (۵a) میزان روشنایی نمونه‌های تیمار شده در طی ۶ ماه هوازدهگی طبیعی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان روشنایی نمونه‌ها در اثر هوازدهگی کاهش یافته و رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده است. میزان کاهش روشنایی در ماه اول هوازدهگی با شدت بیشتری اتفاق افتاده است به طوری که نمودارها در این بازه دارای شیب تندتری می‌باشند. از بین تیمارها تنها رزین ملامین فرمالدئید توانسته تا حدودی از کاهش روشنایی نمونه‌ها جلوگیری نماید. حضور نانو اکسید روی در ساختار رزین‌ها تأثیر بارز و مشخصی در این زمینه نداشت. تأثیر هوازدهگی بر میزان قرمزی نمونه‌های تیمار شده در شکل ۵b ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان قرمزی نمونه‌ها کاهش یافته است و رنگ آنها به رنگ سبز متمایل پیدا کرده است. در دو ماه اول هوازدهگی کمترین

هوازگی دارد. همچنین این رزین در برابر رطوبت دچار هیدرولیز بسیار کمتری نسبت به رزین‌های UF و MUF می‌گردد [۳۰]. به همین دلایل این رزین توانسته تا حدودی از تغییرات رنگی نمونه‌ها در طی هوازگی جلوگیری نماید. نتایج این تحقیق نشان داد که حضور نانو اکسید روی تأثیری در کاهش تغییرات رنگی نمونه‌ها نداشته است. دلیل این امر می‌تواند به عدم حضور این ماده در سطح نمونه‌های اشباع‌شده نسبت داده شود. برای اینکه این ماده بتواند نمونه‌های چوبی را در برابر هوازگی محافظت نماید می‌بایستی حتماً در سطح نمونه‌های تیمار شده حضور داشته باشد اما از آنجایی که در این تحقیق مدت‌زمان اشباع نمونه‌ها بیش از ۶۰ دقیقه بود. به نظر می‌رسد این ماده در طی این مدت در رزین رسوب کرده و همین امر باعث گردیده که قسمت‌های سطحی نمونه‌های چوبی اشباع‌شده، فاقد نانو ذرات اکسید روی باشند.

نمونه‌ها در دو ماه اول اتفاق افتاده است. این روند در مطالعات سایر محققین نیز گزارش شده است. میزان تغییرات رنگی بیشتر در دوره‌های اول هوازگی می‌تواند به اکسیداسیون لیگنین و تشکیل گروه‌های کربونیل نسبت داده شود [۲۶]. از بین رزین‌ها تنها رزین ملامین فرمالدئید توانسته باعث کاهش تغییرات رنگی گردد. نانو اکسید روی که در برخی از مطالعات قبلی توانسته بود میزان تغییرات رنگی چوب را در اثر هوازگی کاهش دهد [۱۲، ۲۷]. در این مطالعه تأثیر مثبت و معنی‌داری از خود نشان نداد. تخریب لیگنین چوب و ایجاد ترکیبات رنگی در اثر واکنش‌های رادیکالی در حضور نور فرابنفش، دلیل اصلی تغییر رنگ چوب در اثر هوازگی می‌باشد [۲۸] شسته شدن این ترکیبات توسط آب می‌تواند باعث تغییرات رنگی بیشتر نیز گردد [۲۹]. رزین MF به دلیل داشتن پیوندهای قوی و نداشتن گروه‌های عاملی جاذب نور فرابنفش مقاومت بالایی در برابر تخریب نوری و



شکل ۵- میزان شاخص روشنایی (a) زردی (b) و قرمزی (c) تغییرات رنگی نمونه‌ها (d) نمونه‌ها قبل و بعد از هوازگی

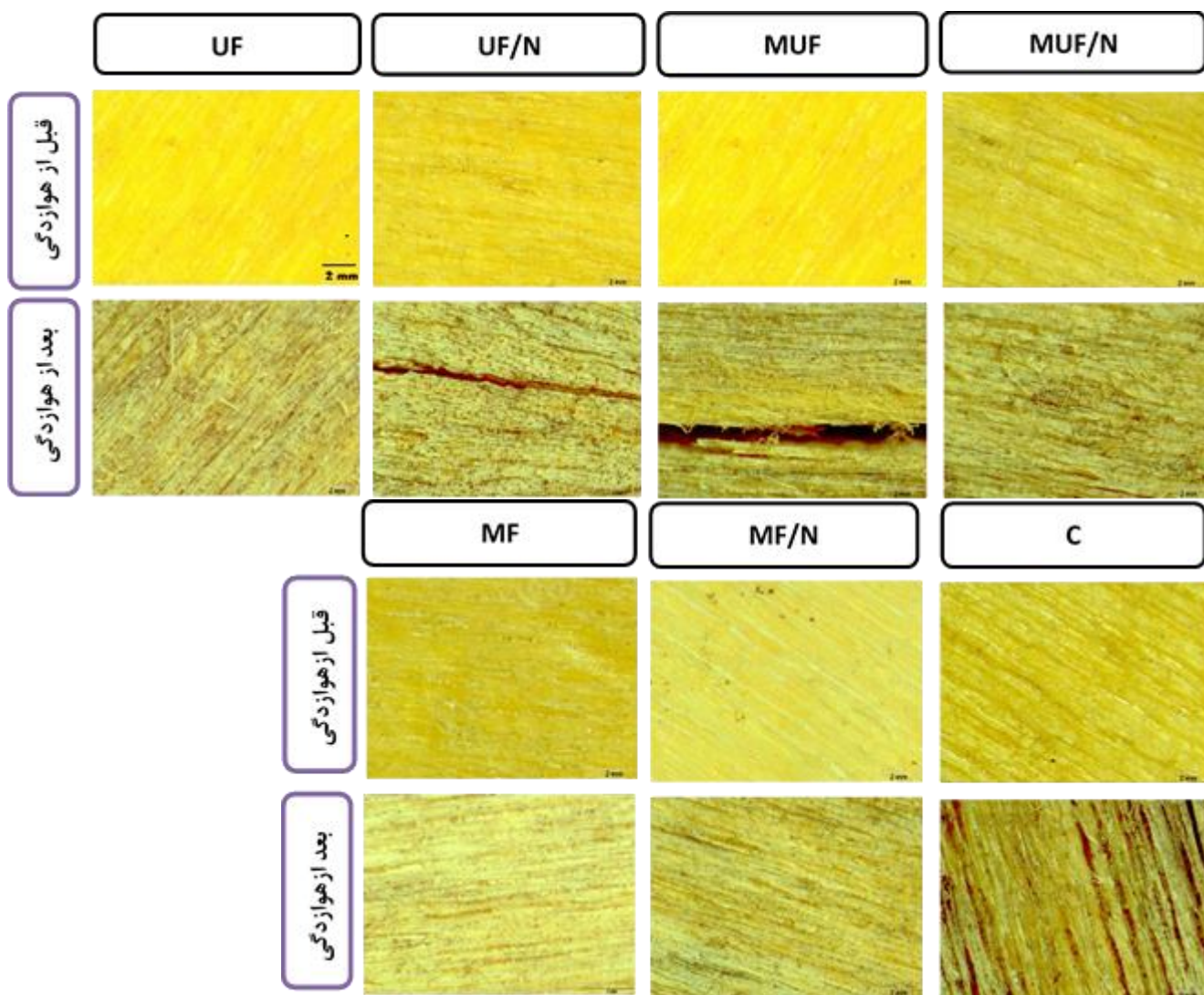
چوب صنوبر دچار تخریب سطحی شده‌اند. به طوری که در سطح این نمونه‌ها الیاف کنده‌شده و زبری و ناهمواری بیشتر دیده می‌شود. اشباع نمونه‌های چوبی با رزین‌های UF و MUF نیز نتوانست به طور مؤثری از تخریب سطح

نتایج تصاویر استریو میکروسکوپ

تغییرات سطح نمونه‌های تیمار شده قبل و بعد از هوازگی با استفاده از استریو میکروسکوپ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت (شکل ۶). در اثر هوازگی نمونه‌های

باشیم. تصاویر همچنین نشان می‌دهند که استفاده از نانو اکسید روی در ساختار رزین‌ها نتوانسته از تخریب سطح نمونه‌ها در اثر هوازدهی جلوگیری نماید.

نمونه‌ها جلوگیری نماید. چوب تیمار شده با رزین MF عملکرد بهتری از خود در هوازدهی نشان داد به طوری که بعد از هوازدهی شاهد سطح صاف‌تر و با زبری کمتر می-



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها قبل و بعد از هوازدهی

بهبود ثبات ابعادی و کاهش جذب آب نمونه‌ها گردید. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون هوازدهی نشان داد که تنها رزین ملامین فرمالدئید تا حدودی توانسته از تخریب سطح نمونه‌ها و تغییرات رنگی آنها جلوگیری نماید. استفاده از نانو اکسید روی در ساختار رزین‌ها تأثیر مثبتی در افزایش مقاومت به هوازدهی نمونه‌ها نداشت.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از ویژگی‌های فیزیکی نشان داد که تیمار نمونه‌های چوب صنوبر با رزین‌های مورد مطالعه موجب کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعادی نمونه‌ها شده است. از بین سه رزین مورد مطالعه، رزین ملامین فرمالدئید بهترین عملکرد را در بهبود ثبات ابعادی از خود نشان داد. همچنین حضور نانو اکسید روی در ساختار رزین‌ها موجب

- [1] Galperin, A., Kuleshov, G., Tarashkevich, V., and Shutov, G., 1995. Manufacturing and properties of modified wood: A review of 25 years work. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 49(1):45-50.
- [2] Hill, C. A., 2007. *Wood modification: chemical, thermal and other processes (Vol. 5)*, John Wiley and Sons, USA, 260 p..
- [3] Gindl, W., Zargar-Yaghubi, F., and Wimmer, R., 2003. Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin. *Bioresource technology*, 87(3):325-330.
- [4] Hansmann, C., Deka, M., Wimmer, R., and Gindl, W., 2006. Artificial weathering of wood surfaces modified by melamine formaldehyde resins. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64(3):198.
- [5] Ahmadi, P., Efhamisizi, D., Pourtahmasi, K., and Izadyar, S., 2019. The investigation of physico-mechanical characteristics of poplar wood impregnated with melamine formaldehyde resin. *Journal of Forest and Wood Products*, 72(3):249-261. (In Persian).
- [6] Doosthoseini, K., 2008. *Wood composite materials, manufacturing, applications*, Tehran University Press, Iran, 1:647 p. (In Persian).
- [7] Shi, J., Li, J., Zhou, W., and Zhang, D., 2007. Improvement of wood properties by urea-formaldehyde resin and nano-SiO₂. *Frontiers of Forestry in China*, 2(1):104.
- [8] Paiva, NT., Henriques, A., Cruz, P., Ferra, JM., Carvalho, LH and Magalhães, FD., 2012. Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(3):2311-2317.
- [9] Cai, X., Riedl, B., Zhang, S., and Wan, H., 2007. Effects of nanofillers on water resistance and dimensional stability of solid wood modified by melamine-urea-formaldehyde resin. *Wood and fiber science*, 39(2):307-318.
- [10] Williams, R. S., 2005. *Weathering of wood. Handbook of wood chemistry and wood composites*, 7:139-185.
- [11] Yu, Y., Jiang, Z., Wang, G., and Song, Y., 2010. Growth of ZnO nanofilms on wood with improved photostability. *Holzforschung*, 64(3):385-390.
- [12] Clausen, C. A., Green, F., and Kartal, S. N., 2010. Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide. *Nanoscale research letters*, 5(9):1464-1467.
- [13] Wan, H and Kim, MG., 2007. Impregnation of southern pine wood and strands with low molecular weight phenol-formaldehyde resins for stabilization of oriented strandboard. *Wood and fiber science*, 38(2):314-324.
- [14] Adomenas, A., Curran, K and Falconer, M., 1993. *Epoxy Resins and Curing Agents. Surface Coatings*, 179-192.
- [15] Lukowsky, D., 2002. Influence of the formaldehyde content of waterbased melamine formaldehyde resins on physical properties of Scots pine impregnated therewith. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60(5):349-355.
- [16] ASTM, H. D2244–Standard Test Method for Calculation of Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates. *Aluminum Sun Shade*, 10(70):13-13.

- [17] Altun, S., and Tokdemir, V., 2017. Modification with melamine formaldehyde and melamine-urea formaldehyde resin to improve the physical and mechanical properties of wood. *BioResources*, 12(1):586-596.
- [18] Chao, W. Y., and Lee, A. W., 2003. Properties of southern pine wood impregnated with styrene. *Holzforschung*, 57(3):333-336
- [19] Prestifilippo, M., Pizzi, A., Norback, H., and Lavisici, P., 1996. Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 6(54) 393-398.
- [20] Zhou, Y., Fushitani, M., and Kamdem, D. P., 2007. Bending creep behavior of medium density fiberboard and particleboard during cyclic moisture changes. *Wood and fiber science*, 33(4):609-617.
- [21] Hazarika, A., and Maji, T. K., 2014. Properties of softwood polymer composites impregnated with nanoparticles and melamine formaldehyde furfuryl alcohol copolymer. *Polymer Engineering and Science*, 54(5):1019-1029.
- [22] Terzi, E., Kartal, S. N., Yılıgör, N., Rautkari, L., and Yoshimura, T., 2016. Role of various nano-particles in prevention of fungal decay, mold growth and termite attack in wood, and their effect on weathering properties and water repellency. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 107;77-87.
- [23] Deka, M., Gindl, W., Wimmer, R., and Christian, H., 2007. Chemical modification of Norway spruce (*Picea abies* (L) Karst) wood with melamine formaldehyde resin. *Indian Journal of Chemical Technology*, 14(2): 134-138.
- [24] El Mogy, S., Youssef, R. S., and Abd El Megeed, A. A., 2019. Processing of Polyurethane Nanocomposite Reinforced with nanosized Zinc Oxide: Effect on Mechanical and Acoustic Properties. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(2):333-341.
- [25] Gai, G. Q., Dong, X. T., Chen, X. S., and Zheng, C. Y., 2012. Study on nano-particle modified epoxy resin adhesive. Paper presented at the Advanced Materials Research, 415: 35-38.
- [26] Stark, N. M., and Matuana, L. M., 2003. Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density polyethylene composites. *Journal of applied polymer science*, 90(10):2609-2617.
- [27] Salla, J., Pandey, K. K., and Srinivas, K., 2012. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer degradation and stability*, 97(4): 592-596.
- [28] Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B., and Merlin, A., 2003. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61(3):221-226.
- [29] Mitsui, K., Takada, H., Sugiyama, M., and Hasegawa, R., 2001. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 1. Effect of treatment conditions on the change in color. *Holzforschung*, 55(6) 601-605.
- [30] Miesner, M., 2008. Photodegradation of adhesives used in wood composite materials. University of British Columbia. MSc thesis.

Study on physical properties and weathering resistance of wood modified by formaldehyde-based resins containing nano zinc oxide

Abstract

The use of wood in outdoor applications causes problems such as dimensional change, weathering and biological degradation. In this study, poplar wood was modified by three types of amino resins (melamine, melamine-urea and urea formaldehyde resins) and nano Zinc oxide (0, 0.5 wt%). Then, the physical properties and weathering resistance of modified wood after six months natural weathering were measured. The results showed that the treatment of wood with amino resins reduced water absorption and improved dimensional stability of samples in which melamine formaldehyde resin had the best performance. Moreover, the addition of nano zinc oxide to the amino resins enhanced their performance in improving dimensional stability of samples. The results of the colorimetry and microscopic images indicate that the treating by melamine formaldehyde reduced the color changes and surface morphology of the samples, although the use of nano zinc oxide did not have a positive effect in this regard.

Keywords: Poplar wood, Formaldehyde-based resins, Nano Zinc oxide, Natural weathering.

D. Rasouli^{1*}
M. Asadian²
A. Rafiqi³
A. Khazaecian³

¹ Assistant Prof., Department of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

² M. Sc. Graduated in Wood Preservation and Modification, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

³ Associate Prof., Department of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Corresponding author:
Rasouli@gau.ac.ir

Received: 2020/03/26
Accepted: 2020/05/29