



## Investigation of the contact angle of wood impregnated with cellulose nanocrystals and its functionalized compounds

Azar Haghighi Poshtiri<sup>1\*</sup>, Mehdi Jonoobi<sup>2\*</sup>

1- Corresponding author, Former Ph.D., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran & Visiting Lecturer, Faculty of Natural Resources, Lorestan University, Khorramabad, Iran. Email: [haghighi1986@gmail.com](mailto:haghighi1986@gmail.com)

2- Corresponding author, Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: [mehdi.jonoobi@ut.ac.ir](mailto:mehdi.jonoobi@ut.ac.ir)

Received: January 2025

Accepted: April 2025

### Abstract

**Problem definition and objectives:** Global research to find novel and eco-friendly materials to improve the unfavorable properties of wood and wood products has increased significantly in recent years. Cellulose is one of the most abundant and cheapest biodegradable and renewable plant resources available in nature. Cellulose nanocrystal (CNC) is a structural component of plants, which has been considered as a reinforcement of polymer matrices due to its low density, high aspect ratio, favorable mechanical properties, low thermal expansion and ability to form a network. Generally, water-absorbing capacity of cellulose is largely dependent on the availability of free hydroxyl groups. The free hydroxyls of cellulose have a strong attraction with many solvents, but the adsorbed water exists only in the amorphous regions, not in the crystalline regions. Therefore, this research has been carried out with the aim of developing new, harmless and eco-friendly protective materials, with an emphasis on increasing the resistance against water absorption on the surface of wood. The main purpose of this work is investigation of the contact angle of wood impregnated with cellulose nanocrystals and its functionalized compounds.

**Methodology:** In this research Poplar wood (*Populus nigra*) was used to prepare test specimens. Cellulose nanocrystals were Prepared by acid hydrolysis and then it was functionalized with different compounds such as PDMS, Cu (OH)<sub>2</sub>, ZnO and AgNO<sub>3</sub>. The impregnation of wood specimens was done in a cylinder under pressure with each compounds mentioned above. Resistance to water was investigated by performing the leaching test and the contact angle of water in impregnated wood specimens with cellulose nanocrystal and its functionalized compounds along with the films prepared from each of the mentioned compounds. The statistical analysis of the results was done in the form of analysis of variance-completely randomized design and factorial.

**Results:** Based on the obtained results, resistance to washing increased by 68% and 52% in CNC/PDMS and CNC treatments, respectively, and decreased by 23% in CNC/Ag treatment. Also, the highest contact angle of water was observed in the CNC/PDMS film (the average value of 98°), which showed an increase of 180% compared to the pure CNC film. Furthermore, the results of water contact angle in wood treated with CNC and its functionalized compounds showed that the

highest contact angle was obtained in the wood specimens treated with CNC/PDMS combination, by 40% increase compared to the control specimens.

**Conclusion:** Generally, this result suggests a potential application of CNC functionalized with PDMS as surface protective of wood from the degradation induced by water. In fact, utilize of CNC as an environmentally friendly material which derived from wood structure, shows promising results. Improved water repellency and increased resistance to washing are among the factors that are essential and fundamental in the protection of wood and wooden products and affect many features of the final product. Therefore, the current research is a comprehensive method regarding the cellulose nanocrystals isolation and demonstrates the potential of cellulose nanomaterials to be used in a wide range of high-tech applications.

**Keywords:** Poplar wood, cellulose nanocrystals, leaching test, contact angle, functionalized compounds, treated wood.

## بررسی زاویه تماس چوب‌های اشباع شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن

آذر حقیقی پشتیری<sup>۱\*</sup>، مهدی جنوبی<sup>۲\*</sup>

۱- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران و مدرس مدعو دانشکده منابع طبیعی دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران. رایانامه: [haghghi1986@gmail.com](mailto:haghghi1986@gmail.com)

۲- نویسنده مسئول، استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران. رایانامه: [mehdi.jonoobi@ut.ac.ir](mailto:mehdi.jonoobi@ut.ac.ir)

تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: بهمن ۱۴۰۳

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** تحقیقات جهانی برای یافتن مواد حفاظتی جدید و بی‌خطر برای محیط‌زیست، جهت بهبود خواص نامطلوب چوب و محصولات چوبی در طول چند سال اخیر به طور قابل توجهی افزایش یافته است. سلولز از فراوان‌ترین و ارزان‌ترین منابع گیاهی زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌تخریب‌پذیر موجود در طبیعت است. نانو کریستال سلولز (CNC) جزء ساختاری گیاهان است، که به دلیل دانسیته پایین، نسبت بعد بالا، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، انبساط حرارتی پایین و توانایی تشکیل شبکه، به عنوان تقویت کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. به طور کلی، ظرفیت سلولز برای جذب آب تا حد زیادی به دسترسی گروه‌های هیدروکسیل آزاد وابسته است. هیدروکسیل‌های آزاد سلولز جاذبه قوی با بسیاری از حلال‌ها دارند، اما آب جذب شده تنها در نواحی بی‌شکل (آمورف) وجود دارد، نه در نواحی کریستالی. لذا این تحقیق با هدف توسعه مواد حفاظتی جدید، بی‌ضرر و سازگار با محیط‌زیست، با تأکید بر افزایش مقاومت در برابر جذب آب در سطح چوب انجام شده است. بطور کلی هدف اصلی این تحقیق بررسی زاویه تماس چوب-های اشباع شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن می‌باشد.

**مواد و روشها:** در این تحقیق از چوب صنوبر برای تهیه نمونه‌های آزمایشی استفاده شد. نانو کریستال سلولز با استفاده از هیدرولیز اسیدی تهیه و سپس با ترکیبات مختلف مانند PDMS، Cu(OH)<sub>2</sub>، ZnO و AgNO<sub>3</sub> عامل دار گردید. اشباع نمونه‌های چوبی با هر یک از ترکیبات فوق در سیلندر اشباع تحت فشار انجام شد. مقاومت به آب با انجام آزمون آبشویی و زاویه تماس در چوب‌های اشباع شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده به همراه فیلم‌های تهیه شده از هر یک از ترکیبات ذکر شده، مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل آماری نتایج در قالب طرح کاملاً تصادفی و آزمون فاکتوریل به کمک تجزیه واریانس انجام شد.

**نتایج:** بر اساس نتایج به دست آمده، مقاومت به آبشویی در مقایسه با نمونه شاهد، در تیمارهای CNC/PDMS و CNC به ترتیب ۶۸ و ۵۲ درصد افزایش و در تیمار CNC/Ag، ۳۳ درصد کاهش نشان داد. همچنین بیشترین زاویه تماس آب در فیلم CNC/PDMS به مقدار میانگین ۹۸ درجه مشاهده شد که در مقایسه با فیلم خالص CNC، به میزان ۱۸۰ درصد افزایش یافت. نتایج حاصل از بررسی زاویه تماس آب در چوب‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن نشان داد که بیشترین زاویه تماس در نمونه‌های تیمار شده با ترکیب CNC/PDMS به دست آمد که نشان دهنده افزایش ۴۰ درصدی نسبت به نمونه‌های شاهد بود.

**نتیجه‌گیری:** به طور کلی، امکان استفاده از CNC و ترکیب عامل دار شده آن با PDMS به عنوان محافظ سطح چوب در برابر تخریب ناشی از آب، پیشنهاد می‌شود. در حقیقت، استفاده از CNC به عنوان ماده‌ای دوستدار محیط‌زیست و برگرفته از ساختار چوب، نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهد. بهبود ویژگی آب‌گریزی و افزایش مقاومت به آبشویی از جمله فاکتورهایی هستند که در حفاظت از چوب و فرآورده‌های چوبی ضروری و اساسی بوده و بسیاری از ویژگی‌های

محصول نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند؛ بنابراین تحقیق حاضر یک روش جامع در رابطه با جداسازی نانو کریستال سلولز بوده و پتانسیل نانو مواد سلولزی را برای استفاده در طیف وسیعی از کاربردهای با تکنولوژی بالا نشان می‌دهد.

**واژه های کلیدی:** چوب صنوبر، نانو کریستال سلولز، آزمون آبشویی، زاویه تماس، ترکیبات عامل دار شده.

## مقدمه

از آغاز تمدن، چوب به عنوان یک ماده طبیعی برای رسیدن به انقلاب صنعتی همواره همراه بشر بوده است و به ماده‌ای برای ابراز خلاقیت و قابلیت‌های فنی مبدل گردیده است. همچنین چوب در ساخت و ساز ساختمان-ها، برای ساخت اشیاء، ابزار، ظروف و برای ایجاد آثار هنری به کار گرفته شده است [۱]. در مقایسه با دیگر مواد ساختمانی، چوب یک منبع تجدیدپذیر و با دسترسی فراوان است. صنعت چوب و محصولات چوبی اهمیت به سزایی در اقتصاد و بازار کار بسیاری از کشورها دارند. به طور کلی، چوب خواص شگفت انگیز بسیاری دارد. ویژگی‌هایی همچون؛ استحکام بالا نسبت به وزن، شکل پذیری آسان، ارزش‌های زیبایی شناختی و لمسی منحصر به فرد و به طور کلی هزینه پایین ساخت و تولید؛ اما ناهمگنی و تغییرپذیری ذاتی، چالش‌های خاصی را برای پیش بینی رفتار چوب در کاربردهای آن به عنوان ماده مهندسی تحمیل می‌کند [۲]. عدم ثبات ابعادی، هوازدگی، پوسیدگی قارچی و صدمه حشرات را می‌توان از جمله معایب چوب دانست [۳]. با توجه به رشد شتابان جمعیت جهان و به تبع آن افزایش تقاضا برای مصرف چوب از یک سو و محدودیت منابع جنگلی از سوی دیگر، لزوم استفاده بهینه از این ماده ارزشمند را بیشتر کرده است [۴]. به منظور استفاده شایسته و ارتقاء کارایی چوب‌آلات راه-کارهای مختلفی پیشنهاد شده است، که از آن جمله می-توان به اصلاح روش‌های برداشت و استحصال چوب، بهره-وری از روش‌های خشک کردن (در هوای آزاد و کوره)، استفاده از مواد حفاظتی، پوشش‌ها و ترکیب با چسب‌ها در کامپوزیت‌ها اشاره نمود [۵، ۶، ۷]. تحقیقات جهانی برای یافتن مواد حفاظتی جدید و بی‌خطر برای محیط‌زیست، جهت بهبود خواص نامطلوب چوب و محصولات چوبی در طول چند سال اخیر به طور قابل توجهی افزایش یافته است. این علاقه روز افزون تا حدی مربوط به ممنوع شدن استفاده از مواد حفاظتی سمی نظیر قارچ‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها است که به دلیل افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی رخ داده است [۸]. در این راستا، فن‌آوری نانو بیشترین اولویت تحقیقاتی را از میان همه‌ی بخش‌های علوم و مهندسی به خود اختصاص داده است. به طور کلی، فن‌آوری نانو بیانگر تغییر اندازه ذرات ماده

است به طوری که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس ۱ الی ۱۰۰ نانومتر باشد، در این صورت خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ذرات به دست آمده اساساً متفاوت از ماده اولیه است [۹] و در آن پدیده‌های منحصر به فرد، کاربردهای جدیدی را امکان پذیر می‌سازد. در این بین نانو مواد به دست آمده از مواد زیستی تجدیدپذیر، به خصوص سلولز و لیگنوسلولز، بدون شک نقش بزرگی را در تلاش‌های تحقیقاتی فن‌آوری نانو بازی خواهند کرد [۱۰]. سلولز از فراوان‌ترین و ارزان‌ترین منابع گیاهی زیست-تخریب‌پذیر، زیست‌تخریب‌پذیر موجود در طبیعت است که هر ساله بین ۱۰۱۰ تا ۱۰۱۱ تن سلولز در طبیعت تولید و مجدد تخریب می‌شود [۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵]. تمامی مواد گیاهی شامل حداقل ۲۵ درصد سلولز هستند. سلولز موجود در چوب درختان اندکی بالاتر و بین ۴۰ تا ۵۰ درصد است. سلولز تاکنون در صنایع مختلفی همچون کاغذ، پوشاک، پلاستیک و به عنوان افزودنی در صنایع غذایی مورد استفاده قرار گرفته است. در اثر تجزیه آن توسط میکروارگانیسم‌ها به عناصر کربن، هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌شود [۱۶]. سلولز یک هموپلیمر متشکل از واحدهای  $\beta$ -D-گلوکوپیرانوزی است که با پیوندهای (۴→۱) گلیکوزیدی به یکدیگر متصل می-شوند. طول یک مولکول سلولز طبیعی حداقل ۵۰۰۰ نانومتر مربوط به زنجیره‌ای با حدود ۱۰۰۰۰ واحد گلوکوپیرانوزی است [۱۷]. مولکول‌های سلولز خطی بوده و از طریق نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی به یکدیگر متصل شده‌اند و دارای دو ناحیه‌ی کریستالی و آمورف می‌باشند [۱۶]. در اثر هیدرولیز اسیدی قوی سلولز، تمامی نواحی نامنظم حذف شده و ذرات میله مانندی با کریستالیت بالا به نام نانوکریستال‌های سلولز (۵-۳ نانومتر عرض و ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر طول) حاصل می‌شود [۱۶]. نانو کریستال سلولز (CNC) جزء ساختاری گیاهان است، که به دلیل دانسیته پایین ( $1/35 \text{ g/cm}^3$ )، نسبت بعد بالا (بالای ۱۰۰)، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (مدول یانگ بالا در حدود ۱۵۰ گیگا پاسکال و استحکام کششی در حدود ۱۰ گیگا پاسکال)، انبساط حرارتی پایین و توانایی تشکیل شبکه، به عنوان تقویت کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه قرار گرفته است [۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱]. به طور کلی، ظرفیت سلولز برای جذب آب تا حد زیادی به دسترسی گروه‌های

اکسیدروی<sup>۱۰</sup> در آزمایشگاه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پارما، ایتالیا تهیه شدند. آب اولترا کروماتوسول<sup>۱۱</sup> (فلوکا)<sup>۱۲</sup> تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج برای آزمون آبشویی و برای سایر مراحل کار از آب مقطر استفاده شد.

## روش‌ها

### تهیه نانو کریستال سلولز با استفاده از هیدرولیز

#### اسیدی

سوسپانسیون نانو کریستال سلولز با استفاده از هیدرولیز اسیدی تهیه شد. برای این منظور، آلفا سلولز با اسید سولفوریک ۶۴ درصد تحت دمای هیدرولیز ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۶۰ دقیقه مورد واکنش قرار گرفت. به دنبال هیدرولیز اسیدی، برای حذف آب و اسید اضافی، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل با آب مقطر شسته شد و مجدد تا حصول محلول کلئیدی کدر سانتریفیوژ شد. خالص‌سازی برای رسیدن به pH خنثی با استفاده از غشای دیالیز در مجاورت آب مقطر به مدت هفت روز انجام شد. شکل ظاهری سوسپانسیون کلئیدی نانو کریستال سلولز تهیه شده در شکل ۱، نشان داده شده است. غلظت نانو کریستال حاصل با استفاده از رابطه ۱، ۱/۲ درصد اندازه‌گیری شد.

$$\text{رابطه (۱)} \quad W_2/V_1 = (\text{درصد}) \text{ غلظت کریستال نانو سلولز}$$

$$V_1 = \text{حجم اولیه‌ی سوسپانسیون نانو کریستال سلولز (میلی‌لیتر)}$$

$$W_2 = \text{وزن نانو کریستال سلولز پس از خشک شدن (گرم)}$$

هیدروکسیل آزاد وابسته است. هیدروکسیل‌های آزاد سلولز جاذبه قوی با بسیاری از حلال‌ها دارند، اما آب جذب شده تنها در نواحی بی‌شکل (آمورف) وجود دارد، نه در نواحی کریستالی [۲۲، ۲۳، ۲۴]. تا کنون استفاده از CNC نتایج امیدوارکننده‌ای را در پژوهش‌های مختلف نشان داده است؛ از جمله بهبود خواص فیزیکی، افزایش مقاومت مکانیکی در پوشش‌ها یا فرمولاسیون چسب‌ها [۲۵، ۲۶]. بهبود ویژگی آب‌گریزی پوشش‌ها، افزایش مقاومت در برابر پوسیدگی چوب، لکه‌آبی و خراشیدگی، بدون از بین بردن ظاهر چوب [۲۷]. این امر سبب شده است که CNC به یک ماده پیش‌تاز در صنعت پوشش تبدیل شود؛ اما مطالعات در مورد فعالیت آب‌گریزی CNC بسیار اندک بوده و تنها تعداد کمی از آن‌ها به کاربردهای حفاظتی چوب ماسیو می‌پردازند [۲۸]. لذا این تحقیق با هدف توسعه مواد حفاظتی جدید، بی‌ضرر و سازگار با محیط‌زیست، با تأکید بر افزایش مقاومت در برابر جذب آب در سطح چوب انجام شده است.

## مواد و روش‌ها

### مواد

آلفا سلولز به دست آمده از خمیر لینتر پنبه از شرکت صنایع شیمیایی پرچین، تهران، ایران تهیه شد. اسید سولفوریک ۹۷-۹۵ درصد از شرکت جی. تی. بیکر<sup>۲</sup>، غشای دیالیز (سلولز بازیافتی سلولز هیدرات) با تفکیک وزن مولکولی ۱۰۰۰۰-۱۲۰۰۰ دالتون و سدیم بروهیدراید<sup>۳</sup> پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان<sup>۴</sup> از شرکت سیگما آلدریج<sup>۵</sup>، هیدروکسید مس<sup>۶</sup> نیترات نقره<sup>۷</sup> و بی‌کربنات سدیم<sup>۸</sup> از شرکت کارلو اربا<sup>۹</sup> خریداری شد. نانو

<sup>1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>2</sup> J.T.Baker

<sup>3</sup> NaBH<sub>4</sub>

<sup>4</sup> PDMS-NH (Poly(dimethylsiloxane)-bis(3-aminopropyl))

<sup>5</sup> SIGMA ALDRICH

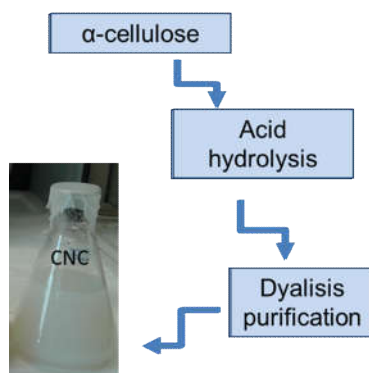
<sup>6</sup> Cu (OH)<sub>2</sub>

<sup>7</sup> AgNO<sub>3</sub>

<sup>8</sup> NaHCO<sub>3</sub>

<sup>9</sup> CARLO ERBA

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <sup>1</sup> ZnO                    | 0 |
| <sup>1</sup> LC-MS Ultra CHROMASOLV | 1 |
| <sup>1</sup> Fluka                  | 2 |



شکل ۱- سوسپانسیون کلوئیدی نانو کریستال سلولز حاصل از هیدرولیز اسیدی

عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با

هیدروکسید مس  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$

برای عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با هیدروکسید مس، ۳۰۰ میلی‌لیتر از نانو کریستال سلولز تهیه شده (با غلظت ۱/۲ درصد) با ۰/۰۳ گرم از هیدروکسید مس (با نسبت ۱/۰:۰/۱) به مدت ده دقیقه آلتراسونیک، ترکیب شدند (شکل ۳).

عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با ترکیبات

مختلف

عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با پلی دی

متیل سیلوکسان (PDMS)

برای عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با PDMS، ۱۵۰ میلی‌لیتر از نانو کریستال سلولز تهیه شده (با غلظت ۱/۲ درصد) با ۱۵۰ میلی‌لیتر از PDMS (با غلظت ۱/۵ درصد) با نسبت ۱:۱، طی هم زدن مداوم ترکیب شدند (شکل ۲).



شکل ۲- سوسپانسیون نانو کریستال سلولز عامل‌دار شده با PDMS



شکل ۳- سوسپانسیون نانو کریستال سلولز عامل‌دار شده با  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

سدیم به مدت ده دقیقه آلترا سونیک، ترکیب شدند. سپس ۵۷ میلی‌لیتر از محلول اکسید روی به سوسپانسیون نانو کریستال سلولز (به نسبت ۱:۳/۵) اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از آلترا سونیک ترکیب شدند (شکل ۴).



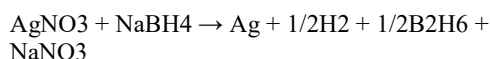
شکل ۴- (a) نانو اکسید روی، (b) سوسپانسیون نانو کریستال سلولز عامل دار شده با ZnO

### عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با نانو اکسید روی (nZnO)

به منظور عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با نانو اکسید روی، ۲۰۰ میلی‌لیتر از نانو کریستال سلولز تهیه شده (با غلظت ۱/۲ درصد) با ۰/۰۴ گرم از بی‌کربنات

نقره، ۶۰ میلی‌لیتر از نانو کریستال سلولز تهیه شده (با غلظت ۱/۲ درصد) با ۳۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره و ۸/۹ میلی‌لیتر از محلول سدیم بروهیدراید ۲ میلی مولار تحت هم زدن مداوم همراه با حرارت ترکیب شدند. برای محافظت در برابر نور فرابنفش، سطح بیرونی ظرف نمونه با کاغذ آلومینیومی به طور کامل پوشیده شد (شکل ۵).

عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با نانو نقره (nAg) نانو ذرات نقره، از نیترات نقره با استفاده از سدیم بروهیدراید برای کوچک کردن نقره، طبق واکنش زیر، به دست می‌آیند.



به منظور عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با نانو



شکل ۵- سوسپانسیون نانو کریستال سلولز عامل دار شده با nAg

## تهیه فیلم نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل

## دار شده آن

فیلم نانو کریستال سلولز به طور خالص و همراه ترکیبات عامل دار شده آن برای ارزیابی اولیه، با استفاده از فرآیند قالب‌گیری محلول‌ها در آزمایشگاه تهیه شد. برای تهیه فیلم، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول-های تهیه شده درون ظروف شیشه‌ای پتری ریخته شد، ضخامت کنترل شد و تا خشک شدن در دمای محیط به مدت ۲ تا ۴ روز نگهداری شد. در ارتباط با نانو کریستال سلولز تیمار شده با اسید سولفوریک در شرایط آبی، به دلیل نیروی دافعه گروه سولفات ایجاد شده در سطح آن، هیچ رسوب و کلوخه شدنی مشاهده نشد. این ویژگی سبب می‌شود تا تهیه فیلم به‌سادگی و بدون نیاز به تیمارهای همگن‌سازی، سونیک ۱۵ واتراسونیک ۴- برای حل مشکلات مربوط به کلوخه شدن ناشی از واکنش قوی پیوندهای هیدروژنی، انجام شود [۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲، ۳۳].

## تهیه و آماده‌سازی نمونه‌های چوبی

نمونه‌های چوب صنوبر (*Populus nigra*) از زراعت چوب صنوبر در شهرستان صومعه‌سرا، استان گیلان تهیه شدند و پس از برش الوار نمونه‌های آزمونی از بخش برون چوب به ابعاد مورد نظر درآمدند.

## اشباع نمونه‌های چوبی با نانو کریستال سلولز و

## ترکیبات عامل دار شده آن

تیمار نمونه‌های آزمونی با استفاده از روش تحت فشار بالا طبق استاندارد EN 113:1996/A1:2004 انجام شد. نمونه‌های آزمونی پس از شماره‌گذاری و برای تعیین وزن خشک قبل از اشباع (W<sub>01</sub>) در داخل آون با دمای ۲ ± ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها توزین و برای انجام فرآیند اشباع در سیلندر اشباعی با حجم ۶ لیتر، موجود در انجمن ملی تحقیقات ایتالیا، مؤسسه درخت و الوار ۱۵ آزمایشگاه

تخریب بیولوژیکی و حفاظت، فلورانس قرار گرفتند (شکل ۶ a). نمونه‌ها با استفاده از توری و وزنه به صفحه کف سیلندر اشباع ثابت شدند تا هنگام ورود محلول حفاظتی به داخل سیلندر نمونه‌ها شناور نگردند. بعد از قرار دادن نمونه‌ها در داخل سیلندر، درب آن بسته شد و عملیات اشباع آغاز گردید. عملیات اشباع بر اساس روش تحت فشار در چند مرحله کاملاً مجزا و مشخص انجام گرفت. به این صورت که در ابتدا طی مرحله‌ی خلأ مقدماتی به میزان ۰/۵- اتمسفر به مدت ۱۵ دقیقه، هوای درون مخزن کاملاً بسته (حاوی نمونه‌های آزمونی)، تخلیه شد، سپس غوطه‌وری با محلول حفاظتی با حفظ خلأ در داخل سیلندر اعمال گردید. فشار سه اتمسفر به مدت دو ساعت ثابت نگه داشته شد. سپس مرحله‌ی خلأ نهایی به میزان ۰/۵- اتمسفر به مدت ۱۵ دقیقه، زه‌کشی و خروج نمونه‌ها از سیلندر اشباع انجام شد. پس از اتمام مراحل اشباع و خروج نمونه‌ها از سیلندر، با استفاده از گیره‌هایی که در شکل ۶ b نشان داده شده است در محیط قرار گرفتند تا محلول اضافی از نمونه‌ها خارج شود. سپس نمونه‌ها توزین و وزن بعد از اشباع آن‌ها مشخص گردید. در نهایت نمونه‌ها برای تعیین وزن خشک بعد از اشباع (W<sub>02</sub>) به آون با دمای ۲ ± ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت منتقل شدند. لازم به ذکر است که تیمار حرارتی سبب تسریع در تثبیت مواد در داخل ساختار سلولی چوب می‌شود. درصد افزایش وزن نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۲ و میزان ماندگاری برحسب کیلوگرم بر مترمکعب طبق رابطه ۳، محاسبه شدند.

$$WPG (\%) = [(W_{02} - W_{01}) / W_{01}] \times 100 \quad (2)$$

WPG = افزایش وزن (%)

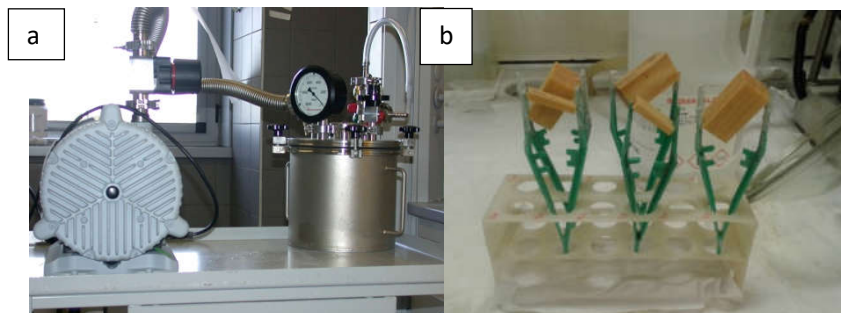
W<sub>01</sub> = وزن خشک اولیه نمونه قبل از اشباع (گرم)

W<sub>02</sub> = وزن خشک نمونه بعد از اشباع (گرم)

$$R = W_{02} - W_{01} / V \quad (3)$$

R = ماندگاری (کیلوگرم بر مترمکعب)

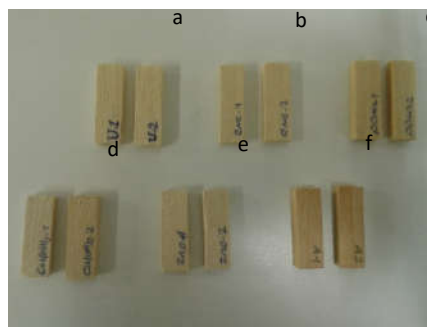
V = حجم نمونه‌ها قبل از اشباع (سانتی‌مترمکعب)



شکل ۶- (a) سیلندر اشباع و (b) گیره‌های نگهدارنده نمونه برای خروج محلول اضافی بعد از اشباع

نظر ظاهری کمی تغییر رنگ مشاهده می‌شود و در سایر تیمارها اختلاف قابل توجهی با نمونه‌های شاهد وجود ندارد.

شکل ۷، تصویر نمونه‌های شاهد و تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن را نشان می‌دهد. تنها در نمونه‌های تیمار شده با CNC/AgNO<sub>3</sub> از



شکل ۷- (a) نمونه‌های تیمار نشده و نمونه‌های تیمار شده با (b) CNC، (c) CNC/PDMS، (d) CNC/Cu(OH)<sub>2</sub>، (e) CNC/ZnO و (f) CNC/AgNO<sub>3</sub>

### اندازه‌گیری زاویه تماس آب

راه‌های بسیاری برای تعیین ویژگی‌های ترشوندگی و زاویه تماس استاتیکی وجود دارد. زاویه تماس استاتیکی، به دلیل ثبات و اعتبار آن، معمول‌ترین شیوه اندازه‌گیری زاویه تماس محسوب می‌شود [۳۵]. در این مطالعه، به دلیل محدودیت ابزار، روش قطره گذاری استاتیکی ۷ به کار گرفته شد. اندازه‌گیری زاویه تماس با استفاده از دستگاه OCA 20، شامل لامپ UV (۵/۵ mW/cm<sup>2</sup>) که سبب می‌شود تصویری واضح از قطره روی بستر جامد ثبت شود و کامپیوتری با برنامه تحلیل زاویه، طبق استاندارد UNI EN 15802:2010، در دانشکده مهندسی دانشگاه پارما انجام شد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس، یک قطره ۳/۵ میکرولیتر از آب مقطر روی سطح نمونه‌های چوبی چکانده شد. تصویر بلافاصله (در ثانیه پنجم از قطره گذاری) با ۳۲۰ × ۲۴۰ پیکسل در هر تصویر ثبت

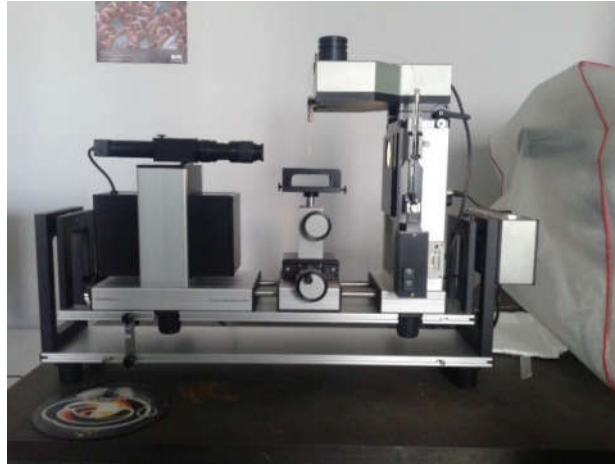
### آبشویی

آزمون آبشویی طبق استاندارد EN 84:1997 بر روی نمونه‌هایی با ابعاد ۳۰ (طول) × ۱۰ (مماسی) × ۵ (شعاعی) میلی‌متر انجام شد. نمونه‌های چوب در ظرفی حاوی آب مقطر (با نسبت حجم آب به چوب، ۱:۵) به مدت ۲ ساعت غوطه‌ور شدند. برای جلوگیری از شناور شدن نمونه‌ها، با اعمال بار مهار شدند. در یک دوره ۱۴ روزه آب نمونه‌ها ۹ بار (هر ۲۴ ساعت) تعویض شد و پس از هر بار غوطه‌وری، نمونه‌ها تا رسیدن به وزن ثابت در اتاق کلیما با دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد متعادل سازی شدند و برای تعیین وزن خشک نمونه‌ها، به مدت ۱۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۳ ± ۲ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و اختلاف وزن خشک قبل (M0b) و بعد (M0a) از فرآیند آبشویی طبق رابطه ۴، مورد مقایسه قرار گرفت.

$$\Delta M(\%) = M_{0b} - M_{0a} / M_{0b} \times 100 \quad (4)$$

عامل دار شده آن به دست آمد. خطای اندازه‌گیری معمولاً بین  $\pm 1^\circ$  است، هرچند ممکن است در برخی موارد اندکی بیشتر باشد (شکل ۸).

شد و توسط برنامه کامپیوتری اندازه‌گیری شد. مقادیر میانگین از هشت مشاهده برای چوب‌های تیمار شده و دوازده مشاهده برای فیلم‌های حاصل از CNC و ترکیبات



شکل ۸- دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس آب ارزیابی ویژگی‌های نانو کریستال سلولز

طیف نگار)، در دانشکده فیزیک دانشگاه پارما، انجام شد. این دستگاه به یک میکروسکوپ اولمپوس بی ایکس ۴۰ (با عدسی شیئی  $100 \times 50 \times 10$  مجهز بود. وضوح طیف حدود  $1 \text{ cm}^{-1} / 1/5$  بود. تابش ریلی با استفاده از فیلتر لبه‌ای مسدود شد و نور رامان پراش یافته برگشتی توسط توری هولوگراف با  $1800$  شیار (میلی‌متر) روی یک پلتیر سی سی دی  $2 \times 2$  تکسک شده پراکنده شد که متشکل از مجموعه‌ای از پیکسل‌های  $1024/256$  است. پهنای شکاف ورودی روی  $100$  میکرومتر ثابت شد. قدرت لیزر با استفاده از فیلترهای تراکم برای جلوگیری از اثرات حرارتی کنترل نشده تنظیم شد. قدرت در نمونه‌ها اغلب کمتر از  $1$  میلی وات بود. به طور معمول مجاورت  $60-10$  ثانیه، با  $9-5$  تکرار به طول انجامید. سیستم به طور منظم با استفاده از پهنای باند رامان آراگونیت  $3$  کالیبره شد. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار "لب اسپس  $4$ " انجام شد.

#### پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس ARL X'TRA، اشکار ساز Si-Li، تابش Cu-K $\alpha$  با ولتاژ  $45$  کیلوولت و  $40$  میلی‌آمپر انجام شد. نمونه‌ها در محدوده زاویه پراش  $5$  تا  $60$  درجه ( $2\theta$ ) بررسی شدند. کریستالیت (CI) نانو کریستال سلولز با استفاده از روش سگال مطابق رابطه ۵، محاسبه شد [۳۶].

$$CI (\%) = \frac{I_{200} - I_{Am}}{I_{200}} \times 100 \quad (5)$$

که در آن CI درصد کریستالیت،  $I_{200}$  بیشترین شدت بازتابش نزدیک زاویه  $2\theta = 22/6^\circ$  و  $I_{Am}$  کمترین شدت نزدیک زاویه  $2\theta = 18/3^\circ$  می‌باشد.

#### طیف‌سنجی میکرو رامان ( $\mu$ -Raman)

طیف غیر قطبی رامان بر روی نمونه‌های پودر و فیلم نانو کریستال سلولز در  $632/8$  نانومتر در یک هندسه پراش برگشتی با طیف‌سنج میکرو هوربا-جوبین ایوان لب رم  $3046$  میلی‌متر فاصله کانونی

|   |                        |   |
|---|------------------------|---|
| 2 | Olympus BX40           | 1 |
| 2 | Peltier CCD            | 2 |
| 2 | Aragonite (CaCO $_3$ ) | 3 |
| 2 | LabSpec                | 4 |

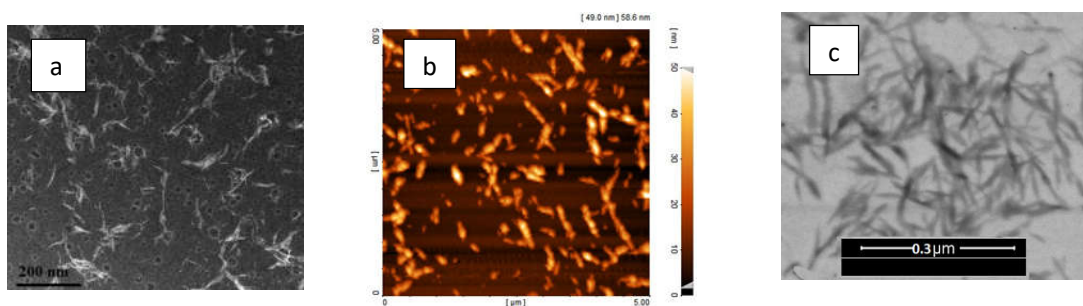
|   |                                    |   |
|---|------------------------------------|---|
| 1 | X-ray Diffraction                  | 8 |
| 1 | Micro ( $\mu$ )-Raman spectroscopy | 9 |
| 2 | Horiba - Jobin Yvon LabRam         | 0 |

نرم‌افزارهای NGSLabSpec، OMNIC، Excel و OriginPro 8.5 استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### ریخت‌شناسی و ابعاد نانو کریستال سلولز

تصاویر میکروسکوپی TEM، AFM و ESEM حاصل از نانو کریستال سلولز تهیه شده در شکل ۹ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، اندازه نانو کریستال‌های دوکی شکل با طول ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر و قطر ۵ تا ۲۰ نانومتر تعیین شد.

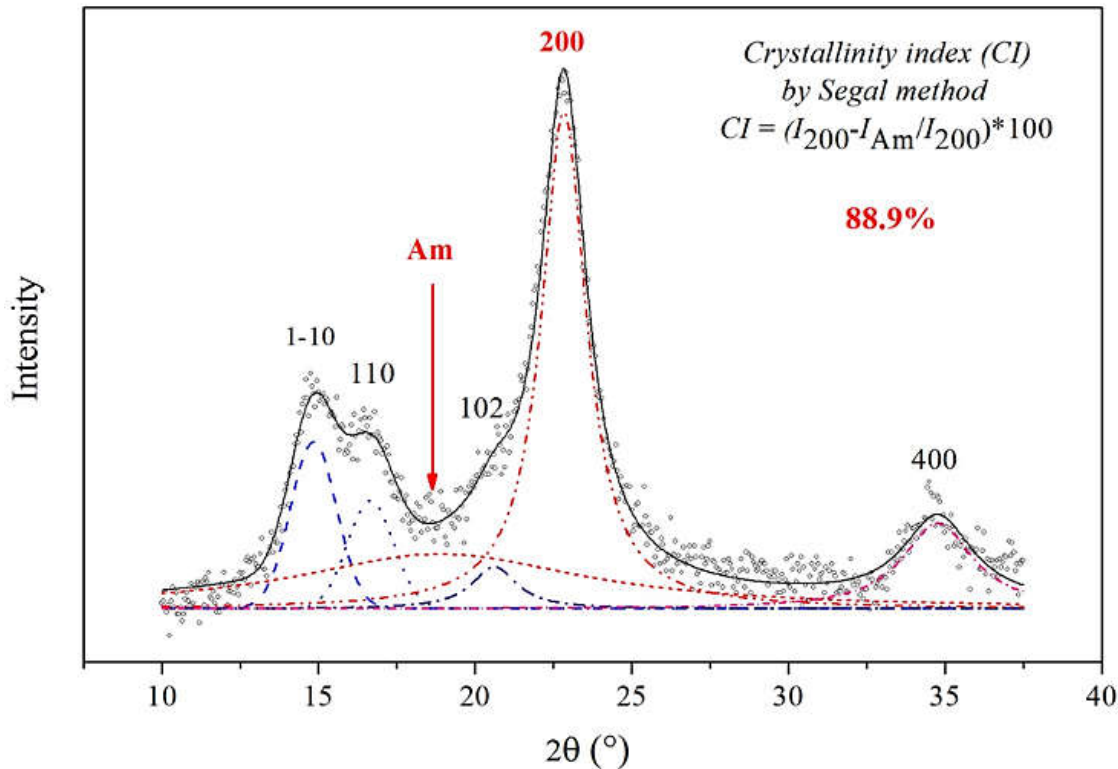


شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی (a) TEM، (b) AFM [۲۸] و (c) ESEM حاصل از نانو کریستال سلولز

روش segal به میزان ۸۸/۹ درصد محاسبه شد. نانو کریستال سلولز به دست آمده، کریستالیت به بالایی را نشان می‌دهد؛ بنابراین می‌توان اظهار داشت که ساختار کریستالی نانو ذرات با هیدرولیز اسیدی حفظ شده است. به طور کلی مقادیر بالای کریستالیت نانو کریستال سلولز حاصل از آلفا سلولز، علاوه بر افزایش سختی، استحکام و مقاومت، آن را به منبعی مناسب و رقابتی نسبت به سایر منابع سلولزی موجود تبدیل می‌کند [۳۸، ۳۹].

#### اندازه‌گیری شاخص کریستالیت (CI)

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکریستال‌های حاصل از هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در این تصویر چهار پیک اصلی در نقاط  $2\theta = 14.7^\circ, 16.5^\circ, 22.6^\circ, 34.2^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به الگوی سلولز نوع یک می‌باشد [۸، ۳۷]. تیزترین پیک پراش در نقطه  $2\theta = 22.6^\circ$  دیده شد. شاخص کریستالیت نانو کریستال‌های سلولز (CI) با استفاده از



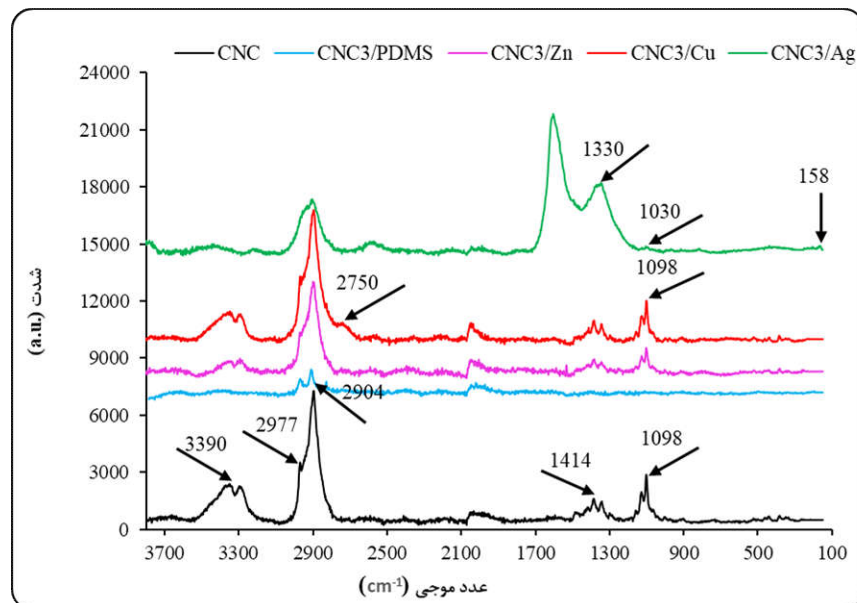
شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و شاخص کریستالیتیه نانو کریستال سلولز [۱]

حالی که پیک‌های نواحی  $1380-1390$   $cm^{-1}$  و  $1460-1480$  به ترتیب به خمش C-H و خمش  $CH_2$  مربوط می‌باشند. طیف CNC/PDMS، پیک‌های جدیدی در نواحی  $490$   $cm^{-1}$  و  $710$   $cm^{-1}$  را نشان می‌دهد که احتمالاً به ترتیب مربوط به کشش متقارن Si-O-Si و Si- C هستند؛ بنابراین ظهور این پیک‌ها نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن عامل دار کردن نانو کریستال سلولز با PDMS است و با یافته‌های Bae و همکاران (۲۰۰۵) مطابقت دارد [۴۲]. در ارتباط با CNC/Cu، پیک‌های جدید احتمالی و همچنین تغییرات شدت در ناحیه  $400-600$   $cm^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاشات باشد که با کار Deng و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت دارد [۴۳]. طیف CNC/Zn جدیدی در نواحی  $380$   $cm^{-1}$  و  $440$   $cm^{-1}$  نشان می‌دهد که می‌تواند مطابق یافته‌های Cusco و همکاران (۲۰۰۷)، به حالت شبکه عادی ZnO مرتبط باشد [۴۴]. برای CNC/Ag پیک جدید مشخصی مشاهده نشد اما در شدت نسبی پیک‌ها تغییرات احتمالی وجود دارد.

خطوط منقطع واهم‌گشت سایر پیک‌های پراش نشان داده شده و Am بیانگر سهم آمورف در محاسبه شاخص کریستالی هستند.

#### طیف‌سنجی میکرو رامان ( $\mu$ Raman)

به منظور بررسی تغییر در ساختار سلولز، نتایج حاصل از طیف‌سنجی میکرو رامان بر روی نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در شکل ۱۱ آمده است. در تمامی طیف‌ها باند وسیعی در ناحیه  $3200-3400$   $cm^{-1}$  دیده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی O-H در سلولز است. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه  $2800-3000$   $cm^{-1}$  به ارتعاشات کششی C-H نسبت داده می‌شوند. این مشاهدات با یافته‌های Agarwal و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد که پیک‌های مشابهی را در مطالعه جامع خود از طیف‌های رامان سلولز گزارش کردند [۴۰]. پیک قوی در ناحیه  $1095-1120$   $cm^{-1}$  مرتبط با کشش متقارن پیوند گلیکوزیدی C-O-C است و پیک جذب در ناحیه  $1414$   $cm^{-1}$  نشان دهنده نقش هیدروژن در شبکه سلولز (HCC، HOC و HCO) می‌باشد [۴۰، ۴۱]. در



شکل ۱۱- طیف‌سنجی میکرو رامان ( $\mu$ Raman) نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن [۲۸].

بیشترین مقدار افزایش وزن به ترتیب در نمونه‌های تیمار شده با CNC/PDMS، CNC/Cu، CNC و CNC، به میزان ۲/۷، ۲/۵، ۲/۴ درصد مشاهده شد. همچنین بین تیمارهای مختلف، از نظر مقدار ماندگاری ترکیبات در بافت چوب، با اطمینان ۹۹ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد. بیشترین مقدار ماندگاری در نمونه‌های تیمار شده با CNC/Cu و CNC/Zn به مقدار ۱۰ کیلوگرم بر مترمکعب مشاهده شد.

افزایش وزن و مقدار ماندگاری در نمونه‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن نسبت اختلاط، درصد افزایش وزن و مقدار ماندگاری نمونه‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در جدول ۱ آورده شده است. تحلیل‌های آماری نشان داد که بین تیمارهای مختلف از نظر درصد افزایش وزن پس از عملیات اشباع، با اطمینان ۹۹ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد. به گونه‌ای که

جدول ۱- نسبت اختلاط، درصد افزایش وزن و مقدار ماندگاری نمونه‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن

| تیمارها  | نسبت اختلاط | افزایش وزن (%) | میزان ماندگاری (kg/m <sup>3</sup> ) |
|----------|-------------|----------------|-------------------------------------|
| CNC      | -           | ۲/۴ (ab)       | ۸/۱۸ (c)                            |
| CNC/PDMS | ۱:۱         | ۲/۷ (a)        | ۹/۱ (b)                             |
| CNC/Cu   | ۱:۰/۰۰۰۱    | ۲/۵ (a)        | ۱۰/۰ (a)                            |
| CNC/Zn   | ۳/۵:۱       | ۲/۰ (b)        | ۱۰/۰ (a)                            |
| CNC/Ag   | ۱/۵:۱       | ۱/۵ (c)        | ۹/۲ (b)                             |

\*حروف داخل پرانتز بیانگر گروه‌بندی میانگین‌ها به روش دانکن است.

اندک (به جز تیمار شاهد) افزایش یافت و سپس ثابت ماند. به گونه‌ای که روند افزایش جرم آبشویی به ترتیب در تیمارهای CNC/Ag < CNC/Cu < CNC/Zn < CNC/PDMS مشاهده شد؛ بنابراین، بیشترین جرم آبشویی شده در تیمار CNC/Ag و کمترین آن در تیمار CNC/PDMS مشاهده شد. در

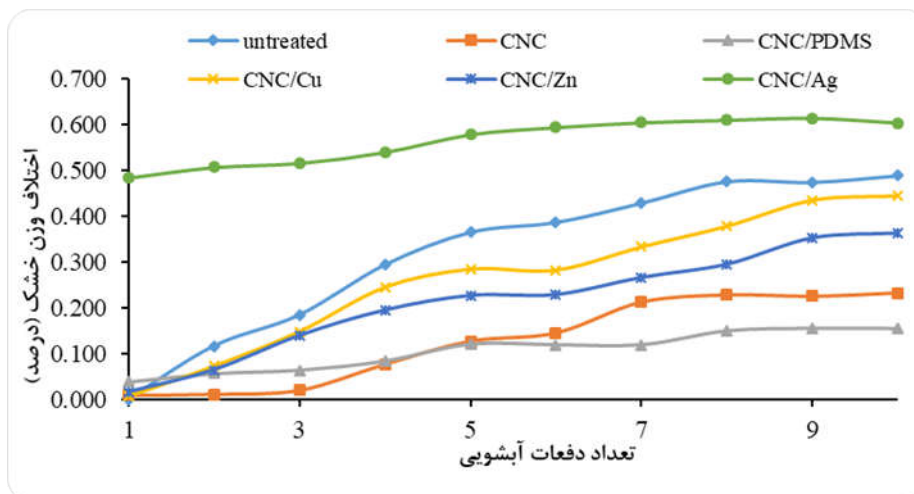
### آزمون آبشویی

اختلاف وزن خشک (درصد) پس از ده دوره آبشویی نمونه‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در شکل ۱۲ آمده است. نتایج نشان داد که با افزایش تعداد دوره‌های آبشویی، جرم آبشویی شده در تمامی تیمارها (تا حدود ۸ دوره آبشویی) با شیب

هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل CNC و سطح چوب را به شدت تقویت می‌کند [۴۸]؛ بنابراین با محدود کردن گروه‌های هیدروکسیل در دسترس، تعامل آن‌ها با آب کاهش و مقاومت به آبشویی افزایش می‌یابد [۴۸، ۴۹].

همان‌طور که مشخص است تیمار با CNC/Cu تنها توانست ۹ درصد از میزان جرم آبشویی شده بکاهد. نتایج به دست آمده با نتایج ماتسونگا و همکاران (۲۰۰۹) که بیان داشتند؛ تثبیت مس از طریق رسوب در حفرات سلولی چوب و لایه سوم دیواره سلولی اتفاق می‌افتد، نه از طریق واکنش شیمیایی، مطابقت دارد [۵۰]؛ بنابراین خروج آن با استفاده از فرآیند آبشویی، دور از انتظار نیست. در ارتباط با علت افزایش مقدار جرم آبشویی شده در نمونه‌های تیمار شده با CNC/Ag، می‌توان کافی نبودن مقدار جذب مواد طی فرآیند اشباع در نتیجه عدم پوشش کافی دیواره جهت ایجاد مقاومت به آبشویی را عنوان کرد. درصد افزایش وزن کم (۱/۵ درصد) نمونه‌های تیمار شده با این ترکیب بر این موضوع تأکید می‌کند (جدول ۱).

مقایسه با نمونه‌های شاهد، جرم آبشویی شده در تیمارهای CNC/PDMS، CNC، CNC/Zn و CNC/Cu به ترتیب به میزان ۶۸، ۵۲، ۲۶ و ۹ درصد کاهش و در تیمار CNC/Ag به میزان ۲۳ درصد افزایش یافت. در خصوص تیمار CNC/PDMS که بیشترین افزایش مقاومت در برابر آبشویی را نشان داد، می‌توان به دو علت اشاره نمود: اولی، ماهیت آب‌گریزی (هیدروفوبی) پلیمر دی‌متیل‌سیلوکسان [۴۵، ۴۶، ۴۷] و دیگری امکان برقراری پیوندهای هیدروژنی بین نانو کریستال سلولز و بافت چوبی [۴۸] به خصوص در نقاطی که ذرات وارد شده طی عملیات اشباع، امکان خروج طی فرآیند آبشویی را ندارند [۲۸]. این دو عامل مکمل و تقویت کننده یک دیگرند به طوری که برآیند آن‌ها سبب افزایش ۶۸ درصدی در مقاومت به آبشویی می‌شود. نکته حائز اهمیت در این آزمون، روند کاهش جرم در تیمار چوب با CNC خالص است، به طوری که در چهار سیکل اول از پروسه آبشویی، کاهش جرم مشاهده شده در تیمار CNC حتی کمتر از تیمار CNC/PDMS است و در سیکل پنجم تا حدودی با هم برابر می‌شوند؛ که این خود، فرضیه تشکیل پیوندهای



شکل ۱۲- اختلاف وزن خشک پس از آبشویی نمونه‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن.

مختلف از نظر زاویه تماس آب، در سطح پنج درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد. بیشترین زاویه تماس در فیلم‌های PDMS خالص و CNC/PDMS به ترتیب ۱۲۰ و ۹۷/۸ درجه به دست آمد که بیانگر ماهیت آب‌گریزی PDMS و برهم‌کنش‌های بین CNC و PDMS است [۴۵، ۴۶]. بررسی مطالعات انجام شده نشان داد که CNC

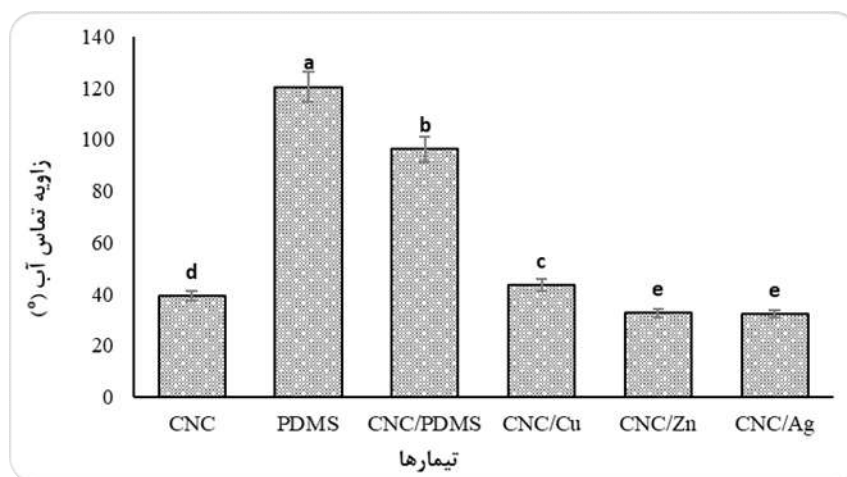
### زاویه تماس آب فیلم‌های نانو کریستال سلولز و

#### ترکیبات عامل دار شده آن

شکل ۱۳ تأثیر تیمارهای مختلف بر زاویه تماس آب فیلم‌های حاصل از نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن همراه با گروه‌بندی میانگین‌ها به روش دانکن را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که بین فیلم‌های

ها عمدتاً به عنوان تقویت کننده‌های مقاومت مکانیکی در پوشش‌ها و چسب‌ها در نظر گرفته می‌شوند، اما هنگامی که به تنهایی اعمال می‌شوند (فیلم CNC خالص) آب‌دوست هستند [۵۱]؛ بنابراین، آب‌گریزی به دست آمده در فیلم CNC/PDMS می‌تواند به دلیل پیوندهای متقابل ایجاد شده بین ماتریس و افزودنی باشد [۴۹]. در اینجا پیوندهای محتمل بین CNC و PDMS بیشتر از نوع پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی هستند [۱]. زاویه تماس محاسبه شده در تیمارهای CNC/Cu، CNC، CNC/Ag

و CNC/Zn به ترتیب به میزان ۴۴، ۳۹، ۳۳ و ۳۲ درجه گزارش شده است. طبق تعاریف، سطحی که زاویه تماس آن با آب کمتر از ۹۰ درجه باشد جزء سطوح آب‌دوست طبقه‌بندی می‌شوند [۵۲]، بنابراین ترکیبات فوق آب‌دوست هستند. در ارتباط با تیمارهای CNC/Cu، CNC/Ag و CNC/Zn، برهم‌کنش الکترواستاتیک ایجاد شده با کاتیون فلزات پایداری لازم را نداشته و در حضور قطره تمایل به برقراری پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل آب دارند [۵۰].

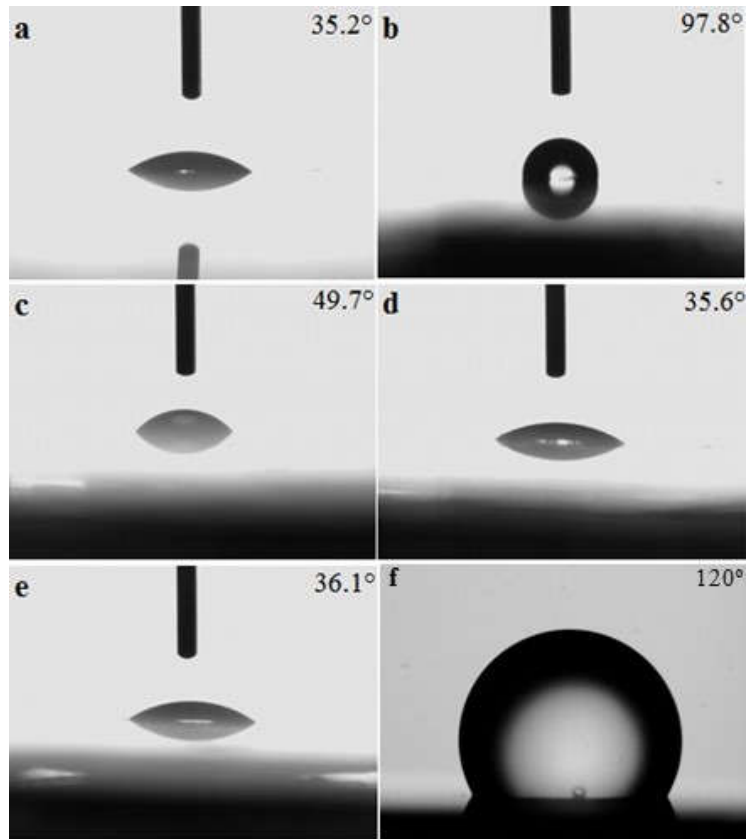


شکل ۱۳- تأثیر تیمارهای مختلف بر زاویه تماس آب فیلم‌های حاصل از نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن همراه با گروه-بندی میانگین‌ها به روش دانکن

می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که بین تیمارهای مختلف از نظر زاویه تماس آب، در سطح پنج درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد. به طور کلی زاویه تماس آب در جهت مماسی بیشتر از جهت شعاعی مشاهده شد ولی این مقدار اختلاف قابل توجه نیست [۵۳]. بیشترین زاویه تماس در تیمار چوب با CNC/PDMS مشاهده شد که احتمالاً ماهیت آب‌گریز عامل PDMS و برهم‌کنش بین CNC و PDMS و همچنین برقراری پیوند هیدروژنی با سطح چوب، سبب کاهش نفوذ آب و در نتیجه افزایش زاویه تماس می‌شود [۴۵، ۴۶، ۴۷]. نتایج با یافته‌های Zhong و همکاران (۲۰۲۲) که با افزودن PDMS به کامپوزیت ژئوپلیمر سبب افزایش زاویه تماس شدند، مطابقت دارد [۴۵].

تصاویر به دست آمده از اندازه‌گیری زاویه تماس آب بر روی فیلم‌های تهیه شده از نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در شکل ۱۴ a تا f، نشان داده شده است. زاویه تماس هر ترکیب در گوشه سمت راست هر تصویر ذکر شده است. مطابق تصاویر، بیشترین زاویه تماس در فیلم‌های CNC/PDMS و PDMS خالص مشاهده شد (شکل ۱۴ b و f).

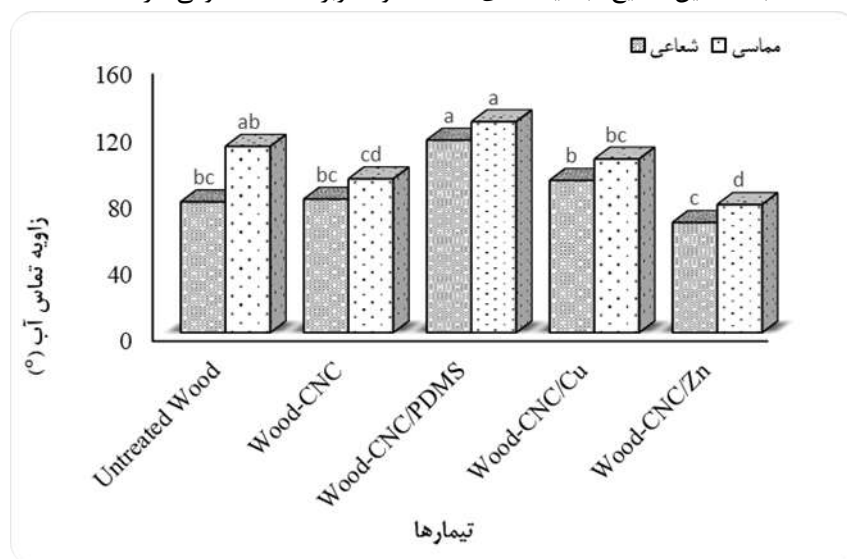
**زاویه تماس آب چوب‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن**  
شکل ۱۵ تأثیر تیمارهای مختلف بر زاویه تماس آب چوب‌های تیمار نشده و تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در جهات شعاعی و مماسی همراه با گروه‌بندی میانگین‌ها به روش دانکن را نشان



شکل ۱۴- زاویه تماس آب فیلم‌های حاصل از (a) CNC، (b) CNC/PDMS، (c) CNC/Cu، (d) CNC/Zn، (e) CNC/Ag، (f) PDMS

Tamantini و همکاران (۲۰۲۳) که با افزودن CNC به پوشش‌های چوبی آکرلیکی بر پایه آب، موفق به افزایش زاویه تماس (حدود ۵۰-۶۵ درجه) در دو گونه چوبی راش و صنوبر شدند همخوانی دارد [۴۸].

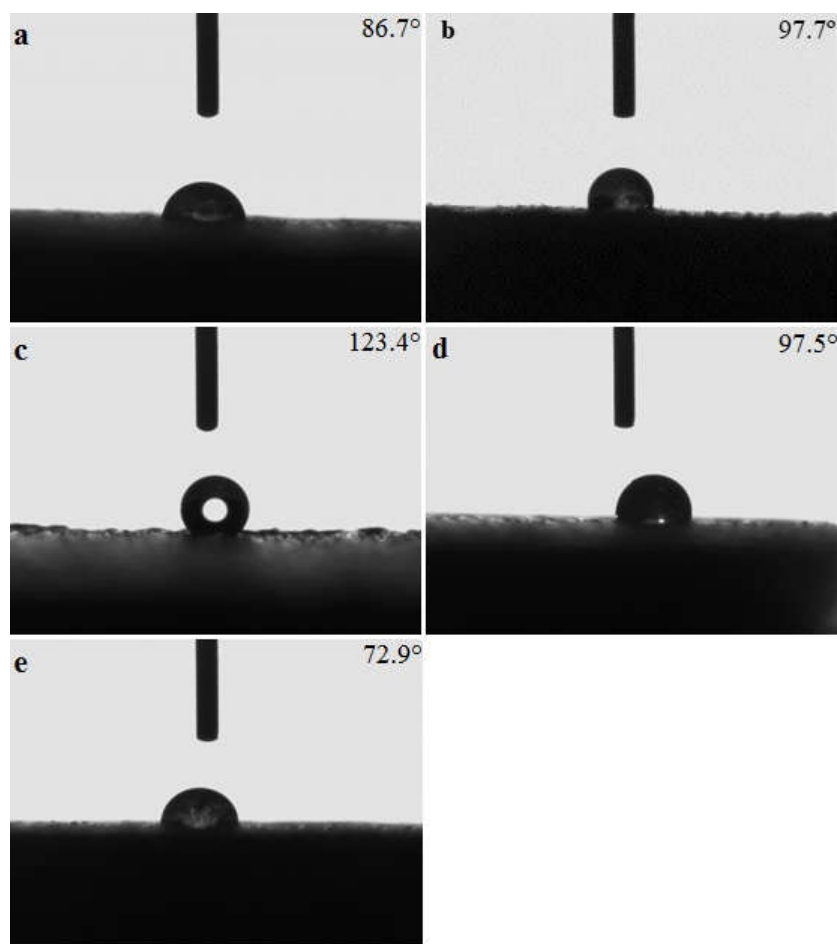
در ارتباط با تیمار چوب با CNC خالص، نتایج بیانگر آب‌گریز شدن سطح چوب‌های تیمار شده با این ماده است که می‌تواند به دلیل برقراری پیوندهای هیدروژنی بین سطح چوب و CNC باشد. این نتایج با یافته‌های



شکل ۱۵- تأثیر تیمارهای مختلف بر زاویه تماس آب چوب‌های تیمار نشده و تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در جهات مماسی و شعاعی همراه با گروه‌بندی میانگین‌ها به روش دانکن

موجود در سطح چوب بوده که ظرفیت برقراری پیوند هیدروژنی با قطره را کاهش می‌دهد. چوب تیمار نشده و تیمار با CNC/Zn زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه را نشان می‌دهند؛ بنابراین این دو، در دسته‌ی سطوح آب‌دوست قرار می‌گیرند که نشان دهنده عدم پوشش کافی و در دسترس بودن گروه‌های هیدروکسیل آزاد موجود در سطح برای برقراری پیوند هیدروژنی با آب است. میزان افزایش وزن کمتر که در تیمار CNC/Zn بعد از اشباع مشاهده شد (جدول ۱) می‌تواند دلیلی بر عدم پوشش کافی سطح باشد که به آن اشاره شد.

تصاویر حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس آب چوب تیمار نشده و چوب‌های تیمار شده با نانو کریستال سلولز و ترکیبات عامل دار شده آن در شکل‌های ۱۶ a تا e، نشان داده شده است. مطابق این تصاویر بیشترین زاویه تماس در چوب تیمار شده با CNC/PDMS به میزان ۱۲۳ درجه، مشاهده شد که بیانگر آب‌گریز شدن سطح چوب تیمار شده با این ترکیب است. چوب‌های تیمار شده با CNC خالص و CNC/Cu به ترتیب با زاویه تماس ۹۷/۷ و ۹۷/۵ جزء سطوح آب‌گریز قرار می‌گیرند که بیانگر نقش کلیدی CNC در پوشاندن گروه‌های هیدروکسیل آزاد



شکل ۱۶- زاویه تماس آب (a) چوب تیمار نشده و چوب‌های تیمار شده با (b) CNC، (c) CNC/PDMS، (d) CNC/Cu، (e) CNC/Zn

## نتیجه‌گیری

چوب که معمولاً با آب تعامل دارند قادر به افزایش مقاومت به جذب آب بوده و می‌تواند افق‌های تازه‌ای را برای دستیابی به نسل جدیدی از مواد حفاظتی دوستدار محیط‌زیست فراهم کند. همچنین CNC به دلیل قابلیت تشکیل شبکه‌ای منسجم از پیوندهای هیدروژنی در سطح چوب، می‌تواند آن را از آب‌دوست به آب‌گریز و حتی ابر آب‌گریز تبدیل کند، در صورتی که با پلیمر مناسبی عامل دار شود (در اینجا PDMS).

## سپاسگزاری

نگارندگان از دانشکده شیمی، دانشکده فیزیک و دانشکده مهندسی مواد دانشگاه پارما، ایتالیا و همچنین موسسه CNR IVALSا، فلورانس، ایتالیا که برخی از مواد و تجهیزات لازم برای انجام این تحقیق را فراهم نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## منابع

- [1] Basile, R., Bergamonti, L., Fernandez, F., Graiff, C., Haghghi, A., Isca, C., Lottici, P.P., Pizzo, B., and Predieri, G., 2018. Bio-inspired consolidants derived from crystalline nanocellulose for decayed wood. *Carbohydrate Polymers*, 202:164–171.
- [2] Lars Elof, B., 2008. Aspects on wettability and surface composition of modified wood, Licentiate Thesis, KTH- Stockholm, Sweden.
- [3] Parsapajouh, D., Faezipour, M., and Taghiyari, H., 2009. *Industrial Timber Preservation*, 4th Ed., Tehran University Publications, 657 pp (in Persian).
- [4] Mohebbi, B., Fallah Moghadam, P. and Kazemi Najafi, S., 2011. Swelling and its trend in wood plastic composite prepared by polypropylene and acetylated fibers. *Journal of Forest and Wood Products*, 64: 185-196.
- [5] Habouria, M., Ouertani, S., Ben Mansour, N., Azzouz, S., and Elaieb, M. T., 2025. Influence of Microwave Power and Heating Time on the Drying Kinetics and Mechanical Properties of *Eucalyptus gomphocephala* Wood. *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, vol. 23, no. 1: 345–360.
- [6] Calovi, M., and Rossi, S., 2024. Enhancing wood coatings with red beetroot-derived pigments: Investigating synergy with UV absorber and composite filler for improved durability and aesthetics. *Progress in Organic Coatings*, 192, 108529: 1-16.
- [7] Muñoz-Núñez, C., Fernández-García, M., and Muñoz-Bonilla, A., 2022. Chitin Nanocrystals:

این مطالعه با هدف بررسی امکان استفاده از نانوکریستال‌های سلولز به عنوان ماده‌ی حفاظتی جهت افزایش مقاومت به آب در چوب صنوبر انجام شد. دستیابی به سوسپانسیون پایدار از نانو کریستال سلولز همراه با فیلمی جامد و شفاف نتیجه هیدرولیز اسیدی آلفا سلولز بود. نتایج به دست آمده از بررسی‌های میکروسکوپی توسط AFM، ESEM و TEM نشان داد که نانوکریستال‌های سلولز میله مانند با قطری حدود ۲۰-۵ نانومتر و طولی حدود ۱۰۰-۸۰ نانومتر از آلفا سلولز استخراج شدند. همچنین طبق رابطه سگال شاخص کریستالیت (CI) نانوکریستال‌های سلولز به دست آمده به میزان ۸۸/۹ درصد محاسبه شد. به طور کلی مقادیر بالای کریستالیت نانو کریستال سلولز حاصل از آلفا سلولز، علاوه بر افزایش سختی، استحکام و مقاومت، آن را به منبعی مناسب و رقابتی نسبت به سایر منابع سلولزی موجود تبدیل می‌کند.

بررسی‌های طیف‌سنجی میکرو رامان مربوط به ترکیبات عامل دار شده نانو کریستال سلولز، نشان داد که عامل دار شدن نانو کریستال سلولز در تمامی موارد به درستی صورت گرفته است. از دلایل انتخاب این ترکیبات از میان گزینه‌های مختلف، تشکیل سوسپانسیون پایدار و بدون هیچ رسوب و تغییری در ساختار نانو کریستال سلولز بود که بررسی‌های طیف‌سنجی حاصل از پودر و فیلم‌های تهیه شده، به خوبی این امر را تأیید نمود. بیشترین افزایش وزن پس از اشباع در نمونه‌های چوبی تیمار شده با CNC/PDMS، CNC/Cu و CNC به دست آمد و کمترین مقدار افزایش وزن در نمونه‌های تیمار شده با CNC/Ag و CNC/Zn مشاهده شد. تیمارهای CNC/PDMS و CNC بیشترین افزایش زاویه تماس و مقاومت در برابر آبشویی را نشان دادند که به دلیل ماهیت آب‌گریز PDMS و تأثیرات متقابل بین PDMS و سلولز، ایجاد شد. همچنین زاویه تماس ۳۵/۲ درجه در فیلم CNC خالص این نتیجه را آشکار ساخت که اگر CNC به تنهایی به کار رود بسیار آب‌دوست است؛ بنابراین برای ایجاد ویژگی آب‌گریزی باید در ترکیب با ماتریس به کار رود. به طور کلی، CNC با محدود کردن گروه‌های هیدروکسیل در دسترس در سطح

- Review: Structure, Properties and Nanocomposites. Chemical Society Reviews, 40, 3941-3994.
- [21] Cross, L., Schueneman, G., Mintz, E., Shanhong, Xu, Girouard, N., Shofner, M., and Meredith, C., 2013. Nanocellulose Reinforced Epoxy Elastomer.
- [22] Hongzhang, Chen. 2014. Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice, ISBN: 978-7-122-18975-2 Chemical Industry Press, Institute of Process Engineering, And CAS. Beijing. China.
- [23] Enayati, A.A., 2006. Physics of Wood, Tehran University Press, 1th Edition: 293 pp.
- [24] Ciolacu, D., Ciolacu, F., and Popa, V. I., 2011. Amorphous Cellulose-Structure and Characterization. Cellulose Chemistry and Technology, 45 (1-2), 13-21.
- [25] Jusic, J., Tamantini, S., Romagnoli, M., Vinciguerra, V., Di Mattia, E., Zikeli, F., Cavalera, M., and Scarascia Mugnozza, G., 2021. Improving sustainability in wood coating: Testing lignin and cellulose nanocrystals as additives to commercial acrylic wood coatings for bio-building. Iforest—Biogeosciences For. 14, 499–507.
- [26] Marini, F., Zikeli, F., Corona, P., Vinciguerra, V., Manetti, M., Portoghesi, L., Mugnozza, G., and Romagnoli, M., 2020. Impact of Bio-Based (Tannins) and Nano-Scale (CNC) Additives on Bonding Properties of Synthetic Adhesives (PVAc and MUF) Using Chestnut Wood from Young Coppice Stands. Nanomaterials, 10, 956.
- [27] Yi, J., Chen, Y., Liu, J., Yin, J., and Wang, J., 2025. Study on variable amplitude fatigue performance of CFRP reinforced glued laminated timber beam. Structures Volume 71, January 2025, 107947.
- [28] Haghghi Poshtiri, A., Sepahvand S., Jonoobi, M., Ashori, A., Karimi, A. N., Hasanzadeh Fard, F., Bergamonti, L., Graiff, C., and Palanti, S., 2024. Functionalized cellulose nanocrystals for enhanced wood protection: Synthesis, characterization, and performance. Industrial Crops & Products 222, 120021: 1-20.
- [29] Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Muir, A.D., and Falk, G., 2008a: Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. Express Polym Lett 2:502–510.
- [30] Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Stumborg, M., and Huneault, M.A., 2008b: Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. J Appl Polym Sci 109:3804–3810.
- [31] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Anderson, D.P., Huneault, and M.A., 2009a. Pea starch-based composite films with pea hull fibers and pea hull fiber-derived nanowhiskers. Polymer Engineering Science 49:369–378.
- [32] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., and Cao, X., and Anderson, D.P., 2009b. Bio nanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed Environmentally Friendly Materials for the Development of Bioactive Films. Coatings, 12, 144: 1-17.
- [8] Arpanaei, A., Fu, Q., and Singh, T., 2024. Nanotechnology approaches towards biodeterioration-resistant wood: A review. Journal of Bioresources and Bioproducts, 9: 3-26.
- [9] Kamel, S., 2007. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. Express Polymer Letters, 1(9): 546-575.
- [10] Douglas, J., Gardner, a., Gloria, S., Oporto, a., Ryan Mills, a., and Ahmed Said Azizi, S., 2008. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. Journal of Adhesion Science and Technology, 22: 545–567.
- [11] Maaloul, N., Ben Arfi, R., Rendueles, M., Ghorbal, A., and Diaz, M., 2017. Dialysis-free extraction and characterization of cellulose crystals from almond (*Prunus dulcis*) shells. Journal of Materials and Environmental Sciences, Volume 8, Issue 11, Page 4171-4181.
- [12] Rao, A., Divoux, T., Owens, C. E., and Hart, A. J., 2022. Printable, castable, nanocrystalline cellulose-epoxy composites exhibiting hierarchical nacre-like toughening. Cellulose, Volume 29: 2387-2398.
- [13] Trache, D., Thakur, V. K., and Boukherroub, R., 2020. Cellulose nanocrystals/graphene hybrids - A promising new class of materials for advanced applications. Nanomaterials, 10 (8) 1523: 1-34.
- [14] Moodley, K.G., Arumugam, V., and Barhoum, A. 2022. Nanocellulose-Based Materials for Wastewater Treatment. In: Barhoum, A. (eds) Handbook of Nanocelluloses. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-89621-8\\_48](https://doi.org/10.1007/978-3-030-89621-8_48).
- [15] Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. Sh., Masruchin, N., Brosse, N., and Hussin M. H., 2020. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. Frontiers in Chemistry, 2020, 8, pp.392: 1-33.
- [16] Salajkova, M., 2012 Nanocelluloses-surface modification and use in functional materials, Licentiate Thesis, KTH- Stockholm, Sweden.
- [17] Balat, M., Balat, H., and Oz, C., 2008. Progress in bioethanol processing. Progress in Energy and Combustion Science, 34(5): 551-573.
- [18] Noushivani, N., Ghanbarzadeh, B., and Entezami, A., 2012. Effect of cellulose nanocrystal and polyvinyl alcohol on the physical properties of starch based bionanocomposite films. Iranian J Nutr Sci Food Technol, 7(1): 63-74.
- [19] Moran, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., and Vazquez, A., 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, Cellulose, 15(1): 149-159.
- [20] Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J., 2011. Cellulose Nanomaterials

- oxides as catalytically active species. *ACS Catal.* 6 (4), 2473–2481.
- [44] Cusco, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Buguo Wang, and Callahan, M., 2007. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physics, Materials Science Physical Review B* 75 (16), 165202.
- [45] Zhong, W.L., Zhang, Y.H., Fan, L.F., and Li, P.F., 2022. Effect of PDMS content on waterproofing and mechanical properties of geopolymer composites. *Ceramics International*, Volume 48, Issue 18. 26248-26257.
- [46] Kose, C., Kandemir, M., Kizil, S., Bayraktaroglu, S., and Sonmez, H. B., 2024. Facile preparation of hydrophobic polydimethylsiloxane based reusable oil-absorbents for effective oil/water separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 135. 324-333.
- [47] Santiagoa, A.A.G., Gondima, J.G.S., Tranquilina, R.L., Silvab, F.S., Fernandezb, F.F., Costaa, M.C.B., Motta, F.V., and Bomio, M.R.D., 2020. Development of ZnO/PDMS nanocomposite with photocatalytic/hydrophobic multifunction. *Chemical Physics Letters*, 740, 137051. 1-7.
- [48] Tamantini, S., Bergamasco, S., Zikeli, F., Humar, M., Cavalera, M., and Romagnoli, M., 2023. Cellulose Nano Crystals (CNC) as Additive for a Bio-Based Waterborne Acrylic Wood Coating. Decay, Artificial Weathering, Physical and Chemical Tests. *Nanomaterials*, 13, 442. 1-22.
- [49] Lu, P., and Hsieh, Y. L., 2009. Cellulose nanocrystal-filled poly (acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes. *Nanotechnology*, 20, 415604.
- [50] Matsunaga, H., Kiguchi, M., and Evans, P. 2009. Microdistribution of coppercarbonate and iron oxide nanoparticles in treated wood. *Journal of Nanoparticle Research*. 11. 1087–1098.
- [51] Hassan, M.L., Fadel, S.M., and Hassan, E.A., 2018. Acrylate/Nanofibrillated Cellulose Nanocomposites and Their Use for Paper Coating. *J. Nanomater.* 4953834.
- [52] Law K.Y., 2014. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity. Getting the Basics Right. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol 5, Issue 4. 686-688.
- [53] Gavrilovic-Grmusa, I., Djiporovic-Momcilovic, M., Popovic, M., Popovic, J., and Medved, S., 2013. Wetting Properties of Beech, Fir and Poplar Interacting with Different Molar-Mass Urea-Formaldehyde Resins, *Pro Ligno*, 9 (4).133-143.
- from pea hull fiber. effect of hydrolysis time. *Carbohydr Polymer*, 76.607–615.
- [33] García, N.L., Famá, L., Dufresne, A., Aranguren, A., and Goyanes, S., 2009a. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Res Int* 42.976– 982.
- [34] García, N.L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., and Goyanes, S., 2009b. Physico mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. *Macromol Mater Engineering*, 294.169–177.
- [35] Zeng, X., Xu, G., GAO, Y., and An, Y., 2010. Surface wettability of (3-aminopropyl) triethoxysilane self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. B*, 115, 450–454.
- [36] Segal, L., Creely, J.J., Martin, Jr, A.E., and Conrad, C.M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, volume 29, Issue 10. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- [37] Liu, X., Dong, H., and Hou, H., 2015. Optimization of Preparation of Cellulose Nanocrystals from Peanut Shells Using Response Surface Methodology, *Advance Journal of Food Science and Technology* 7(6). 466-473.
- [38] Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13(2). 171 -180.
- [39] Habibi, Y. and Vignon, M.R., 2008. Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. *Cellulose*, 15(1). 177-185.
- [40] Agarwal, U.P., Reiner, R.S., and Ralph, S.A., 2010. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy. univariate and multivariate methods. *Cellulose* 17, 721–73.
- [41] Motaung, T. E., and Mtibe, A., 2015. Alkali Treatment and Cellulose Nanowhiskers Extracted from Maize Stalk Residues, *Materials Sciences and Applications*, 6, 1022-1032.
- [42] Bae, S.C., Lee, H., Lin, Z., and Granick, S., 2005. Chemical imaging in a surface forces apparatus. confocal Raman spectroscopy of confined poly (dimethylsiloxane). *Langmuir* 21(13), 5685–5688.
- [43] Deng, Y., Handoko, A.D., Du, Y., Xi, Sh., and Yeo, B. S., 2016. In situ Raman spectroscopy of copper and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction. identification of CuIII