

اصلاح چوب پالونیا توسط دی متیلول دی هیدروکسی اتیلن اوره اصلاح شده (mDMDHEU) و بررسی تأثیر آن بر برخی ویژگی‌های فیزیکی

محمدهادی رضوانی^{۱*}، آیسونا طلایی^۲ و حسینعلی رجیبی جم حیدری^۳

*۱- نویسنده مسئول، کارشناس ارشد، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

پست الکترونیک: Rezvani_h@yahoo.com

۲- استادیار، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۹۶

چکیده

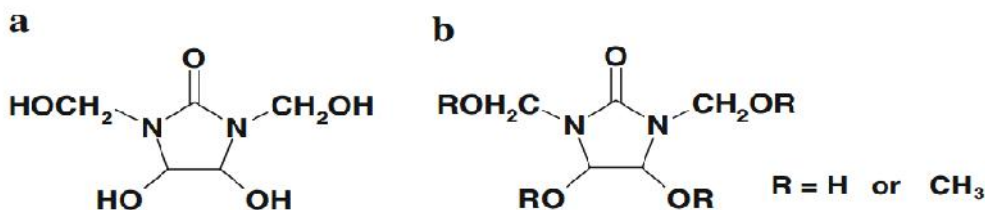
یکی از راه‌کارهای مهم افزایش گستره کاربرد اصلاح خواص چوب، بهره‌گیری از گروه‌های عاملی فعال در ساختار چوب یا به اصطلاح آغشته کردن با ترکیبات N- متیلول است. هدف از این تحقیق، بررسی ویژگی‌های فیزیکی چوب پالونیا پس از اصلاح با رزین دیواره‌ای Polycrease ECR، به نام دی متیلول دی هیدروکسی اتیلن اوره اصلاح شده (mDMDHEU) بود. نمونه‌های آزمون فیزیکی بر اساس استاندارد ASTM و EN تهیه گردیدند و به روش سلول تهی اصلاح شده در دو سطح غلظت ۱۵ و ۲۵ درصد از رزین اشباع شدند. پلیمریزاسیون رزین تحت اعمال دما در آن در بازه زمانی ۲۴ ساعت، به ترتیب در دو دمای ۱۴۵ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. درصد افزایش وزن، تورم حجمی، جذب آب، واکنشیدگی حجمی، اثر ضد واکنشیدگی، آبشویی و زاویه تماس اندازه‌گیری شد. افزایش سطح غلظت mDMDHEU، به افزایش وزن و حجم‌شدگی دیواره سلولی چوب منتهی شد. بیشترین درصد افزایش وزن (۱۰/۷۰ درصد) و ضریب حجم‌شدگی (۶/۸۵ درصد) در سطح ۲۵ درصد mDMDHEU و دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. در مقایسه با چوب اصلاح نشده، ثبات ابعاد چوب اصلاح شده با mDMDHEU، در اثر افزایش سطح جذب پلیمر، بهبود یافته و جذب آب کاهش داشته است، به طوری که بیشترین پایداری ابعاد در سطح حاوی ۲۵ درصد mDMDHEU و دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. به علاوه اینکه تیمار mDMDHEU، به آبشویی مقاوم بود. اندازه‌گیری زاویه تماس، بهبود آب‌گریزی چوب را پس از اصلاح تأیید کرد. اصلاح با mDMDHEU، بهبود معنی‌دار خواص فیزیکی را به همراه داشت. به طوری که بهبود مقاومت فیزیکی چوب اصلاح شیمیایی شده را می‌توان به کاهش رطوبت، حجم‌شدن دیواره سلولی و مسدود شدن منافذ در اثر واکنش‌پذیری بالای mDMDHEU، با پلیمر دیواره سلول چوب نسبت داد.

واژه‌های کلیدی: ویژگی‌های فیزیکی، Polycrease ECR (mDMDHEU)، چوب پلیمر دیواره‌ای، جذب آب، ضریب حجم‌کنندگی.

مقدمه

امروزه حفاظت چوب در برابر عوامل مخرب به عنوان شاخصی در پایداری سازه‌های چوب ساختمانی محسوب می‌شود، به طوری که سالانه ده‌ها ماده شیمیایی برای حفاظت از چوب تولید و به ثبت می‌رسند (Verma *et al.*, 2013; Militz and Norton, 2009). یکی از این مواد شیمیایی Polycresol ECR یا دی متیلول دی هیدروکسی اتیلن اوره اصلاح شده ($mDMDHEU^1$) است. این رزین عمدتاً برای منسوجات توسعه یافته کمتر در صنایع چوب مورد استفاده قرار گرفته است (Hill, 2006). فرایند اصلاح چوب با این رزین گسترش یافته و با نام Belmadur تجاری سازی شده است، زیرا جزئی از ترکیبات N-methylol محسوب می‌شوند و برای عملیات تکمیل و ضد چروک کردن پارچه و الیاف‌های سلولزی کاربردی هستند (شکل ۱a و ۱b) (Maminski *et al.*, 2011; Militz *et al.*, 2016). در فرایند Belmadur، DMDHEU طی دو مرحله تیمار می‌گردد، مرحله اول اشباع چوب با محلول آب و عامل اتصال‌دهنده توسط سیلندر فشار خلاء و مرحله دوم خشک کردن چوب اشباع شده در دمای بیش از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که باعث شبکه‌ای شدن رزین DMDHEU می‌شود (Gérardin, 2016).

(2016). مولکول DMDHEU متشکل از دو گروه عاملی N-methylol و گروه هیدروکسیل است که با گروه‌های هیدروکسیل مواد سلولزی (الیاف پارچه و چوب) واکنش نشان می‌دهد (Yang *et al.*, 2009; Ibrahim *et al.*, 2008). تیمارپذیری یکی از ویژگی‌های مهم کاربردی چوب است که به چگونگی نفوذ، جریان مایع و پخشودگی (diffusion) رزین در دیواره سلول می‌پردازد. نتایج بررسی ویژگی‌های آناتومیکی گونه‌های چوب مختلف و نقش آنها در نفوذپذیری، جریان و پخشودگی، سبب یافتن تیمارهای مطلوبی خواهد شد (Kluppel and Mai, 2013). تثبیت و ماندگاری یا اصطلاحاً تیمار با مواد متیلولی و مونومرها در فرایند اصلاح شیمیایی مستلزم روش نوین به نام اصلاح به روش آغشته‌سازی است. اصلاح به روش آغشته‌سازی باعث ایجاد یک پلیمر شیمیایی با منشأ زیست‌پلیمر می‌شود و می‌تواند ویژگی‌های چوب را به شکل یک چوب پلیمر دیواره‌ای با ثبات ابعاد مناسب بهبود دهد (Adamopoulos *et al.*, 2015; Krause *et al.*, 2008; Hill, 2006). تیمار با رزین‌های متیلولی، عامل اتصال‌دهنده چوب پلیمرهای حفره‌ای و دیواره‌ای کمتر بررسی شده است (Yan *et al.*, 2015).



شکل ۱a - DMDHEU (dimethyloldihydroxy-ethyleneurea)، ۱b - DMDHEU اصلاح شده (methylolated) (Militz *et al.*, 2011) modified

تورم حجمی دائم دیواره سلول و کاهش تغییر بعد چوب می‌گردد. نتایج اصلاح چوب با DMDHEU، افزایش کارایی ضد واکنشیدگی (ASE) تا ۷۰ درصد و بیشتر را نشان داده است (Krause *et al.*, 2008; Militz *et al.*, 2011).

در اثر واکنش‌پذیری عامل‌های اتصال‌دهنده DMDHEU با ترکیبات تشکیل‌دهنده چوب (سلولز، همی سلولز و لیگنین) پلی‌کندانس شدن یا بسپارش دیواره سلول اتفاق می‌افتد. تیمار چوب با DMDHEU باعث

اصلاحی DMDHEU افزایش یابد که این افزایش موجب کاهش ترشوندگی می‌گردد (Petric *et al.*, 2007; Gérardin, 2015).

البته تأثیر Polycrase ECR بر خواص کاربردی چندین گونه چوب از قبیل صنوبر مورد بررسی قرار گرفته است (Talaei and Rezvani, 2016)، ولی تأثیر دی متیلول دی هیدروکسی اتیلن اوره اصلاح شده (mDMDHEU) بر خواص فیزیکی چوب بی‌آنکه تیمارهای اصلاحی همانند اصلاح شیمیایی بر روی چوب انجام شود، کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو، این پژوهش به ارزیابی و مقایسه تأثیر اصلاح با mDMDHEU بر ویژگی‌های فیزیکی چوب- پلیمر پالونیا می‌پردازد. Polycrase ECR اصلاح شده (mDMDHEU) به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی برای اصلاح چوب مورد استفاده قرار گرفت. به همین منظور، تیمار گرمایی در محیط فراگیر خشک با دو سطح دمایی ۱۴۵ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد بهینه‌سازی شد. درصد افزایش وزن، جذب آب، واکشیدگی حجمی، تورم حجمی، اثر ضد واکشیدگی، آبشویی و زاویه تماس قطره بررسی شدند.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها

در این بررسی چوب پالونیا پس از انجام برش‌های اولیه از محل ارتفاع برابر سینه، الوارها به‌مدت یک ماه دسته‌بندی شدند تا به رطوبت تعادل محیط نزدیک شوند. سپس نمونه‌ها یا بلوک‌های چوبی به ابعاد و جهات مورد نظر (طولی × شعاعی × مماسی) به‌منظور انجام آزمون‌هایی همانند درصد افزایش وزن، تورم حجمی، جذب آب، واکشیدگی حجمی، کارایی ضد واکشیدگی، آبشویی و زاویه تماس قطره آماده‌سازی شدند (جدول ۱).

بهبود در ویژگی‌ها، ثبات ابعاد و مقاومت به جذب آب عمدتاً در اثر پُر شدن و مسدود شدن گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلول چوب توسط عامل‌ها یا اتصال‌دهنده DMDHEU اتفاق می‌افتد (Hill, 2006; Evans, 2009). با نفوذ رزین DMDHEU به داخل دیواره سلول، عملیات واکنش روی دیواره سلول انجام شده و رزین تثبیت می‌شود. به‌طوری‌که با پلیمر شدن یا جابجایی فضایی لیگنین در جابجایی همی‌سلولزها، دیواره سلول نرم و واکشیده می‌شود (Kaki and Ghorbani, 2013). Hill (۲۰۰۶)، بیان کرد که رزین‌های متیلولی، کارایی بهتری در افزایش ASE نشان داده است. در اثر تیمار با DMDHEU و درصد افزایش وزن (WPG) حدود ۱۰ درصد، ویژگی‌های چوب بهبود یافت. فراوری چوب با DMDHEU، ASE حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد را منجر شد که این میزان با افزایش دمای گیرایی کمی بهبود یافته و در مورد سوزنی‌برگان بیشتر بود. افزایش دمای گیرا کردن یا پلیمریزاسیون سبب بهبودی در پایداری ابعاد می‌شود (Hill, 2006). اصلاح با DMDHEU، جذب آب، شکاف‌خوری و تغییر شکل چوب را کاهش می‌دهد (Yan *et al.*, 2015).

Kluppel and Mai (۲۰۱۳) در بررسی تأثیر شرایط گرمایی بر ساختار شیمیایی چوب اصلاح شده با رزین‌های ترموست بیان کردند که خشک کردن چوب و انعقاد رزین به شدت گرمادهی و واکنش‌پذیری رزین طی مرحله اصلاح بستگی دارد.

مطالعات در زمینه اصلاح گرمایی نشان داده است که با انجام اصلاح گرمایی در شرایط مختلف، سرعت پخش شدن و تحلیل رفتن قطره آب کاهش می‌یابد. این موضوع سبب کاهش میزان جذب آب و ترشوندگی چوب‌های تیمار شده و افزایش ویژگی‌های آب‌گریزی آنها می‌شود (Mirzaei *et al.*, 2012). زاویه تماس ممکن است در اثر تیمار با مواد

جدول ۱- ابعاد و تعداد نمونه‌های آزمونی استاندارد در تعیین ویژگی‌های مقاومتی

تکرار	استاندارد	تعداد	ابعاد (mm ³)	خصوصیات مقاومت
۵	ASTM D-1037	۳۰	۲۰×۲۰×۲۰	جذب آب و واکنشیدگی حجمی
۵	ASTM D-1037	۳۰	۲۰×۲۰×۲۰	کارایی ضد واکنشیدگی
۵	DIN EN-84	۳۰	۲۰×۲۰×۲۰	آبشویی
۵	ASTM D-5946	۳۰	۲۰×۲۰×۲۰	زاویه تماس قطره

اصلاح چوب

قبل از فرایند اصلاح، نمونه‌های آزمونی در دو سطح دمایی ۵۰ و ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن آزمایشگاهی به رطوبت کمتر از ۶ درصد برای انجام پلیمریزاسیون بهتر خشک و با ترازویی با دقت ۰/۰۱ گرم توزین شدند (Yan et al., 2015; Lopes et al., 2015). اشباع نمونه‌ها با Polycrease ECR اصلاح شده (mDMDHEU) با نام تجاری Belmadur در دو سطح غلظت ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی توسط سیلندر اشباع و به‌روش سلول تهی اصلاح شده انجام گردیدند. به‌منظور اشباع نمونه‌ها، فشاری برابر ۲ بار و برای مدت زمان یک ساعت اعمال شد. پس از مرحله اشباع یا تیمار، نمونه‌ها در فویل آلومینیومی پیچیده شدند و به‌منظور پلیمریزاسیون متیلول اصلاح شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۴۵ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد داخل آون آزمایشگاهی قرار گرفتند. در نهایت ابعاد و وزن نمونه‌های آزمونی اندازه‌گیری شد. درصد افزایش وزن (WPG) با توجه به جذب رزین متیلول محاسبه شد (رابطه ۱).

$$B = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

B : تورم حجمی (درصد)؛ V_2 : حجم نمونه بعد از تیمار Hill, (R*L*T)؛ V_1 : حجم نمونه قبل از تیمار (R*L*T) (2006).

ثبات ابعاد و جذب آب

وزن و ابعاد خشک نمونه‌های شاهد و تیمار شده به ترتیب با ترازوی دیجیتال (دقت ۰/۰۱ گرم) و کولیس ورنیه (دقت ۰/۰۲ mm) اندازه‌گیری شدند. سپس نمونه‌ها در حمام آب غوطه‌ور شده و وزن و ابعاد آنها پس از غوطه‌وری در بازه زمانی مشخص اندازه‌گیری شد. اثر ضد واکنشیدگی نیز بر اساس رابطه زیر تعیین شد (رابطه ۳).

$$ASE = \frac{(S_u - S_m)}{S_u} \times 100 \quad (\text{رابطه ۳})$$

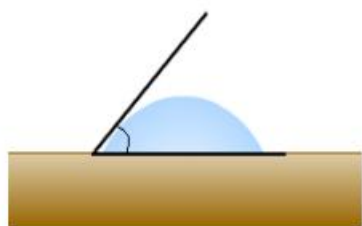
ASE : کارایی ضد واکنشیدگی بر اثر تیمار (درصد)؛ S_u : واکنشیدگی حجمی نمونه شاهد (درصد)؛ S_m : واکنشیدگی حجمی چوب تیمار شده (درصد) (Yan et al., 2015).

آبشویی بلوک‌های چوب

آبشویی ۴ بلوک‌های چوبی به مدت ۱۴ روز، ۷ مرتبه آبشویی (تعویض آب) در هر ۲۴ ساعت یکبار انجام شد. سپس تمام بلوک‌های چوبی در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد

$$WPG = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

WPG : افزایش وزن (درصد)؛ W_2 : وزن نمونه بعد از تیمار؛ W_1 : وزن نمونه قبل از تیمار (Yan et al., 2015). درصد تورم حجمی با توجه به رابطه ۲ محاسبه گردید.



شکل ۳- زاویه تماس قطره در لحظه رهاسازی قطره روی سطح
(Lee et al., 2011)

نتایج

برای تحلیل آماری داده‌ها از آزمون تحلیل واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام گردید. بر اساس نتایج تحلیل واریانس، خواص فیزیکی سطوح تیمار اختلاف آماری معنی‌داری را در سطح اعتماد ۹۹ درصد نشان دادند. مقادیر گروه‌بندی دانکن خواص فیزیکی در سطوح اصلاح با mDMDHEU در دو سطح دمایی ۱۴۵ و ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، در جدول ۲ گزارش شده است.

افزایش وزن و تورم حجمی

میانگین افزایش وزن و تورم حجمی به‌دست آمده در اثر تیمار با غلظت‌ها و شرایط گرمایی مختلف رزین mDMDHEU در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است در اثر واکنش چوب با رزین mDMDHEU تحت شرایط مورد استفاده در این پژوهش، درصد افزایش وزن (WPG) و حجم متفاوت برای هر تیمار به‌دست آمد. با افزایش غلظت رزین mDMDHEU از ۱۵ به ۲۵ درصد میزان افزایش وزن نمونه‌ها (WPG) در اثر جذب رزین mDMDHEU تغییر یافت. شرایط گرمایی مورد استفاده در این مطالعه میانگین متفاوتی از درصد افزایش وزن را برای دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد نشان داد. به‌طوری‌که با افزایش دمای تیمار تا ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد، افزایش وزن کمتری مشاهده شد.

داخل آون آزمایشگاهی قرار گرفتند. در نهایت وزن بلوک‌های چوبی محاسبه شد (رابطه ۴). مطابق بررسی‌ها، آبتیوی بلوک‌های چوبی برحسب درصد بر مبنای وزن خشک اولیه بلوک‌ها بدین طریق به‌دست آمد:

$$L (\%) = ((W_{iw} - W_{fw}) / W_{iw}) \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

L: آبتیوی بلوک‌های چوبی (درصد)؛ W_{iw} : وزن خشک اولیه قبل از غوطه‌وری (درصد)؛ W_{fw} : وزن خشک ثانویه پس از غوطه‌وری (درصد) (Yan et al., 2015).

اندازه‌گیری زاویه تماس قطره

زاویه تماس قطره آب روی سطح نمونه‌های به ابعاد ۲۰×۲۰ میلی‌متر توسط دستگاه زاویه‌سنج (Goniometer) مدل PG-X ساخت کشور سوئیس (این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک و دینامیک را دارد) اندازه‌گیری شد (شکل ۲). زاویه تماس با عکس‌برداری پیوسته طی ۱۰ ثانیه از شکل قطره آب مقطر در دمای اتاق، توسط دوربین متصل به یک دستگاه رایانه محاسبه شد. از آنجایی که معمولاً در نمونه‌هایی که امکان نفوذ قطره در آنها وجود دارد، از زاویه تماس دینامیک استفاده می‌شود، تحقیق انجام شده نیز با زاویه تماس دینامیک قطره آب با حجم قطره ۴/۵ میلی‌لیتر و ۲ بار تکرار در لحظه رهاسازی قطره روی سطح اندازه‌گیری گردید (شکل ۳) (Yan et al., 2015).

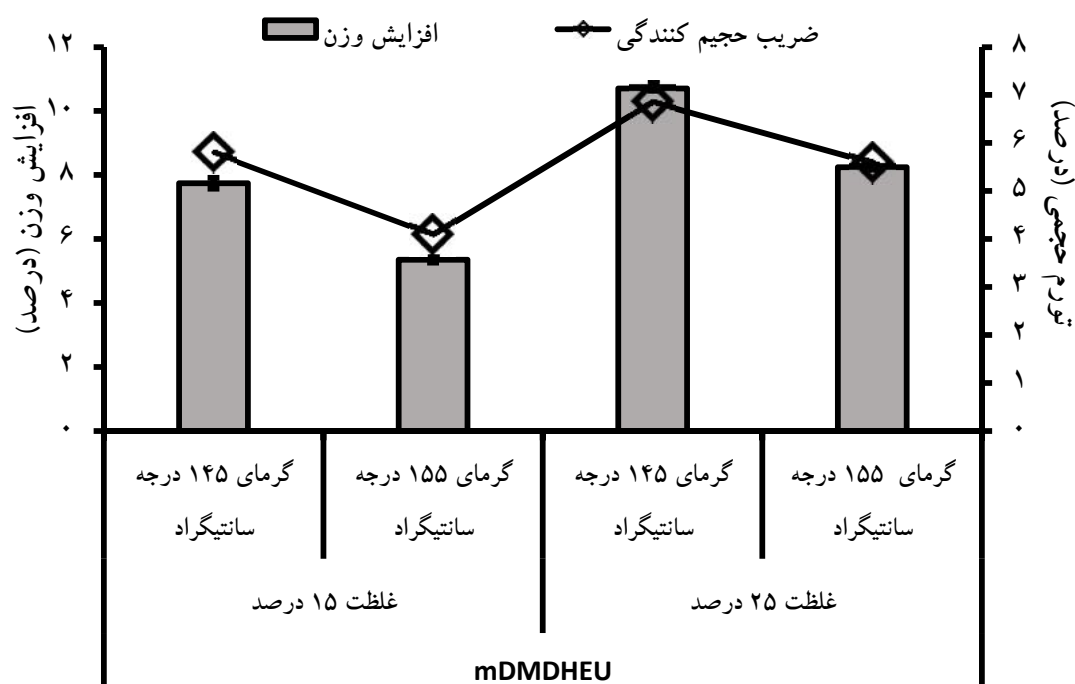


شکل ۲- دستگاه زاویه‌سنج (Goniometer) مدل PG

جدول ۲- نتایج مقایسه اثر مجزای غلظت Polycrase ECR (mDMDHEU) و شرایط گرمایی بر ویژگی‌های فیزیکی چوب اصلاح شده

زاویه تماس قطره (°)	آبشویی (%)	کارایی ضد واکشیدگی ۲۴،۲ ساعت (%)	واکشیدگی حجمی ۲۴،۲ ساعت (%)	جذب آب ۲۴،۲ ساعت (%)	تورم حجمی (%)	افزایش وزن (%)	سطوح متغیر	عوامل متغیر
-	-	-	۵/۰۹(A)*	۳۳/۹۸(A)*	-	-	۰ درصد	غلظت mDMDHEU
			۷/۹۶(A)*	۴۵/۵۱(A)*			۱۵ درصد	
۳۹/۳۶(B)*	۲/۷۱(A)*	۵۷/۵۴(B)*	۳/۲۶(B)*	۲۴/۶۳(B)*	۴/۹۳(B)*	۶/۵۴(B)*		شرایط گرمایی
		۴۷/۰۷(B)*	۵/۸۱(B)*	۳۵/۲۸(B)*			۲۵ درصد	
۴۲/۵۶(A)*	۱/۹۵(B)*	۷۲/۷۸(A)*	۲/۰۷(C)*	۱۸/۶۴(C)*	۶/۲۱(A)*	۹/۴۷(A)*		گرمای خشک ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد
		۵۸/۸۲(A)*	۴/۹۲(C)*	۲۹/۵۸(C)*			گرمای خشک ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد	
-	۱/۶۷(A)*	۳۸/۱۵(B)*	۴/۰۲(A)*	۲۷/۵۹(A)*	۴/۲۱(A)*	۶/۱۴(A)*		گرمای خشک ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد
		۳۲/۱۷(B)*	۶/۸۱(A)*	۳۸/۷۰(A)*				
۵۴/۶۱(A)*	۱/۴۴(B)*	۴۸/۷۳(A)*	۲/۹۳(B)*	۲۳/۹۱(B)*	۳/۲۱(B)*	۴/۵۲(B)*		
		۳۸/۴۲(A)*	۵/۶۴(B)*	۳۴/۸۸(B)*				

*(): حروف انگلیسی داخل پرانتز معرف گروه‌بندی دانکن است.



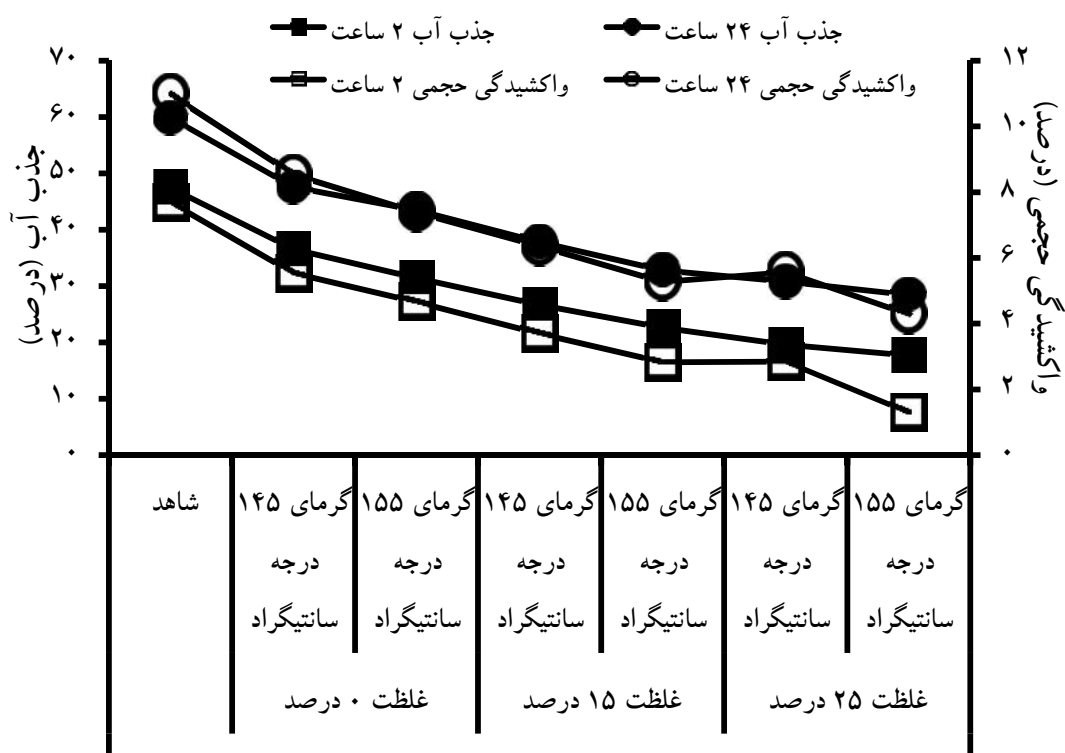
شکل ۴- تأثیر غلظت mDMDHEU و شرایط گرمایی بر درصد افزایش وزن و تورم حجمی چوب تیمار شده

مختلف نشان داد که میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی متفاوت برای هر تیمار به دست آمده است. با افزایش غلظت رزین mDMDHEU از ۰ به ۲۵ درصد، جذب آب و به تبع آن واکنشیدگی حجمی کاهش یافت. بیشترین میزان جذب آب و واکنشیدگی برای نمونه‌های شاهد مشاهده گردید. در مورد شرایط گرمایی نتایج متفاوتی برای نمونه‌های تیمار شده در دمای ۱۴۵ درجه سانتیگراد نسبت به نمونه‌های تیمار شده در دمای ۱۵۵ درجه سانتیگراد به دست آمد. به طوری که با افزایش دمای تیمار از ۱۴۵ به ۱۵۵ درجه سانتیگراد، جذب آب و واکنشیدگی کمتری مشاهده شد. بر اساس نتایج، میزان جذب آب و واکنشیدگی نمونه‌های شاهد نسبت به نمونه‌های اصلاح گرمایی شده بالاتر بود. بنابراین به نظر می‌رسد، اتصال عرضی رزین mDMDHEU با دو گروه هیدروکسیل در اثر گرمادهی در دیواره سلول تشکیل شود و در نهایت جذب آب و واکنشیدگی کاهش می‌یابد.

مقدار تورم حجمی نشان داد که با افزایش غلظت رزین mDMDHEU، درصد تورم حجمی بهبود یافت. با توجه به نتایج در اثر ماندگاری رزین، مقدار تورم حجمی متفاوت برای هر تیمار به دست آمد. نتایج شرایط گرمایی در دماهای مختلف بیانگر تفاوت در میزان تورم حجمی بود، به طوری که با افزایش دمای تیمار از ۱۴۵ درجه سانتیگراد به ۱۵۵ درجه سانتیگراد، درصد تورم حجمی کمتری مشاهده شد. همچنین بالاترین میزان تورم حجمی برای نمونه‌های تیمار شده در دمای ۱۴۵ درجه سانتیگراد به دست آمد.

جذب آب و واکنشیدگی حجمی

رابطه بین جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌های اصلاح شده با رزین mDMDHEU در شکل ۵ ارائه شده است. بر اساس نتایج، جذب آب نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد کاهش یافت. در اثر تیمار با رزین mDMDHEU در شرایط گرمایی و غلظت‌های



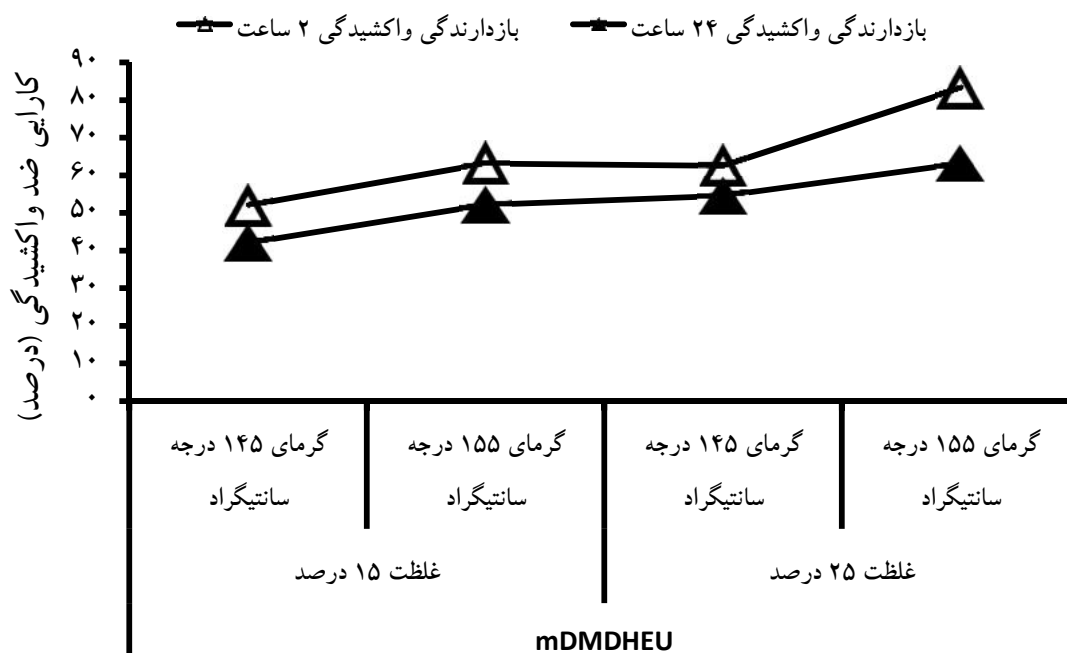
شکل ۵- تأثیر غلظت mDMDHEU و شرایط گرمایی بر درصد جذب آب و واکسیدگی حجمی چوب تیمار شده

آبشویی

مشاهدات جدول ۳، مقادیر به دست آمده از آبشویی رزین mDMDHEU را در دو سطح غلظت و دمای متفاوت نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، میانگین آبشویی برای دو سطح غلظت رزین متفاوت بود. به طوری که برای نمونه‌های تیمار شده در سطح غلظت بالاتر (۲۵ درصد)، مقدار آبشویی کمتر و برای نمونه‌های تیمار شده در سطح غلظت پایین‌تر (۱۵ درصد)، مقدار آبشویی بیشتری به دست آمد. احتمالاً علت کاهش آبشویی نمونه‌های تیمار شده با سطح غلظت پایین، خروج بخش قابل توجهی از مواد استخراجی طی دوره آبشویی بوده است. شرایط گرمایی نمونه‌های تیمار شده با دو سطح متفاوت نشان داد که در نمونه‌های تیمار شده با سطح دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد میزان آبشویی کاهش پیدا کرده است. بنابراین به نظر می‌رسد، اختلاف میانگین جزئی دو سطح دمایی بیانگر این است که دمای بالا باعث کاهش آبشویی مواد شده که در نهایت تثبیت بهتر رزین را به دنبال دارد.

کارایی ضد واکسیدگی (ASE)

با توجه به نتایج رابطه مستقیمی بین غلظت رزین و اثر ضد واکسیدگی وجود دارد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رزین mDMDHEU، اثر ضد واکسیدگی نیز افزایش یافت، به طوری که در پایان دوره غوطه‌وری، بیشترین میانگین اثر ضد واکسیدگی در سطح ۲۵ درصد غلظت به دست آمد. کارایی ضد واکسیدگی در ساعت اول غوطه‌وری به ویژه در سطح بالاتر غلظت، مقدار بیشتری را نشان داد. کمترین کارایی ضد واکسیدگی در سطح ۱۵ درصد غلظت گزارش گردید. نتایج تیمار گرمایی در دماهای مختلف بیانگر تفاوت در میزان کارایی ضد واکسیدگی (ASE) بود. میانگین کارایی ضد واکسیدگی به دست آمده بر اثر تیمار گرمایی در دمای مختلف نشان داد که تیمار با سطح دمایی بالاتر (۱۵۵ درجه سانتی‌گراد) نسبت به تیمار با سطح دمایی پایین‌تر (۱۴۵ درجه سانتی‌گراد)، کارایی ضد واکسیدگی بیشتری داشت (شکل ۶).



شکل ۶- تأثیر غلظت mDMDHEU و شرایط گرمایی بر درصد کارایی ضد واکسیدگی چوب تیمار شده

جدول ۳- میانگین آبشویی نمونه‌ها در سطوح غلظت mDMDHEU و شرایط گرمایی

آبشویی (%)	شرایط گرمایی (°C)	mDMDHEU (%)
۲/۸۲	گرمای ۱۴۵	غلظت ۱۵
۲/۵۰	گرمای ۱۵۵	
۲/۳۰	گرمای ۱۴۵	غلظت ۲۵
۲/۱۰	گرمای ۱۵۵	

زاویه تماس قطره

نتایج زاویه تماس قطره نشان داد که اختلاف میانگین قابل توجه بین بالاترین و پایین‌ترین سطح غلظت و نمونه‌های شاهد وجود دارد. تیمار گرمایی باعث افزایش زاویه تماس قطره شده است. به عبارت دیگر، ترشوندگی سطح نمونه‌ها با انجام تیمار گرمایی کاهش قابل توجهی نسبت به نمونه‌های شاهد داشت. در حالت کلی نیز کمترین زاویه تماس قطره آب (بیشترین ترشوندگی) در نمونه‌های شاهد گزارش گردید.

افزایش و کاهش زاویه تماس سطح نسبت به قطره آب به ترتیب نشانه آب‌گریزی یا آب‌دوست‌تر شدن آن است. در جدول ۴ تغییر زاویه تماس قطره آب در چوب تیمار شده در ۱۰ ثانیه نشان داده شده است. نتایج این اندازه‌گیری نشان داد که تیمار سطح چوب با رزین mDMDHEU سبب افزایش زاویه تماس قطره آب می‌شود. به طوری که بیشترین افزایش زاویه تماس قطره آب بر اثر تیمار سطح با غلظت ۲۵ درصد و بعد غلظت ۱۵ درصد اندازه‌گیری شد. همچنین

جدول ۴- زاویه تماس به دست آمده از تیمار چوب با mDMDHEU در دو غلظت متفاوت و شرایط گرمایی یکسان

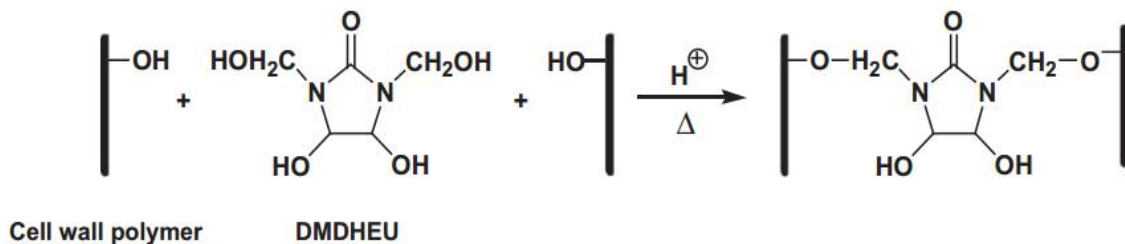
غلظت mDMDHEU (%) و شرایط گرمایی ۱۵۵ °C		شاهد	صفت اندازه گیری شده
۲۵%	۱۵%		(°)
۸۵/۱۳	۷۸/۷۳	۲۲/۶۷	زاویه تماس قطره

بحث

گروه‌های متیلول و هیدروکسیل از طریق باندهای استال با یکدیگر واکنش نشان می‌دهند که شامل:

- ۱- اتصال عرضی با گروه‌های هیدروکسیل چوب (شکل ۷)؛
- ۲- هیدرولیز گروه‌های متیلول با فرمالدهید و گروه‌های NH؛
- ۳- بسپارش با گروه‌های NH از طریق باندهای متیلول؛
- ۴- بسپارش با گروه‌های هیدروکسیل الکل از طریق باندهای اتری (Krause *et al.*, 2008).

رزین DMDHEU مشتقی از اوره، گلی‌اکسال^۱ و فرمالدهید است (Schindler and Hauser, 2004). گلی‌اکسال یک آلدئید زرد رنگ است (Mansouri *et al.*, 2011) که نسبت به فرمالدهید سمیت و تخریب‌پذیری بسیار کمتری دارد و می‌تواند با افزودن گروه‌های عاملی فعال، نقش مهمی در افزایش واکنش‌پذیری با سایر مواد داشته باشد (Lei *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2011). در سازوکار واکنش و تیمار چوب با رزین‌های متیلولی،



شکل ۷- واکنش شیمیایی DMDHEU با پلیمر دیواره سلول چوب: اتصال عرضی پلیمر دیواره سلولی از طریق واکنشگر و گروه‌های هیدروکسیل (Xie *et al.*, 2010)

دیواره سلول از یکسو با کاهش دسترسی به تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد و اتصال چوب با آب، آب آغشتگی را کاهش داده و از سوی دیگر با اشغال کردن بخشی از فضای خالی حفره‌ها و با قرارگیری در داخل روزنه‌ها، باعث کاهش شدید ابعاد این روزنه‌ها شده و ورود مولکول‌های آب را با مشکل مواجه کرده است و بدین ترتیب جذب آب و واکنش‌پذیری را کاهش داده و دیواره سلول را نرم و متورم کرده است (Lopes *et al.*, 2013; Kaki and Ghorbani, 2013). افزایش غلظت رزین در داخل حفره‌ها و دیواره‌های سلول موجب افزایش

بهبود برخی خواص فیزیکی نسبت مستقیم با افزایش وزن دارد. به طوری که تغییرات وزن از ۵/۳۵ درصد در سطح ۱۵ درصد mDMDHEU و دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به ۱۰/۷۰ درصد در سطح ۲۵ درصد با دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد رسید. اصلاح چوب، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌ها شد. در چوب اصلاح‌شده توسط mDMDHEU، سرعت جذب آب کاهش یافته و این امر ثابت می‌کند که پلیمر موجود در دیواره سلولی آب‌دوست نیست (Hill, 2006; Yan *et al.*, 2015). حضور mDMDHEU در

سلول به‌ویژه همی‌سلول‌ها شد (Aydemir et al., 2011; Hill, 2006). طی دوره آبخوبی، دیواره سلولی کاملاً واکنش‌پذیر و فرصت کافی برای هیدرولیز گروه‌های همی‌استال فراهم می‌شود که گرمادهی در آن به فرایند هیدرولیز و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل جایگزین کمک می‌کند (Sobhani Oskouie et al., 2016). در آبخوبی نمونه‌ها کاهش مشاهده شد که احتمالاً مربوط به از دست دادن مواد استخراجی و کاهش وزن در اثر انحلال یا شسته شدن با آب و بسته شدن دیواره سلول بوده است یا اینکه در اثر گرما واکنش مناسب بین گروه‌های هیدروکسیل و mDMDHEU با پلیمرهای چوب انجام نشده و منجر به خروج رزین از دیواره‌های سلول شده است (Yan et al., 2015). در بررسی تأثیر دما بر آبخوبی می‌توان بیان کرد که گرما از طریق وجود ترک‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی، جاری شدن مواد استخراجی موجود در چوب و مسدود کردن منافذ دیواره سلول‌ها و چین‌خوردگی سلول‌های چوب، نفوذپذیری ماده را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Talaie et al., 2015).

با افزایش غلظت mDMDHEU و گرمادهی، میزان نفوذ قطره آب در سطح چوب با گذشت زمان از لحظه رها کردن قطره تا زمان ۱۰ ثانیه به‌طور چشمگیری کاهش یافته و زاویه تماس افزایش و خاصیت ترشوندگی سطح کم شده است. دلیل این مسئله را می‌توان به کاهش شمار گروه‌های هیدروکسیل مستقر بر روی زنجیره‌های همی‌سلولز و انجام واکنش‌های استری مرتبط دانست (Susheel et al., 2009). mDMDHEU در چوب، قابلیت ایجاد هسته بلوری و شبکه‌ای را در دیواره سلول افزایش می‌دهد و این مسئله منجر به تشکیل سریع بلورها می‌شود و می‌تواند مکان‌های جذب رطوبت در گروه‌های هیدروکسیل چندسازه چوب-پلیمر را مسدود کند و مانع از دسترسی مولکول‌های آب به این مکان‌ها شود و در نهایت قابلیت ترشوندگی سطح را کاهش دهد (Susheel et al., 2009). Xu and Wang (۲۰۱۱) ثابت کردند که کاهش ترشوندگی در دماهای پایین به دلیل حرکت مواد استخراجی چربی‌دوست به سطح است و در دماهای بالا این کاهش به سبب کاهش گروه‌های

وزن و تورم حجمی محسوس‌تر شد (Kaki and Ghorbani, 2013). بنابراین به نظر می‌رسد که حضور mDMDHEU در چوب باعث می‌شود که بخشی از این رزین در حفره پلیمر گردد و بخشی دیگر در دیواره سلولی با گروه‌های هیدروکسیل وارد واکنش شود. متوسط جذب پلیمر (افزایش وزن) و میزان تبدیل رزین به پلیمر در سطوح مختلف تیمار، نشان‌دهنده پلیمر شدن کارآمد رزین به‌صورت ماده جامد داخل چوب است که با نتایج تحقیقات Li و همکاران (۲۰۱۲) مطابقت دارد. با توجه به نتایج افزایش وزن، نمونه‌های تیمار شده در دمای بالاتر بهبود نمی‌یابد، در صورتی‌که روش اتصال به بسپارهای تشکیل‌دهنده دیواره سلولی چوب وابستگی شدیدی با دما دارد (Gunduz et al., 2009). افزایش تورم حجمی پس از تیمار گرمایی خشک ناشی از نفوذپذیری mDMDHEU در داخل حفره‌ها و دیواره‌های سلول بوده است (Kluppel and Mai, 2013). تیمار گرمایی خشک در دماهای بالا، آب آزاد موجود در حفره‌های سلولی را کاهش می‌دهد، اما به‌طور عکس، غلظت ماده شیمیایی و جذب پلیمر موجود در حفره‌ها را افزایش می‌دهد که نتیجه آن پدیده انتشار و افزایش تورم اطراف حفره‌ها و دیواره‌های سلول است (Kluppel and Mai, 2013). افزایش دما از ۱۴۵ به ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش آب‌گریزی و پایداری ابعاد شد که این امر به دلیل اتصال عرضی مقاوم mDMDHEU با دیواره سلول است (Yan et al., 2015). در تحقیقات Aydemir و همکاران (۲۰۱۱) بیان شد که حرارت با تخریب محل‌های جذب رطوبت (گروه‌های OH) در ترکیبات چوب همانند همی‌سلولز و بخش‌های آمورف سلولز جذب آب را کاهش می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از جذب آب و واکنش‌پذیری حجمی، یک رابطه مستقیم با تغییرات یکسان را نشان داد (Ghorbani and Kaki, 2016). کارایی بالا در خروج ماده طی غوطه‌وری در آب، به‌حضور گروه‌های آلکیل آب‌گریز و یا وابستگی رزین اصلاح به گروه‌های هیدروکسیل سلولزی بستگی دارد (Sobhani Oskouie et al., 2016). با افزایش دمای تیمار، اثر ضد واکنش‌پذیری به‌طور قابل توجهی بهبود پیدا کرد که در آن گرمای ناشی از حرارت سبب تغییر ماهیت شیمیایی و ساختار دیواره

- review. *Bioresources*, 6(3), 3515-3525.
- Ibrahim, N.A., Allam, E.A., El-Hossamy, M.B. and El-Zairy, W.M., 2008. Options for enhancing performance properties of easy-care finished cellulose/wool blended fabrics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(3), 281-292.
- Kaki, R. and Ghorbani, M., 2013. Investigation of Water Absorption and Dimensional Stability of Beech Impregnated With Methylmethacrylate. *Journal of Forest and Wood Products (JFWP) (Iranian Journal of Natural Resources)*, 329-338.
- Klüppel, A. and Mai, C., 2013. The influence of curing conditions on the chemical distribution in wood modified with thermosetting resins. *Wood science and technology*, 47(3), 643-658.
- Krause, A., Wepner, F., Xie, Y. and Militz H., 2008. Wood protection with dimethyloldihydroxyethyleneurea and its derivatives. *American Chemical Society, Washington DC*, pp 356-371.
- Lee, J. K., Lee, J. E., Park, S. C., Cho, H. D., Yoo, H. W., Kim, Y. S., and Ahn, D. J., 2015. A Study on Water Repellent Effectiveness of Natural Oil-Applied Soil as a Building Material. *Open Journal of Civil Engineering*, 5(01), 139.
- Lei, H., Pizzi, A., and Du, G., 2008. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 203-209.
- Li, Y., Dong, X., Lu, Z., Jia, W., and Liu, Y., 2012. Effect of polymer insitu synthesized from methyl methacrylate and styrene on the morphology, thermal behavior and durability of wood. *Journal of Applied Polymer Science*, (10), 1-8.
- Lopes, D. B., Mai, C. and Militz, H., 2015. Mechanical properties of chemically modified portuguese pinewood. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17(1), 179-194.
- Lopes, D. B., May, C. and Militz, H., 2013. Physical properties of Portuguese pinewood chemically modified. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 25(2), 121-128.
- Mami ski, M., Kozakiewicz, P., Jaskółowski, W., Chin, K. L., San H'ng, P. and Toczyłowska-Mami ska, R., 2016. Enhancement of technical value of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) waste trunk through modification with 1, 3 dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU). *European Journal of Wood and Wood Products*, 74(6), 837-844.
- Militz, H. and Norton, J., 2013. Performance testing of DMDHEU-modified wood in Australia. *International Research Group on Wood Protection IRG/WP 13-30613*, Stockholm, Sweden.
- Militz, H., Schaffert, S., Peters, B. C. and Fitzgerald, C.J., 2011. Termite resistance of DMDHEU-treated wood. *Wood Science and Technology*, 45(3), 547-557.
- هیدروکسیل است. اسیدهای ناشی از کنده شدن گروه‌های استیل موجود در روی همی سلولزها در دماهای بالا قادر به برقراری پیوندهای استری با گروه‌های هیدروکسیل موجود در دیگر بسپارهای سازنده دیواره‌های سلولی می‌باشند که می‌توانند نم‌پذیری و ترشوندگی چوب را کاهش دهند (Hill, 2007; Petri *et al.*, 2006). البته کاهش ترشوندگی در تیمار حرارتی را می‌توان به افزایش کریستالینت سلولز در این فرایند نسبت داد (Petrissans *et al.*, 2003). با توجه به نتایج این بررسی، با استفاده از روش اصلاح آغشته‌سازی می‌توان چوب پلیمری با ارزش افزوده قابل توجه برای کاربردهایی مانند قاب‌سازهای چوب تولید کرد.

منابع مورد استفاده

- Adamopoulos, S., Hosseinpourpia, R. and Mai, C., 2015. Tensile strength of handsheets prepared with macerated fibres from solid wood modified with cross-linking agents. *Holzforschung*, 69(8), 959-966.
- Aydemir, D., Gunduz, G., Altuntas, E., Ertaş, M., Sahin, H.T. and Alma, M.H., 2011. Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heat-treated hornbeam and uludag fir wood. *BioResources*, 6(2), 1308-1321.
- El Mansouri, N.E., Yuan, Q. and Huang, F., 2011. Study of chemical modification of alkaline lignin by the glyoxalation reaction. *Bioresources*, 6(4), 4523-4536.
- Evans, P.D., 2009. Review of the weathering and photostability of modified wood. *Wood Material Science and Engineering*, 4(1-2), 2-13.
- Gérardin, P., 2016. New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood—a review. *Annals of Forest Science*, 73(3), 559-570.
- Ghorbani, M. and Kaki, R., 2016. Investigation on physical behavior of styrene wood-polymer in different concentrations of monomer. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(2), 231-239.
- Gunduz, G., Aydemir, D. and Karakas, G., 2009. The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.) wood and changes in physical properties. *Materials & Design*, 30(10), 4391-4395.
- Hill CAS., 2006. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, pp 239.
- Hu, L., Pan, H. and Zhou, Y.Z. M., 2011. Methods to improve lignin reactivity as phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief

- Talaei, A., Ahmadi, A., and Rassam. Gh., 2015. Study on leaching of copper nanoparticles in combined impregnation densification treatments of wood after accelerated aging. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 6(1), 159- 165.
- Verma, P., Junga, U., Militz, H., and Mai, C., 2009. Protection mechanisms of DMDHEU treated wood against white and brown rot fungi. *Holzforschung*, 63(3), 371-378.
- Xie, Y., Xiao, Z., Grüneberg, T., Militz, H., Hill, C.A., Steuernagel, L. and Mai, C., 2010. Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1, 3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 70(13), 2003-2011.
- Xu, S. and Wang, Z.L., 2011. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11), 1013-1098.
- Yan, Y., Dong, Y., Li, C., Chen, H., Zhang, S., and Li, J., 2015. Optimization of reaction parameters and characterization of glyoxal-treated poplar sapwood. *Wood science and technology*, 49(2), 241-256.
- Yang, H., Yang, C.Q. and He, Q., 2009. The bonding of a hydroxy-functional organophosphorus oligomer to nylon fabric using the formaldehyde derivatives of urea and melamine as the bonding agents. *Polymer Degradation and Stability*, 94(6), 1023-1031.
- Mirzaei, Gh., Mohebbi, B. and Tabarsa, T., 2012. Collapsibility and Wettability of Hydrothermally Treated Wood. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3: 1-11.
- Petri , M., Knehtl, B., Krause, A., Militz, H., Pavli , M., Pétrissans, M., and Gérardin, P., 2007. Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(2), 203-206.
- Petrisans, M., Gerardin, P. and Serraj. M., 2003. "Wettability of heat-treated wood". *Holzforschung*, 57(3), 301-307.
- Schindler, W.D. and Hauser P. J., 2004. Chemical finishing of textiles. Wood head Publishing Limited, Cambridge, England, 5, 51-73.
- Sobhani Oskouie, F., Ghorbani, M. and Amininasab, S. M., 2016. The effects of modification with silan compound on physical properties of poplar wood (*Populus Deltoids*). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 3: 458-471.
- Susheel, K., Kaith, B. S., and Kaur. I., 2009. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites —a Review. *Polymer Engineering & Science*, 49(7), 1253-1272.
- Talaei, A., and Rezvani, M. H., 2016. Influence of Chemical Modification with Polycrase ECR on the Functional Performance of Poplar wood Polymer. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(1), 33-46.

Modification of Paulownia wood with methylolated dimethyloldihydroxyethylenurea (mDMDHEU) and its effect on selected Strength Properties

M.H. Rezvani^{1*}, A. Talaei² and H. Rajabi Cham Heidari³

1*-Corresponding author, M.Sc., Wood Science and Technology Department, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran, Email: Rezvani_h@yahoo.com

2-Assistant Professor of Wood Science and Technology Department, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

3-M.Sc., Wood Science and Technology Department, Faculty of Civil Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

Received: May, 2017

Accepted: July, 2017

Abstract

One of the main strategies to develop the extent of wood modification is using active functional groups in wood structure by impregnation with modified N-methylol compound. The aim of this study was to evaluate the physical properties of paulownia wood after modify with Polycrease ECR Cell wall resin, name modified dimethylol-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU). Physical test samples were prepared according to ASTM and EN standard and treated with pressure vessel method at two concentration levels; 15 and 25 percent of soluble resin. For polymerization, treated samples were heated in oven for 24-hour periods at 145 and 155 °C respectively. Weight percent gain (WPG), bulking, water soaking, swelling, anti-swelling efficiency (ASE), leaching and contact angle were determined. High mDMDHEU concentration increased the weight gain and cell wall bulking. Highest weight percent gain (10.70%) and bulking efficiency (6.85%) in to levels of 25% were determined at 155 °C. In comparison with the unmodified wood, the mDMDHEU modified wood due to absorbed polymer exhibited improved dimensional stability and reduced water uptake, and maximum dimensional stability were determined in samples modified using by 25% mDMDHEU containing solutions and curing temperature 155 °C. Moreover, mDMDHEU treatment was resistant to leaching. Contact angle measurement further confirmed the improved hydrophobicity of wood after modification. Modification with mDMDHEU significantly improved the physical properties. The improve of the resistance of chemically modified wood can be attributed to the reduction of wood moisture, bulking of cell walls and cell cavities blocking affect to dominant reactivity mDMDHEU with cell wall wood polymer.

Keywords: Physical properties, Polycrease ECR (mDMDHEU), Cell Wall WPC, water absorption, bulking efficiency.