

تعیین شرایط بهینه اصلاح با ترکیب سیلانی و ویژگی‌های فیزیکی چوب صنوبر دلتوئیدس (*Populus deltoids*)

فروهل سبحانی اسکویی^۱، مریم قربانی^{۲*} و سید مجتبی امینی‌نسب^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیک: ghorbani_mary@yahoo.com

۳- استادیار، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج

تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۹۴

چکیده

این پژوهش باهدف تعیین شرایط بهینه اصلاح با ترکیب سیلانی ۳-تری‌متوکسی سیلیل پروبیل متاکریلات و اثر آن بر خواص فیزیکی چوب صنوبر انجام شد. نمونه‌های آزمون در پنج سطح شاهد، ترکیب سیلانی و اتانول اسیدی در دو دمای ۱۱۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد؛ سیلان، اتانول معمولی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در دو سطح با و بدون بنزوییل پراکساید گروه‌بندی شدند. نمونه‌ها با ترکیب سیلانی به روش خلأ- فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. بیشترین افزایش وزن (۲۴/۴۰ درصد) در سطح سیلان، اتانول معمولی، بنزوییل پراکساید و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. بیشترین مقدار ضریب حجیم‌شدگی و جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل در سطح سیلان، اتانول اسیدی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به مقدار ۶/۸۱ درصد و ۱/۱۰ مول بر گرم اندازه‌گیری شد. اصلاح به کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعاد منتهی شد که بیشترین پایداری ابعاد در سطح حاوی آغازگر اندازه‌گیری - شد. طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن، بیشترین و کمترین ضریب حجیم‌کنندگی در نمونه‌های اصلاح‌شده با سیلان، اتانول اسیدی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و سیلان، اتانول معمولی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. بیشترین افت وزن در آزمون غوطه‌وری-خشک کردن در سطح اتانول معمولی، سیلان و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با مقدار ۶/۹۴ درصد تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: خواص فیزیکی، ۳-تری‌متوکسی سیلیل پروبیل متاکریلات، اتانول اسیدی، ضریب حجیم‌کنندگی

مقدمه

تغییر ابعاد و تخریب توسط میکروارگانیزم‌ها می‌کند که باعث کاهش عمر مفید چوب در زمان مصرف می‌گردد. نگرانی‌های زیست‌محیطی استفاده از مواد حفاظتی، اقدامات راهبردی برای رفع معایب چوب و جبران کمبود چوب را به‌سوی روش‌هایی سوق داده است که به کمک آن بتوان چوب را بدون آثار زیان- بار بر طبیعت اصلاح کرد. اصلاح چوب با استفاده از مواد

چوب ماده‌ای طبیعی، تجدیدپذیر با تنوع وسیع از نظر بافت، رنگ و دانسیته می‌باشد که به‌دلیل هوای محبوس در بین بافت سلولی، عایق حرارتی مناسبی در بین مواد ساختمانی به- شمار می‌آید (Parsapazhouh et al., 1996). ترکیبات تشکیل- دهنده چوب با گروه‌های هیدروکسیل فراوان، آن را مستعد

رسیدند که این اصلاح با حجم‌شدگی دیواره سلولی، باعث بهبود خواص چوب از جمله پایداری ابعاد و دوام‌زیستی چوب شد. Taghiyari (۲۰۱۵) دریافت که ترکیبی ارگانوسیلانی زایکوسیل کاهش چشمگیری در نفوذپذیری تخته‌فیبر با دانسیته متوسط نسبت به مایعات ایجاد کرد. Panov و Terziev (۲۰۰۹)، طی تحقیق روی اثر سیلان‌ها برای آب‌گریز کردن مواد لیگنوسولزی بیان کردند که آلکوکسی‌سیلان‌ها به راحتی به دیواره سلول چوبی نفوذ کرده و باعث افزایش اثر ضدآبی و پایداری ابعاد می‌شوند. Taghiyari و همکاران (۲۰۱۵) بیان کردند که ویژگی آب‌گریزی ارگانوسیلان جذب آب و واکنشیدگی ضخامت تخته‌فیبر را بهبود بخشید و افت خواص مکانیکی به کاهش نسبت الیاف چوب متعاقب افزودن ارگانوسیلان به ماده زمینه، ضریب فشردگی و اتصال بین الیاف نسبت داده شد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق الوار گونه صنوبر پس از یک ماه متعادل‌سازی در محیط کارگاه، به ابعاد آزمون فیزیکی بر اساس استاندارد ASTM-D4446-05 تبدیل شدند. نمونه‌ها در ۵ سطح شاهد و اصلاح‌شده در سطوح اصلاح با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات و اتانول اسیدی در دو سطح دمایی ۱۱۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح با اتانول معمولی در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با و بدون آغازگر گروه‌بندی شدند. توزین توسط ترازو با دقت ۰/۰۰۱ و ابعاد توسط کولیس با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

روش‌های دوستدار طبیعت، خواص چوب را برای بسیاری از کاربردها بهبود می‌بخشد (Jahantigh *et al.*, 2013; Habibzadeh *et al.*, 2013; Bavaneghi *et al.*, 2012). ترکیبات شیمیایی مختلفی برای اصلاح چوب مورد استفاده قرار می‌گیرد که اساس کاربرد آنها، واکنش گروه‌های عاملی این ترکیبات با گروه‌های هیدروکسیل موجود در چوب می‌باشد (Militz and Mai, 2004). مونومرهایی که وارد ساختار متخلخل چوب می‌شوند، در حضور آغازگر و بعد با اعمال حرارت، تبدیل به پلیمر شده و در نهایت چوب-پلیمر ساخته می‌شود که این فراورده به عنوان یک ماده ساختمانی، بادوام و پایداری بالا استفاده می‌گردد. این فراورده سازگار با محیط-زیست، دارای جذب رطوبت کم، مقاومت بالا در برابر پوسیدگی، حشرات و اشعه UV می‌باشد (Li *et al.*, 2010). سیلان ماده‌ای است که باعث کاهش جذب آب چوب و فراورده‌های آن می‌شود (Taghiyari, 2014). در اصلاح چوب با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، گروه‌های متوکسی این ترکیب به سیلانول هیدرولیز شده و با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند که در نهایت باعث کاهش نفوذپذیری چوب می‌شود (Devi and Maji, 2013). Brebner و Schneider (۱۹۸۵)، در بررسی اثر ترکیب ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات نشان دادند که با افزایش وزن ۲۵-۴۵٪، ثبات ابعاد ۶۰-۷۰٪ افزایش داشت. Miyashita و همکاران (۲۰۰۰) بیان کردند که ثبات ابعاد و پایداری حرارتی چوب اشباع‌شده با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات افزایش یافت. Militz و همکاران (۲۰۰۴)، در بررسی اثر ترکیب سیلانی به این نتیجه

جدول ۱- کد معرفی سطوح اصلاح

نام کامل اصلاح	کد اصلاح
شاهد	Control
۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، اتانول اسیدی و دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد	MS/AEt/110
۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، اتانول اسیدی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد	MS/AEt/150
۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، اتانول معمولی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد	MS/Et/ 150
۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، اتانول معمولی، بنزوییل پراکساید و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد	MS/Et/BP/150

آماده‌سازی محلول تیمار

محلول ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، - اتانول به غلظت ۲۰ درصد وزنی و حجمی با استفاده از ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات با جرم مولکولی ۲۴۸/۳۵ گرم بر مول و نقطه جوش ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد آماده شد. برای اسیدی کردن اتانول، به ازای ۱ لیتر آن حدود ۲۰ قطره اسید هیدروکلریک اضافه شد. همچنین بنزوئیل پراکساید به عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن به میزان ۲ درصد وزنی مونومر استفاده گردید.

فرایند تیمار

فرایند اشباع با محلول ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات، اتانول با غلظت ۲۰ درصد وزنی و حجمی به روش خلأ- فشار به وسیله سیلندر آزمایشگاهی انجام شد. برای سطح MS/Et/BP/150 ترکیب سیلانی مورد نظر در اتانول معمولی حل شده و به میزان ۲ درصد سیلان، بنزوئیل پراکساید به آن اضافه شد. به منظور خروج حلال، نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در مرحله بعد، نمونه‌های سطح MS/AEt/110 در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و سطوح MS/AEt/150، MS/Et/150 و MS/Et/BP/150 در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در فویل پیچیده و به مدت ۱۶ ساعت در آون قرار داده شدند. دوباره نمونه‌ها بدون فویل در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. در پایان با اندازه‌گیری وزن و ابعاد خشک نمونه‌ها افزایش وزن، ضریب حجم‌کنندگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل بر اساس روابط زیر تعیین گردیدند.

(رابطه ۱)

$$WPG (\%) = \left(\frac{w_2 - w_1}{w_1} \right) \times 100$$

WPG: افزایش وزن (%), w_2 : وزن خشک نمونه بعد از اصلاح (g), w_1 : وزن خشک نمونه قبل از اصلاح (g)

$$B = \left(\frac{a_1 - a_0}{a_0} \right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

B: ضریب حجم‌کنندگی (%), a_1 : حجم خشک بعد از اصلاح (cm^3), a_0 : حجم خشک اولیه (cm^3)

$$\text{OH groups substituted} = \left\{ \left[\frac{W_m - W_u}{W_u} \right] / (MW - 18) \times 1000 \right\} \quad (\text{رابطه ۳})$$

OH groups substituted: جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل (g/mol), W_m : وزن خشک نهایی (g), W_u : وزن خشک اولیه (g), MW : جرم مولکولی ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات (g/mol)

اندازه‌گیری خواص فیزیکی

پس از محاسبه وزن و حجم خشک، نمونه‌ها در آب غوطه‌ور شدند و در زمان‌های مختلف وزن و حجم تر آنها اندازه‌گیری شد. جذب آب، کارایی آب‌گریزی، تغییرات ابعاد، کارایی ضد واكشیدگی و کارایی ضد واكشیدگی بدون محاسبه حجم‌کنندگی از روابط زیر محاسبه گردید:

$$W_A = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

W_A : جذب آب (%), w_2 : وزن تر بعد از غوطه‌وری در آب (g), w_1 : وزن خشک قبل از غوطه‌وری در آب (g) (رابطه ۵)

$$WRE = \left(\frac{W_{ac} - W_{at}}{W_{ac}} \right) \times 100$$

WRE: کارایی آب‌گریزی (%), W_{ac} : جذب آب چوب شاهد (%), W_{at} : جذب آب چوب تیمار شده (%)

$$S = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۶})$$

S: واكشیدگی حجمی (%), v_2 : حجم چوب پس از غوطه‌وری در آب (cm^3), v_1 : حجم چوب قبل از غوطه‌وری در آب (cm^3)

استفاده شد. پس از محاسبه وزن و حجم خشک، نمونه‌ها در چهار دوره متوالی غوطه‌وری-خشک کردن، ۲۴ ساعت در آب و بعد ۲۴ ساعت در آون در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. کاهش وزن، ضریب حجم‌کنندگی و کارایی ضد واکشیدگی نمونه‌ها برای هر ۴ دوره محاسبه گردید.

نتایج

برای تحلیل آماری داده‌ها از آزمون تحلیل واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. همچنین گروه-بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام گردید. بر اساس نتایج تجزیه واریانس، خواص فیزیکی سطوح مختلف تیمار اختلاف آماری معنی‌داری را در سطح اعتماد ۹۵ درصد نشان دادند. مقادیر انحراف معیار و گروه‌بندی دانکن خواص فیزیکی در سطوح اصلاح با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات و اتانول اسیدی در دو سطح دمایی ۱۱۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، اصلاح نمونه‌ها با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات و اتانول معمولی با و بدون آغازگر در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، در جدول ۲ گزارش گردید.

$$\text{ASE} = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad (\text{رابطه ۷})$$

ASE: کارایی ضد واکشیدگی در اثر تیمار (%)، S_1 : واکشیدگی حجمی چوب تیمار شده (%)، S_2 : واکشیدگی حجمی چوب تیمار نشده (%).

$$S' = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۸})$$

S' : واکشیدگی بدون اثر حجم‌کنندگی (%)، V_2 : حجم چوب پس از غوطه‌وری در آب (cm^3)، V_1 : حجم چوب قبل از تیمار (cm^3)

$$\text{ASE}' = \frac{S_u - S_l}{S_u} \times 100 \quad (\text{رابطه ۹})$$

S' : واکشیدگی بدون اثر حجم‌کنندگی (%)
 ASE' : اثر ضد واکشیدگی بدون محاسبه حجم‌کنندگی (%)،
 S_u : واکشیدگی چوب شاهد (%)

آزمون غوطه‌وری-خشک کردن

برای انجام این آزمون از نمونه‌های فیزیکی با ابعاد ۲۰×۲۰×۲۰ میلی‌متر مکعب اصلاح‌شده با ماده ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات در شرایط مختلف

جدول ۲- گروه‌بندی دانکن و انحراف معیار خواص فیزیکی

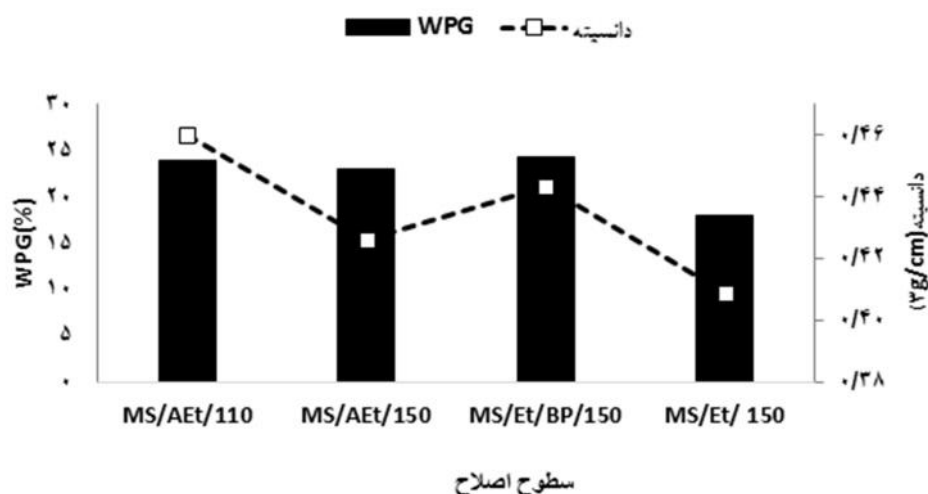
MS/Et/BP/150	MS/Et/ 150	MS/AEt/150	MS/AEt/110	تیمار ویژگی
ab(۰/۰۲)	c(۰/۰۳)	bc(۰/۰۲)	a(۰/۰۱)	دانسیته (g/cm^3)
b(۱/۸۱)	c(۱/۱۸)	a(۰/۹۵)	a(۱/۱۵)	افزایش وزن (%)
c(۰/۴۹)	bc(۰/۵۱)	a(۰/۵)	b(۱/۵۳)	ضریب حجم‌کنندگی (MPa)
b(۰/۰۵)	b(۰/۰۸)	a(۰/۰۹)	a(۰/۰۵)	جاننشینی گروه‌های هیدروکسیل (g/mol)

حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن و اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار است.

دانسیته و افزایش وزن

شکل ۱ دانسیته و افزایش وزن نمونه‌های شاهد و اصلاح شده را نشان می‌دهد. دانسیته نمونه‌های اصلاح شده نسبت به شاهد افزایش داشت. دانسیته سطح شاهد ۰/۳۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب بود که در نمونه‌های اصلاح شده به ۰/۴۱، ۰/۴۳، ۰/۴۴ و ۰/۴۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب به ترتیب در سطوح MS/AEt/150، MS/Et/150، MS/AEt/110 و MS/Et/BP/150 افزایش یافت. افزایش وزن ناشی از اصلاح در سطح MS/AEt/110 ۲۴/۰۴ درصد بود که با افزایش دما به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و تغییر نوع اتانول به اتانول معمولی به ترتیب به ۲۲/۸ و ۱۷/۹۷ درصد کاهش یافت. حضور آغازگر منجر به افزایش ۳۵/۷۸ درصدی میزان افزایش وزن نسبت به سطح بدون آغازگر شد.

ضریب حجیم‌کنندگی و جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل رابطه بین ضریب حجیم‌کنندگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل نمونه‌های اصلاح شده با ترکیب سیلانی در شکل ۲ نشان داده شد. با افزایش دما از ۱۱۰ به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار ضریب حجیم‌کنندگی از ۵/۲۳ درصد به ۶/۸۱ درصد افزایش و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل بدون تغییر باقی ماند. ضریب حجیم‌کنندگی در محیط اسیدی نسبت به محیط خنثی در سطح MS/Et/150 ۴۴/۲۷ درصد افزایش داشت، در حالی که جانشینی گروه‌های هیدروکسیل از ۱/۱۰ مول بر گرم در سطح MS/AEt/150 به ۰/۸۳ مول بر گرم در 150 تنزل یافت. ضریب حجیم‌کنندگی در حضور آغازگر، ۲۷/۹۱ درصد نسبت به سطح سیلانی بدون آغازگر کاهش و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل در این سطح ۱۳/۲۵ درصد نسبت به سطح سیلانی بدون آغازگر افزایش داشته است.

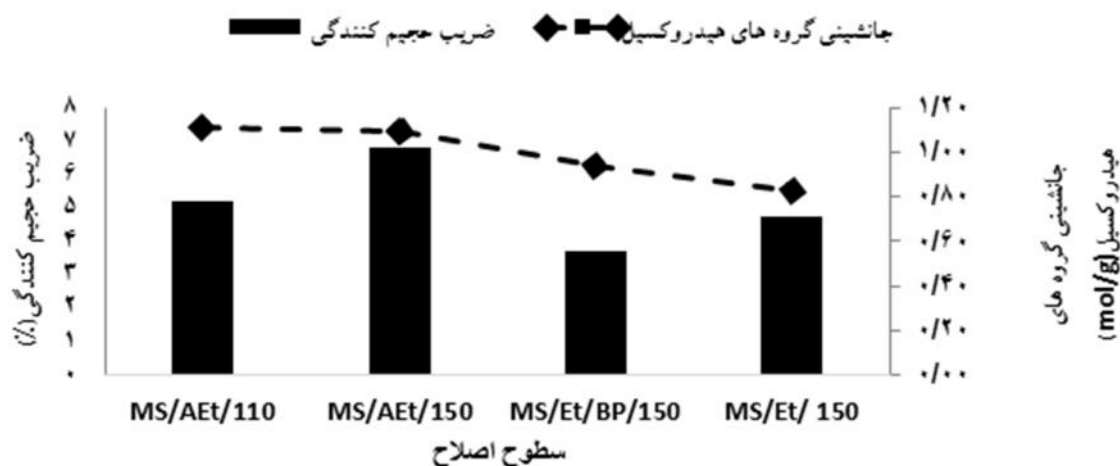


شکل ۱- اثر سطوح مختلف اصلاح بر دانسیته و افزایش وزن

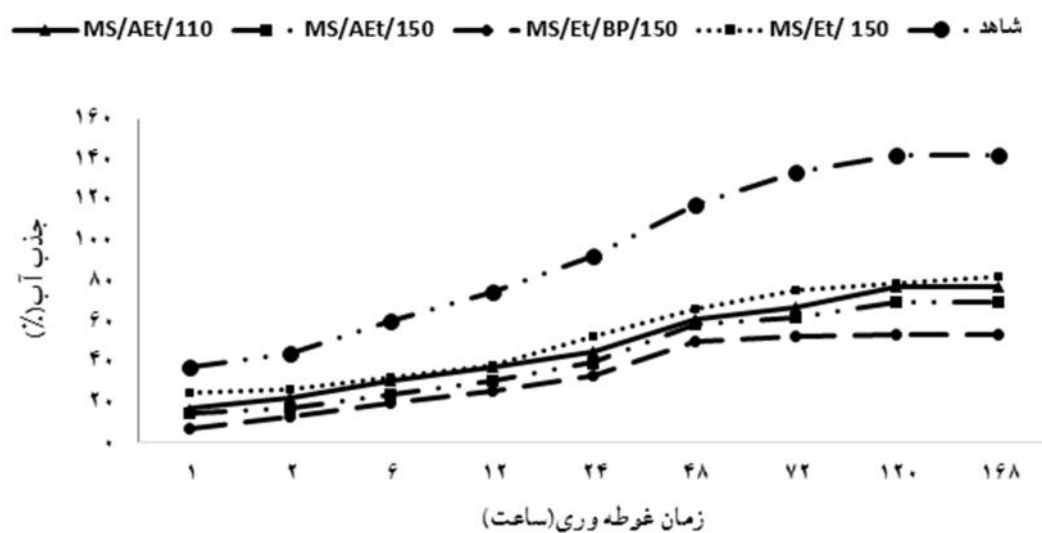
جذب آب

بر اساس نتایج، جذب آب نمونه‌های اصلاح شده نسبت به سطح شاهد کاهش یافت (شکل ۳). پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، کمترین جذب آب در سطح MS/Et/BP/150 با ۶۲ درصد کاهش نسبت به سطح شاهد

اندازه‌گیری شد. در پایان دوره غوطه‌وری با افزایش دما، جذب آب از ۷۶/۷۷ درصد در سطح MS/AEt/110 به ۶۹/۵۹ درصد در سطح MS/AEt/150 کاهش یافت. به طوری که از جذب آب با تغییر اتانول از محیط خنثی به محیط اسیدی به میزان ۱۴/۸۵ درصد کاسته شد.



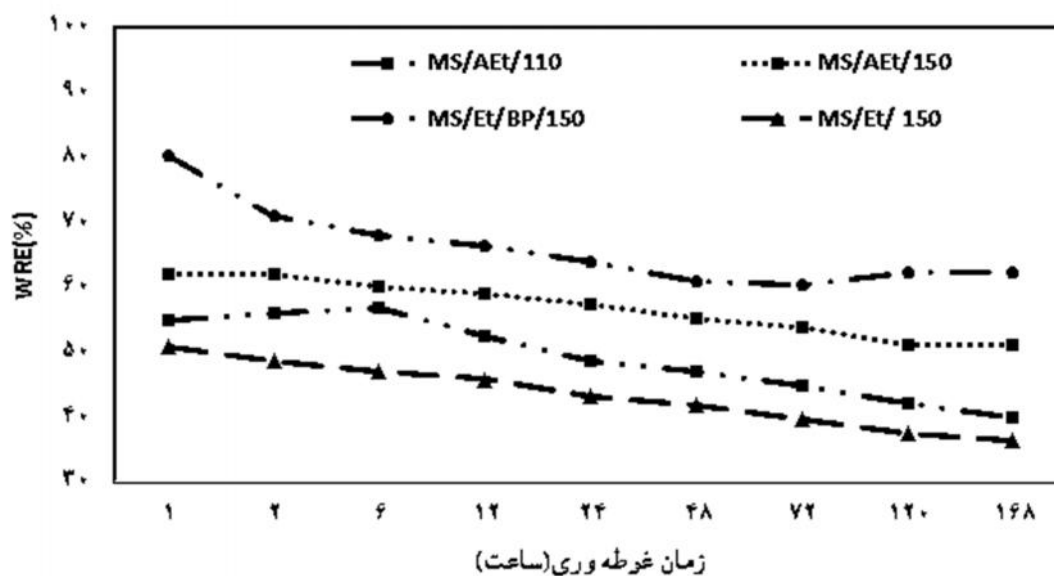
شکل ۲- اثر سطوح مختلف اصلاح بر ضریب حجیم‌کنندگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل



شکل ۳- اثر سطوح مختلف اصلاح بر جذب آب طی آزمون غوطه‌وری طولانی‌مدت

مشخص، بین دو نوع اتانول اسیدی و معمولی در ترکیب با سیلان، کارایی آب‌گریزی سطح حاوی اتانول اسیدی با ۳۹/۹۱ درصد افزایش نسبت به اتانول معمولی گزارش شد. همچنین در مقایسه دو سطح حاوی آغازگر و بدون آغازگر، میزان کارایی آب‌گریزی در حضور آغازگر ۷۰/۳۵ درصد بهبود داشت.

کارایی آب‌گریزی بر اساس نتایج، پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، بیشترین کارایی آب‌گریزی ۶۲/۰۶ درصد در سطح MS/Et/BP/150 محاسبه شد (شکل ۴). با افزایش دما از ۱۱۰ به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار کارایی آب‌گریزی ۲۷/۶۸ درصد افزایش یافت. در یک سطح دمایی

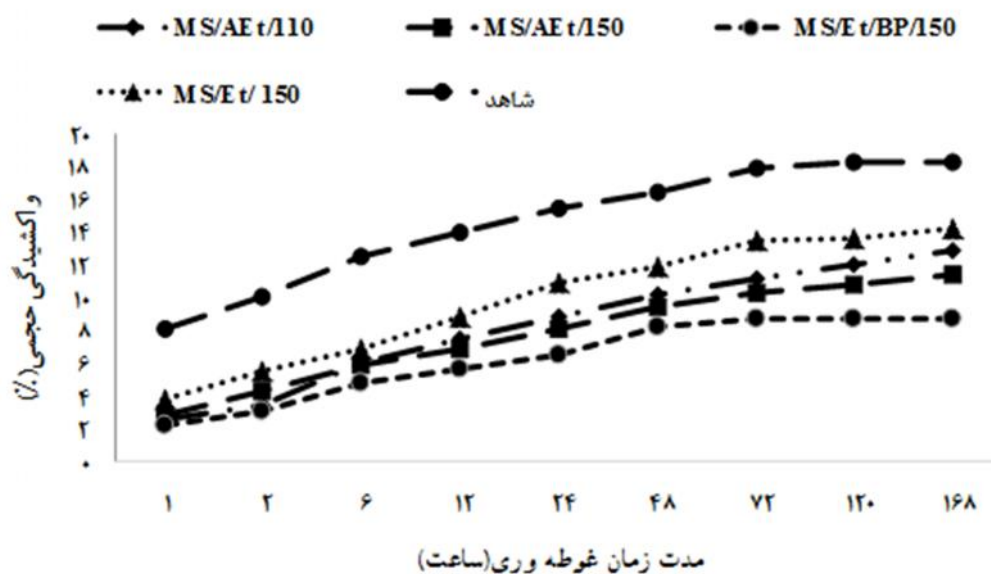


شکل ۴- اثر سطوح مختلف اصلاح بر کارایی آب‌گیزی طی آزمون غوطه‌وری طولانی‌مدت

واکسیدگی حجمی واکسیدگی حجمی
 شکل ۵ نمودار واکسیدگی حجمی نمونه‌های اصلاح شده و شاهد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که بین واکسیدگی- حجمی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده اختلاف معنی‌دار وجود دارد. پس از ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در آب، واکسیدگی حجمی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده در سطوح

MS/AEt/110، MS/AEt/150، MS/Et/BP/150 و MS/Et/150 و شاهد به ترتیب ۸/۸۰، ۱۱/۵۰، ۱۲/۸۹، ۱۴/۲۵ و ۱۸/۳۲ درصد تعیین گردید. در طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، کمترین میزان واکسیدگی در سطح MS/Et/BP/150 مشاهده شد.

واکسیدگی حجمی
 شکل ۵ نمودار واکسیدگی حجمی نمونه‌های اصلاح شده و شاهد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که بین واکسیدگی- حجمی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده اختلاف معنی‌دار وجود دارد. پس از ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در آب، واکسیدگی حجمی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده در سطوح

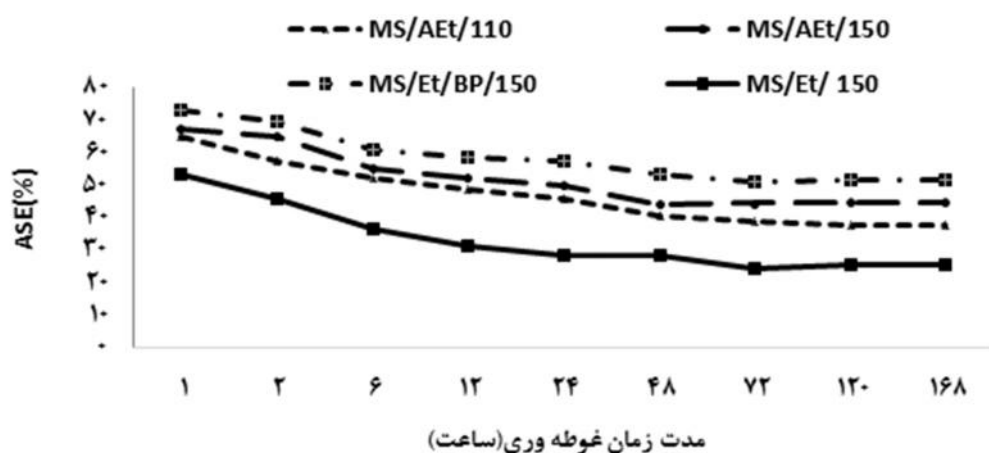


شکل ۵- اثر سطوح مختلف اصلاح بر واکسیدگی حجمی طی آزمون غوطه‌وری طولانی‌مدت

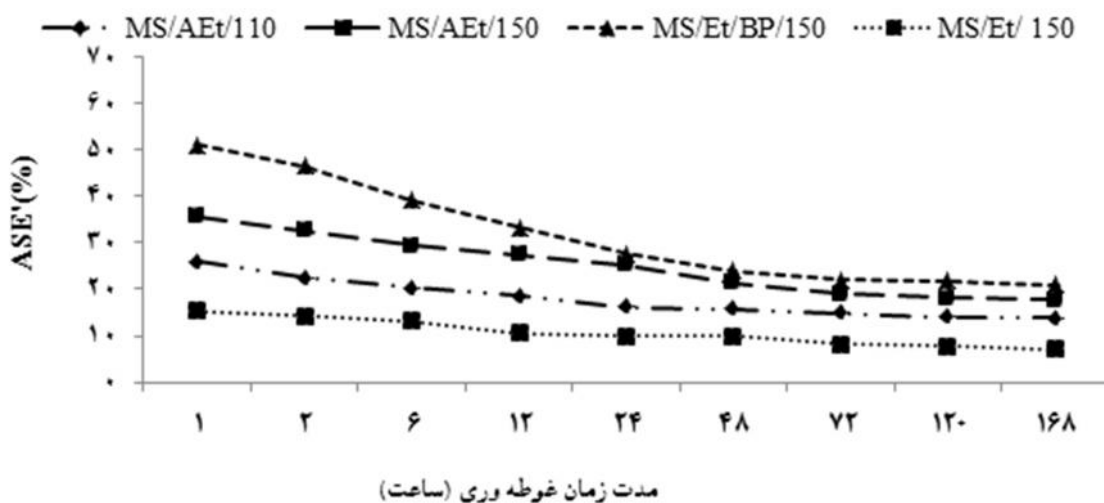
کارایی ضد واکشیدگی

اثر سطوح مختلف اصلاح بر کارایی ضد واکشیدگی در شکل ۶ نشان داده شده است. در پایان دوره غوطه‌وری، کارایی ضد واکشیدگی نمونه‌ها با افزایش دما از ۱۱۰ به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۹/۲۸ درصد افزایش یافت.

پایان دوره غوطه‌وری، کارایی ضد واکشیدگی با تغییر نوع اتانول از معمولی به اسیدی، ۷۵/۷۷ درصد افزایش داشت. این مقدار در حضور و بدون آغازگر، به ترتیب ۵۱/۶۸ و ۲۵/۵۱ درصد رسید.



شکل ۶- اثر سطوح مختلف اصلاح بر کارایی ضد واکشیدگی طی آزمون غوطه‌وری طولانی مدت



شکل ۷- اثر سطوح مختلف اصلاح بر کارایی ضد واکشیدگی بدون محاسبه حجیم‌کنندگی طی آزمون غوطه‌وری طولانی مدت

عرضی پلیمرهای دیواره سلولی محاسبه شد. بر اساس نتایج بین همه سطوح اصلاح شده اختلاف معنی‌دار مشاهده شد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، در پایان دوره

کارایی ضد واکشیدگی بدون محاسبه حجیم‌کنندگی برای ارزیابی کاهش واکشیدگی چوب، کارایی ضد واکشیدگی بدون محاسبه حجیم‌کنندگی به عنوان نتیجه اتصال

خشک کردن در سطح درصد MS/AEt/110، ۶/۹۴ تعیین شد. افزایش دما از ۱۱۰ به ۱۵۰ درجه سانتی گراد منجر به ثبات وزن تا ۹۸/۲۱ درصد شد. همچنین کاهش وزن سطح سیلان حاوی آغازگر در مقایسه با سطح بدون آغازگر ۱۰۵/۸۸ درصد و کاهش وزن محیط اسیدی نسبت به محیط خنثی ۹۴/۱۱ درصد کاهش داشت. میانگین ضریب حجم-کنندگی اولیه نیز در نمونه‌های اصلاح شده با ترکیب سیلانی در سطوح دمایی ۱۱۰ و ۱۵۰ درجه سانتی گراد، به ترتیب ۵/۲۳ و ۶/۸۱ درصد گزارش شد که در آخرین دوره غوطه‌وری به ۳/۱۴ و ۵/۳۵ درصد تنزل یافت. در آخرین دوره غوطه‌وری، ضریب حجم‌کنندگی سطوح اصلاح شده در حضور آغازگر ۳۵/۳۱ درصد نسبت به سطح بدون آغازگر بهبود یافت.

غوطه‌وری بیشترین کارایی ضد واکسیدگی بدون محاسبه حجم‌کنندگی در سطح MS/Et/BP/150 به مقدار ۲۰/۹۰ درصد تعیین شد که در مقایسه با سطح بدون آغازگر، ۱۹۸/۵ درصد افزایش داشت. افزایش دما از ۱۱۰ به ۱۵۰ درجه سانتی گراد باعث افزایش کارایی ضد واکسیدگی تا ۲۷/۷۲ درصد در سطح MS/AEt/150 شد. البته سطح حاوی اتانول اسیدی نسبت به سطح حاوی اتانول معمولی ۱۵۱/۴۲ درصد افزایش داشت.

آزمون دوره‌ای غوطه‌وری-خشک کردن

کاهش وزن سطوح اصلاح شده با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات در جدول ۲ نشان داده شده است. بیشترین کاهش وزن در آخرین دوره غوطه‌وری-

جدول ۳- میانگین خواص اندازه‌گیری شده طی آزمون غوطه‌وری-خشک کردن

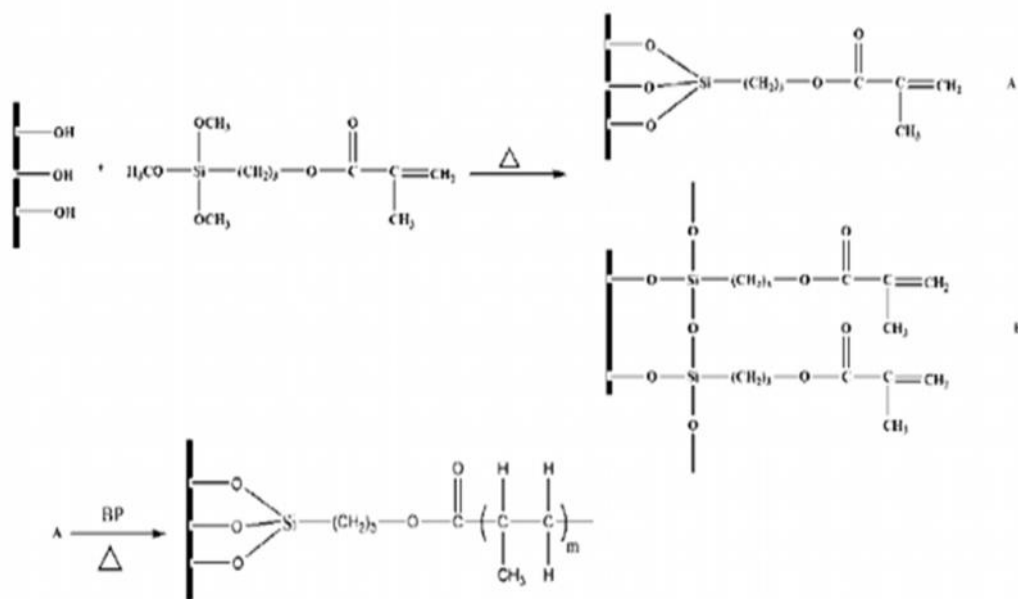
کل	۴	۳	۲	۱	ابتدایی	دوره سطوح اصلاح	ویژگی‌های اندازه‌گیری شده
۳/۶	۰/۵۶	۰/۶۹	۰/۸۸	۱/۴۷	-	AEt/MS/110	کاهش وزن
۱/۷۹	۰/۰۱	۰/۱۰	۰/۳۰	۱/۳۸	-	AEt/MS/150	
۶/۹۴	۰/۱۷	۰/۴۱	۰/۶۱	۵/۷۵	-	Et/MS/150	
۱/۳۶	۰/۳۵	۰/۲۴	۰/۲۸	۰/۴۹	-	Et/MS/150/B P	
-	۳/۱۴	۳/۴۵	۳/۶۸	۴/۰۷	۵/۲۳	AEt/MS/110	ضریب حجم- کنندگی
-	۵/۳۵	۵/۴۲	۵/۵۴	۵/۷۰	۶/۸۱	AEt/MS/150	
-	۲/۳۵	۲/۴۰	۲/۵۳	۳/۰۵	۴/۷۲	Et/MS/150	
-	۳/۱۸	۳/۲۵	۳/۳۹	۳/۵۵	۳/۶۹	Et/MS/150/B P	
-	۴۴/۵۳	۴۶/۰۲	۴۸/۲۰	۵۳/۶۶	-	AEt/MS/110	اثر ضد واکسیدگی
-	۵۳/۰۰	۵۵/۳۶	۵۶/۹۹	۶۱/۳۱	-	AEt/MS/150	
-	۳۲/۹۲	۳۳/۴۹	۳۴/۰۲	۴۴/۰۲	-	Et/MS/150	
-	۵۲/۲۵	۵۳/۰۰	۵۵/۴۹	۵۶/۴۷	-	Et/MS/150/B P	

می‌شود. سپس ترکیبات اصلاح شده می‌توانند در حضور آغازگر پلیمر شوند (شکل ۸). بهبود برخی خواص فیزیکی نسبت مستقیم با افزایش دانسیته دارد. دانسیته از ۰/۳۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب در سطح شاهد با بیشترین افزایش به ۰/۴۶ گرم بر سانتی‌مترمکعب در سطح MS/AEt/110 رسید که این امر به دلیل حضور ترکیبات درشت مولکول واکنش نداده است. اصلاح چوب، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌ها شد. در چوب اصلاح شده با سیلان، سرعت جذب آب کاهش یافته و این امر ثابت می‌کند که پلیمر موجود در دیواره سلولی آب‌دوست نیست (Hill et al., 2004). همچنین، ترکیبی سیلانی کاهش چشمگیری در نفوذپذیری نسبت به مایعات ایجاد می‌کند (Taghiyari, 2015).

در آخرین دوره غوطه‌وری-خشک‌کردن، کارایی ضد واکنش‌دهی در سطح اصلاح شده با MS/AEt/150 نسبت به سطح MS/AEt/110، ۲۲/۹۰ درصد افزایش یافت (جدول ۳). کارایی ضد واکنش‌دهی با تغییر نوع اتانول از اسیدی به خنثی ۳۷/۸۹ درصد کاهش یافت. حضور آغازگر در سیلان باعث افزایش ۵۸/۷۱ درصدی کارایی ضد واکنش‌دهی نسبت به سطح بدون آغازگر شد.

بحث

سیلان‌ها می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل چوب وارد واکنش تراکمی شده و پیوند کووالانسی بین اکسیژن و سیلیسیوم تشکیل دهند. با توجه به شرایط دمایی عامل اصلاح‌کننده یکی از دو ساختار A و B بیشتر می‌تواند تشکیل شوند. البته هرچه دما بالاتر رود و سطح اصلاح افزایش یابد، درصد تشکیل ساختار B نسبت به A بیشتر



شکل ۸- شمای کلی اصلاح سطح چوب با ترکیب سیلانی و واکنش پلیمر شدن

سیلانی نیز باعث می‌شود که بخشی از سیلان در حفره پلیمر شده و بخشی دیگر در دیواره سلولی با گروه‌های هیدروکسیل وارد واکنش شود. البته توانایی سیلان برای نفوذ به دیواره از طریق قابلیت دسترسی این مولکول‌ها به بخش-

شرایط اسیدی و حضور آغازگر در سطوح اصلاح شده با سیلان، موجب افزایش وزن و دانسیته محسوس‌تر شد. شرایط اسیدی منجر به افزایش واکنش سیلان با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی گردید. حضور آغازگر در ترکیب

سطح دمایی 110°C بالاتر بود. در ساختار A به علت عدم تشکیل اتصالات عرضی، ورود مولکول‌های آب و هیدرولیز پیوندهای تشکیل شده راحت‌تر می‌باشد، اما ورود آب به چوب اصلاح شده با ساختار B، دارای اتصالات عرضی و ساختار منسجم‌تر، سخت‌تر می‌باشد. این امر به تمایل کمتر ساختار B به هیدرولیز و خروج ترکیب سیلانی و تنزل کمتر افزایش وزن طی فرایند غوطه‌وری - خشک کردن می‌انجامد. همچنین، چوب تیمارشده به علت قابلیت نفوذ ترکیب سیلانی در دیواره و ایجاد پیش‌واکسیدگی، افزایش حجم کمتری در آب نشان می‌دهد. به‌طور کلی، ترکیب سیلانی با ایجاد تورم در دیواره سلولی چوب و جانشینی گروه‌های هیدروکسیلی موجب کاهش نپذیری چوب می‌شود.

طی دوره‌های متوالی غوطه‌وری - خشک کردن، دیواره سلولی کاملاً واکسید شده و فرصت کافی برای هیدرولیز گروه‌های متوکسیل متصل به سیلیکون فراهم می‌شود که گرمادهی در آن به فرایند هیدرولیز و تشکیل گروه‌های سیلانول کمک می‌کند. تشکیل سیلانول‌ها به قابلیت انحلال بیشتر سیلان‌های هیدرولیز شده در آب و در نتیجه تسهیل آبشویی منتهی می‌شود (Hill et al., 2004). در سطح دمایی 110°C درجه سانتی‌گراد و سطح حاوی اتانول معمولی بدون حضور آغازگر، واکسیدگی بیشتری نسبت به سایر سطوح اصلاحی مشاهده شد که احتمالاً به دلیل حضور مقادیر آلکوکسی سیلان واکنش نداده می‌باشد. خروج گروه‌های متوکسیل از ترکیب ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات به صورت متانول، منجر به کاهش وزن چندسازه طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن گردید. در نمونه‌های اصلاح شده با سیلان، بیشترین کاهش وزن پس از اولین دوره غوطه‌وری - خشک کردن مشاهده شد. این در حالی است که در دوره‌های بعدی کاهش وزن کمتری تعیین شد (Militz et al., 2004). البته حذف بخش اعظم مواد شیمیایی واکنش نداده طی غوطه‌وری در آب به افزایش واکسیدگی طی آزمون غوطه‌وری - خشک کردن منتهی شد (Terziev and Panov, 2009).

های داخلی دیواره کنترل می‌شود. در سطوح حاوی اتانول معمولی، احتمال تشکیل پلی‌سیلوکسان‌ها به دلیل واکنش خودتراکمی زیاد شده و این امر نفوذ این ترکیب به منافذ ریزتر را غیرممکن می‌سازد. متعاقب غوطه‌وری در آب، به دلیل اصلاح دیواره‌ای کمتر در سطوح حاوی اتانول معمولی، دیواره واکسید شده و مولکول‌های درشت پلی‌سیلوکسان از ساختار چوب خارج می‌شوند (Hill et al., 2004). در سطح سیلانی حاوی آغازگر، تنها بخشی از سیلان در حفره پلیمر می‌شود. حجیم‌شدگی دیواره سلولی نمونه‌ها بعد از اصلاح شیمیایی، به علت اتصال ماده شیمیایی به دیواره سلولی است. این حجیم‌شدگی توانایی دیواره سلولی به هم‌کشیدگی و واکسیدگی را کاهش داده و ثبات ابعاد نمونه‌های چوبی را کاهش می‌دهد (Militz et al., 2004). Taghiyari و همکاران (۲۰۱۵) نیز بیان کردند که ویژگی آب‌گریزی ارگانوسیلان جذب آب و واکسیدگی ضخامت تخته‌فایبر را بهبود بخشید.

افزایش دما از 110°C به 150°C درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش آب‌گریزی و پایداری ابعاد شد که این امر به دلیل افزایش واکنش گروه‌های هیدروکسیل با ترکیب سیلانی است. در سطح حاوی آغازگر این صفات نسبت به سطح بدون آغازگر به دلیل پلیمر شدن بخشی از سیلان بیشتر بود. با توجه به نتایج، افزایش وزن اولیه نمونه‌های تیمارشده با ترکیب سیلانی در دمای بالاتر بهبود نمی‌یابد، در صورتی که روش اتصال به بسپارهای تشکیل‌دهنده دیواره سلولی چوب وابستگی شدیدی با دما دارد. نتایج افزایش وزن در پایان آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن مؤید این مطلب است. بنابراین می‌توان بیان کرد که متعاقب واکنش اصلاحی با ترکیب سیلانی هر دو ساختار A و B تشکیل می‌گردد، اما در سطح دمایی 110°C ، ساختار A و در سطح دمایی 150°C ، ساختار B با نسبت بالاتر تشکیل خواهد شد. اصلاح در دمای بالاتر با تبخیر بیشتر ماده واکنش نداده و خروج مولکول آب از وزن اولیه کمتری برخوردار خواهد شد. در پایان چهار مرحله غوطه‌وری - خشک کردن، افزایش وزن باقی‌مانده در سطح دمایی 150°C در مقایسه با

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان کرد که اصلاح ساختار چوب با ترکیب سیلانی موجب بهبود خصوصیات فیزیکی شد. با توجه به نتایج، در اصلاح با ترکیب سیلانی، روش اتصال به بسپارهای تشکیل‌دهنده دیواره سلولی چوب وابستگی شدیدی با دما دارد. اصلاح در دمای بالاتر، با تشکیل اتصالات عرضی و ساختار منسجم‌تر، به تمایل کمتر به هیدرولیز و خروج ترکیب سیلانی و تنزل کمتر افزایش وزن طی فرایند غوطه‌وری - خشک کردن می‌انجامد. در سطوح حاوی اتانول معمولی با احتمال تشکیل پلی-سیلوکسان‌ها، نفوذ به منافذ ریزتر غیرممکن، و به دلیل اصلاح دیواره‌ای کمتر دیواره واکنشیده شده و مولکول‌های درشت پلی‌سیلوکسان از ساختار چوب خارج می‌شوند. در سطح سیلانی حاوی آغازگر، علاوه بر اصلاح دیواره‌ای، بخشی از سیلان در حفره پلیمر می‌شود. حجم‌شدگی دیواره سلولی بعد از اصلاح شیمیایی، به علت اتصال ماده شیمیایی به دیواره سلولی است. این حجم‌شدگی توانایی دیواره سلولی به هم‌کشیدگی و واکنشیدگی را کاهش داده و ثبات ابعاد نمونه‌های چوبی را کاهش می‌دهد. اعمال اصلاح با ایجاد تورم در دیواره سلولی چوب و جاننشینی گروه‌های هیدروکسیلی، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های چوبی شد، به طوری که پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، سطح تلفیقی ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات حاوی آغازگر بالاترین کارایی ضد واکنشیدگی را نشان داد.

منابع مورد استفاده

- Bavaneghi, F., Ghorbani, M. and Kargarfard, A., 2012. Effects of acetylation and press time on heat transfer in particleboard mat from Hornbeam wood (*Carpinus betulus*). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 27 (3): 510-521.
- Devi, R. and Maji, T., 2013. Effect of nanofillers on flame retardancy, chemical resistance, antibacterial properties and biodegradation of wood/Styrene acrylonitrile co-polymer composites, *Wood Science Technology*, 47(6): 1135-1152.
- Habibzadeh, D., Omidvar, A., Mastery Farahani, M. and Mashkoor, M., 2013. Introduction of wood-

سیلانول‌ها ممکن است با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی واکنش دهند و یا طی واکنشی با خودشان متراکم شده و شبکه‌های درشت مولکول را تشکیل دهند (Militz *et al.*, 2010). در محیط اتانول معمولی متعاقب واکنش‌های خودتراکمی، درشت مولکول‌های تشکیل‌شده قادر به نفوذ به دیواره سلولی و واکنش نمی‌باشند و مولکول‌های سیلان واکنش نداده، طی مرحله گرمادهی از آن خارج می‌شوند. کارایی بالا در خروج ماده طی غوطه‌وری در آب، به حضور گروه‌های آلکیل آب‌گریز و یا وابستگی سیلانول به گروه‌های هیدروکسیل سلولزی بستگی دارد. سیلانول‌های آزاد با تشکیل پیوند Si-O-Si، ساختار پلی‌سیلوکسان با سختی بالا را تشکیل می‌دهند که این ترکیب درشت مولکول با گروه‌های عاملی آلی آب‌گریز، کمتر می‌تواند به دیواره نفوذ کند و با ساختار درشت جلوی نفوذ سیلان را می‌گیرد (Militz *et al.*, 2010). همچنین در این سطوح حجم‌شدگی کاهش یافت. در دمای اصلاح ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، افت وزن نمونه‌ها بیشتر بود که احتمالاً به حضور گروه‌های متوکسی هیدرولیز نشده در شبکه سیلیکون نسبت داده می‌شود (Militz *et al.*, 2004). این کاهش وزن با کاهش اثر ضد واکنشیدگی همراه است که نشان‌دهنده خروج بخشی از مواد موجود در دیواره سلولی می‌باشد. در همه سطوح اصلاح‌شده با سیلان، کارایی ضد واکنشیدگی از دوره اول به دوره دوم کاهش یافت که این امر به دلیل خروج سیلان‌های پیوند نداده و مواد استخراجی چوب در اثر غوطه‌وری در آب می‌باشد (Hill *et al.*, 2004). به صورت تئوری، دیواره سلولی چوب اصلاح‌شده به دلیل جذب ماده شیمیایی واکنشیده می‌شود که این واکنشیدگی منجر به کاهش تغییر ابعاد ثانویه در آب می‌گردد. اثر حجم‌کنندگی باعث کاهش اندازه منافذ شد، از این رو فضای کمتری در دیواره برای جذب مولکول‌های آب در دسترس است، بنابراین پایداری ابعاد نیز کاهش می‌یابد (Militz *et al.*, 2004). در شرایط اسیدی هیدرولیز تسریع شده و میزان خودتراکمی نسبت به شرایط خنثی کاهش می‌یابد (Militz *et al.*, 2010).

- Miyashita, H., Ohmi, M., Tominaga, H., Sawatari, A., Suzuki, M., Kawarada, K. and Mizumoto, K., 2000. The distribution of silicon atoms in sugi wood treated with gamma-methacryloxypropyl trimethoxysilane and its fire retardancy. *MOKUZAI GAKKAISHI*, 5(46): 449-455.
- Parsapajouh, D., Faezipour, M. and Taghiyari, H., 1996. *Industrial Timber Preservation*. University of Tehran Press, Iran, 657p.
- Schneider, M.H. and Brebner, K.I., 1985. Wood-polymer combinations: Bonding of alkoxy silane coupling agents to wood. *Wood Science and Technology*, 19(1):75-81.
- Taghiyari, H.R., 2014. Nanotechnology in Wood and Wood-Composite Materials. *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, 3(1):1-2.
- Taghiyari, H.R., 2015. Nanosilane in medium-density fibreboard: effects of vapor chamber on fluid flow. *The Institution of Engineering and Technology*, 9(1):11-18.
- Taghiyari, H.R., Karimi, A. and Tahir, P.M., 2015. Organo-silane compounds in medium density fiberboard: physical and mechanical properties. *Journal of Forestry Research*, 26(2):495-500.
- Terziev, N. and Panov, D., 2009. Study on some alkoxy silanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, (63): 456-461.
- polymer composite and its use as an eco-friendly product. In: *The Second National Conference of Sustainable Development of Agriculture and Healthy Environment*. Iran, Hamedan, September. 12: pp10.
- Hill, C.A.S., Mastery Farahani, M.R. and Hale, M.D.C., 2004. The use of organo alkoxy silane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung*, (58): 316-325.
- Jahantigh, H., Omidvar, A. and Khazaian, A., 2013. Distribution of Polymer in environmentally friendly modified wood. In: *The first national conference of protection and planning of environment*. Iran, Hamedan, Feb.21:1-6.
- Li, Y. Meng, X., Li, J. and Liu, Y., 2010. Performance of Wood-Polymer Composite Prepared by In-situ Polymerization of Styrene. *Applied Mechanics and Materials*, (26-28): 181-185.
- Militz, H. and Mai, C., 2004. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds – a review. *Wood science and technology*, (37): 453-461.
- Militz H., Donath, S. and Mai, C., 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*, (60): 40-46.
- Militz, H., Xie, Y., Hill, C.A.S., Zefang, X. and Mai, C., 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites. *Composites: Part A*, (41): 806-819.

The effects of modification with silan compound on physical properties of poplar wood (*Populus Deltoids*)

F. Sobhani Oskouie¹, M. Ghorbani^{2*} and S.M. Amininasab³

1- M.Sc., Student, Department of Wood and Paper, Natural Resources Faculty, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

2*- Corresponding author, Associate Professor of Natural Resources Faculty, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran, Email: ghorbani_mary@yahoo.com

3- Assistance Professor, Department of Chemistry, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Received: Sep., 2015

Accepted: May, 2016

Abstract

This research was conducted to determine the optimum condition for modification poplar wood with 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate and its effect on the physical properties of the wood. Test samples were divided into five groups: control, acidified ethanol/Silan at two subgroups of 110 and 150°C, and Ethanol/Silan/150°C at two subgroups of with and without Benzoyl peroxide. Samples were impregnated with silan compound using vacuum-pressure method in an experimental cylinder. Highest weight gain (24/40%) were determined at Silan/Et/BP/150°C. Silan/AEt/150°C specimens which showed most bulking efficiency and OH group's substitution 6.81% and 1.10 mol/gr, respectively. Modification reduced the water absorption and caused in dimensional stability improvement, and maximum dimensional stability were determined in samples modified using initiator containing solutions. After the immersion-drying cyclic test, the highest and lowest bulking efficiency were reported for Silan/AEt/150°C and Silan/Et/150°C. Maximum weight loss in immersion-drying test was determined in Silan/AEt/150 by the amount of 94/6%.

Key words: Physical properties, 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, acidified ethanol, bulking efficiency.