

تغییر در ساختار شیمیایی و آب‌گریز کردن چوب پالونیا با رزین فلئوئوروکربن

آیسونا طلایی^۱، محمدهادی رضوانی^{۲*} و حسینعلی رجبی چم حیدری^۳

۱- استادیار، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران، ایران، پست الکترونیک: Rezvani_h@yahoo.com

۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۹

چکیده

کاربرد گسترده چوب‌های اصلاح شیمیایی/گرمایی شده در مصارف بیرونی و محیط‌های با رطوبت نسبی و دمای بالا، اهمیت استفاده از مونومرهای فوق آب‌گریز را دوچندان نموده است. در بررسی اثر اصلاح با فلئوئوروکربن به‌عنوان اتصال‌دهنده بر ویژگی‌های فیزیکی و ساختار شیمیایی چوب پالونیا، تیمار گرمایی در دو سطح دمایی ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و اصلاح شیمیایی با فلئوئوروکربن در دو سطح ۱۵ و ۲۵ درصد انجام شد. اصلاح شیمیایی/گرمایی سبب می‌شود که مونومر و بعد گرما به‌صورت یکنواخت به داخل چوب منتقل شود و با ایجاد تغییر شیمیایی در ساختار چوب، آب‌دوستی آن را کم کند. برای اندازه‌گیری آزمون‌ها، نمونه‌ها به گروه‌های شاهد، شاهد گرمایی و فلئوئوروکربن گرمایی تقسیم‌بندی شدند. تیمار فلئوئوروکربن گرمایی سبب اصلاح گروه‌های هیدروکسیل و آب‌گریزی نمونه‌ها شد. طیف‌سنجی مادون قرمز حضور فلئوئوروکربن و پیوند با بسپارهای چوب را تأیید کرد. واکنش‌دهی فلئوئوروکربن به تغییر ساختار شیمیایی، افزایش وزن و حجیم‌شدگی نمونه‌ها انجامید. میزان جذب آب و واکنش‌دهی حجمی نمونه‌های فلئوئوروکربن گرمایی در مقایسه با نمونه‌های شاهد و شاهد گرمایی کمتر بود. بهبود در کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکنش‌دهی نمونه‌های فلئوئوروکربن گرمایی نسبت به شاهد گرمایی، ثبات ابعاد را افزایش داد و پوششی فوق آب‌گریز و مقاوم به آبشویی روی دیواره‌ها و داخل حفره‌های سلول چوب ایجاد نمود که علت این امر به نفوذ بیشتر فلئوئوروکربن و کاهش تخلخل چوب نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح شیمیایی، فلئوئوروکربن، کارایی آب‌گریزی، ساختار شیمیایی.

مقدمه

چوب، یک ماده متخلخل تجدیدپذیر طبیعی، با ظاهری زیبا و شکل‌پذیری مناسب است که به‌دلیل فراوانی و خواص برجسته از جمله نسبت بالای مقاومت به وزن، سهولت فراوری و سازگاری زیست‌محیطی مورد توجه قرار گرفته‌است (Ormondroyd et al., 2015). رطوبت‌پذیری، ناپایداری ابعاد و دوام طبیعی پایین برخی از گونه‌های چوب در معرض

میکروارگانیزم‌ها و عوامل مخرب غیرزنده، عمر مفید آن را در مصرف محدود می‌کند (Tang et al., ; Tu et al., 2018). تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در زمینه بهبود ماهیت فیزیکی و مکانیکی چوب با روش‌های فاقد آسیب‌های زیست‌محیطی انجام شده‌است. از جمله این روش‌ها، اصلاح شیمیایی با انواع تک‌پارها (مونومرها) و تبدیل آنها به بسپار در داخل چوب به‌منظور تولید چوب بسپار (چوب- پلیمر)

بالایی برخوردار می‌باشد. بررسی چوب بسیار حاصل از گونه‌های مختلف با انواع مونومرهای قطبی و غیرقطبی نشان داد که با توجه به نوع اصلاح‌کننده و شرایط تیمار، ویژگی‌های فیزیکی چوب بسیار نسبت به چوب تیمار نشده بهبود داشته است (Talaei and Rezvani, 2016; Ghorbani et al., 2019; Rezvani et al., 2017). مطالعه بر روی ساختار شیمیایی چوب بسپارهای حفراهی نشان داد که با پلیمریزه‌شدن مونومرها و واکنش‌دهی گروه‌های هیدروکسیل، اتصال عرضی بین مونومرها با پلیمرهای حفراهی سلولی چوب اتفاق افتاده و شبکه‌ای سه بُعدی روی دیواره‌های سلول چوب تشکیل شده است (Li et al., 2011). در برخی از نتایج تحقیقات با وجودی که ویژگی‌های فیزیکی چوب بسپارهای ساخته شده از متیل متاکریلات، سیلیکون و پلی‌سیلوکسان^۳ بهبود یافت (Hou et al., 2008; Pries et al., 2013)، اما وزن مولکولی بالا در این مونومرها باعث شد تا پس از اشباع، رزین کمتری به داخل دیواره سلول چوب نفوذ کند (Panov and Terziev, 2009). تحقیقات Ghosh (۲۰۰۹) نشان داد که در اثر تیمار چوب با مونومرهای پایه آب مانند سیلوکسان و سیلیکون، میزان جذب آب تا ۵۰ درصد کاهش یافته و ثبات ابعاد مناسبی حاصل شده است. همچنین تأثیر استفاده از مونومر سیلیکون روی چوب، بهبود مقاومت به جذب آب و به دنبال آن کمترین میزان نفوذ رطوبت به سطح را نشان داد (Lukowsky et al., 1977). مونومر پلی‌سیلوکسان در اثر واکنش با گروه‌های هیدروکسیل استیل چوب و استری شدن (Pries et al., 2013)، پوششی مقاوم به آب روی سطح چوب ایجاد نمود (Levasseur et al., 2012). این پوشش‌دهی در تحقیقات بعدی به روشی دیگر، توسط تیمار «پلازما» انجام شد و حتی منجر به فوق آب‌گریز شدن سطح چوب نیز شد (Levasseur et al., 2017). Cademartori و همکاران (۲۰۱۷)، Xie و همکاران (۲۰۱۵) و Poaty و همکاران (۲۰۱۳) اعلام نمودند که لایه نشانی فیلم مونومر فلئوروپلیمر بر روی سطح چوب با استفاده از پلازما به سبب عامل‌های

است (Talaei and Rezvani, 2016). سازوکارهای قابل توجیهی برای پایداری ابعاد در اثر اصلاح شیمیایی ارائه شده است که عبارتند از: ۱- جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های آب‌گریز، ۲- اتصال دادن بسپارها به یکدیگر و ۳- بلوکه کردن گروه‌های هیدروکسیل یا حذف آنها از طریق اتصال عرضی اصلاح‌کننده با پلیمرهای دیواره سلول چوب (Sandberg et al., 2017). اصلاح شیمیایی با تغییر در ساختار دیواره سلولی طی نفوذ مونومر و بعد گرمادهی و پلیمر شدن آن، به آب‌گریزی و بهبود ثبات ابعاد چوب می‌انجامد (Pries et al., 2013; Sultan et al., 2016). از همین رو امروزه محققان برای کاربردی شدن هر چه بهتر چوب بسپار، به‌ویژه به دنبال شناسایی انواع مواد شیمیایی بر پایه کربن و سازگار با محیط‌زیست هستند. فلئوروپلیمرهایی^۱ مانند فلئورواکریلات از معدود مواد شیمیایی سنتز شده‌ای هستند که از برهم‌کنش فلئور با اکریلات و پیوند ساده کربن به کربن حاصل می‌شود (Zhang et al., 2018). اعتقاد بر این است که این مواد به دلیل عامل‌دار شدن و تغییرات شیمیایی مناسب در ماده بستر، شرایط فوق آب‌گریز کردن کامل چوب را دارد (Levasseur et al., 2017). اخیراً نیز در تحقیقات نشان داده شد که فلئوروپلیمرها از نظر ساختار مولکولی، مواد تشکیل‌دهنده و چگونگی پلیمر شدن مشابه با مونومرهای وینیل است (Xie et al., 2015) که به نسبت کمتر در ساخت چوب بسپار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در طبقه‌بندی فلئوروپلیمرها، فلئوروکربن^۲ مونومری فوق آب‌گریز و سازگار با طبیعت است. این مونومر با پلیمر شدن کارآمد در چوب، به‌طور هم‌زمان امکان برقراری پیوند را با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی و اتصال عرضی با پلیمرهای دیواره سلول چوب فراهم کرده و سبب فوق آب‌گریز شدن چوب شد (Pries et al., 2013; Xie et al., 2015). با توجه به کاربرد گسترده چوب بسپارها در مصارف بیرونی از قبیل مبلمان باغی و همچنین در مصارفی با رطوبت نسبی و دمای بالا، مطالعه ویژگی‌های فیزیکی و ساختار شیمیایی آنها از اهمیت

3- Polysiloxanes

1- Fluoropolymers
2- Fluorocarbon

و آبشویی کمتر چوب بسپارها دارد. از همین رو این تحقیق با هدف تأثیر تیمار با فلئوئوروکربن بر ویژگی‌های فیزیکی چوب پالونیا انجام شد. فرض بر این است که فلئوئوروکربن با قابلیت تشکیل اتصال عرضی و ساختار شبکه‌ای، نتایج متفاوتی از تحقیقات قبلی در زمینه اصلاح با DMDHEU ارائه خواهد داد تا احتمالاً بتوان براساس پوشش فوق آب‌گریزی که در چوب ایجاد می‌کند، از آن برای تیمار سازه‌های چوب مخصوص نیمکت‌های سونا استفاده کرد.

مواد و روش‌ها

مواد آزمون

الوارهای راست‌تار و فاقد هرگونه معایب رشد از برون چوب گونه پالونیا تهیه شدند و پس از متعادل‌سازی در هوای آزاد، به ابعاد $20 \times 20 \times 20$ میلی‌متر مکعب بر اساس استاندارد خواص فیزیکی ASTM D 4442 تبدیل شدند. مونومر فلئوئوروکربن پایه متاکریلات به‌صورت سوسپانسیون آبی (خلوص: ≥ 99 درصد، PH: 7 ± 1 ، ماده جامد: ۶۰ درصد، دانسیته: 1.05 ± 0.03 گرم بر سانتی‌متر مکعب) از شرکت Supross سوئیس تهیه شد که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ ارائه شده است.

فرایند اصلاح

فرایند اصلاح نمونه‌های آزمون چوب پالونیا، مطابق با مطالعه Rezvani و همکاران (۲۰۱۷) و Maminski و همکاران (۲۰۱۶) تعیین شد. قبل از اصلاح، نمونه‌ها در خشک‌کن آزمایشگاهی با دو سطح دمایی ۵۰ و ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. پس از ۲۴ ساعت، ارزیابی از وزن و حجم خشک نمونه‌ها انجام شد. برای اشباع نمونه‌های چوب داخل سیلندر فولادی، فشاری برابر ۲ بار و برای مدت ۱ ساعت اعمال گردید. در پایان نمونه‌ها از سیلندر خارج و برای گرمادهی و انجام واکنش اصلاح به خشک‌کن انتقال

غیرقطبی بر روی آن ویژگی آب‌دوستی سطح را به میزان قابل توجهی کاهش داده است. در تحقیق دیگری به عملکرد پلاسمای در نفوذ مونومر متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان و تشکیل لایه‌ای محافظتی روی سطح چوب و به تبع آن تغییرات شیمیایی ایجاد شده پرداخته شد. نتایج حاصل، نشان‌دهنده بهبود ویژگی‌های فیزیکی به‌علت تغییرات در سطح انرژی چوب بود (Tang et al., 2017). با مطالعه رفتار رزین‌های مختلف اصلاح‌کننده مانند رزین‌های فنولی، اوره فرمالدهید، ملامین فرمالدهید و دی‌متیلول دی‌هیدروکسی اتیلن اوره (DMDHEU)^۱ مشخص شد که در اثر تیمار میزان هم‌کشیدگی و واکنشیدگی رطوبتی و جذب آب کاهش و از سوی دیگر درصد افزایش وزن، تورم حجمی و مقاومت فشاری چوب بهبود یافته است (Talaei and Rezvani, 2017; Sultan et al., 2016). در نتایج یک تحقیق، مقدار ۶۰ درصدی پایداری ابعاد چوب تیمار شده با رزین فنول، در اثر ۳۰ درصد افزایش وزن به‌دست‌آمد (Furuno et al., 2004). بنابراین مطالعه بیشتری بر روی درصد افزایش وزن چوب اصلاح‌شده با رزین‌های آلدهید انجام شد که در اثر جذب، تقریباً ۳۰ تا ۳۵ درصد تغییر وزن اتفاق افتاد. پس از اصلاح نیز متوسط ضریب حجم‌کنندگی^۲ بین ۹ تا ۱۵ درصد، کارایی آب‌گریزی (WRE^۳) بین ۳۱ تا ۴۷ درصد و اثر ضد واکنشیدگی بین ۶۸ تا ۷۱ درصد متغیر بود (Kocafe et al., 2015). ویژگی آب‌گریزی و روغن‌گریزی مونومرهای شیمیایی فلئوئورینه موجب شد تا سطح چوب در مقابل ترشوندگی و آبشویی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای مقاوم شود (Tang et al., 2017). در بررسی شرایط تیمارپذیری و تحلیل ساختار شیمیایی چوب بسپارها مشخص شده است که پراکندگی مونومرها در بین لایه‌های دیواره سلول چوب به خواص مونومر و چوب، شامل وزن مولکولی و غلظت مونومر، رطوبت و مواد استخراجی چوب بستگی دارد (Kluppel and Mai, 2013; Kocafe et al., 2015). توضیحات داده شده حکایت از آب‌گریزی، بهبود ثبات ابعاد

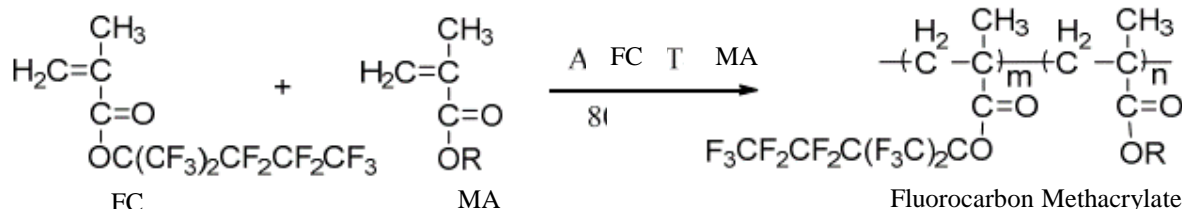
3- Water repellent effectiveness

1- Dimethylol dihydroxy ethylene urea

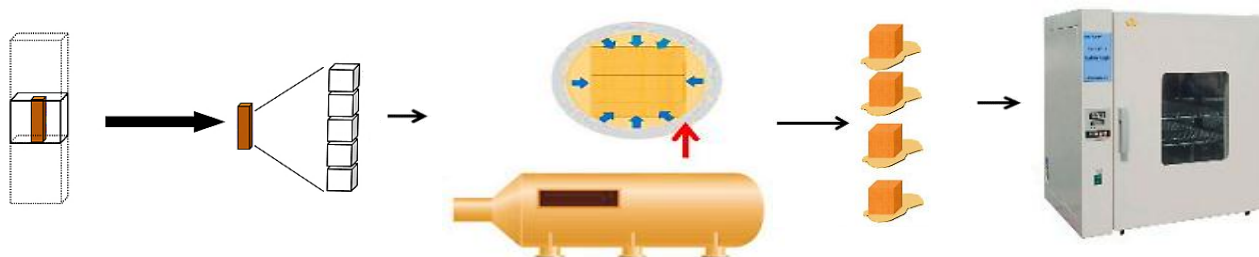
2- Bulk coefficients

و مطابق شرایط پیش تیمار در دو دمای ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در ۵ سطح تکرار تحت عمل اسپارش قرار گرفتند.

داده شدند که با تشکیل چندسازه چوب بسیار همراه شد (شکل ۲). لازم به ذکر است که چوب‌های اشباع شده با رزین در دو غلظت ۱۵ و ۲۵ درصد بعد از قرار گرفتن در ورقه آلومینیومی



شکل ۱- ساختار شیمیایی فلئوروکربن‌های متاکریلاتی (Zhang et al., 2018)



شکل ۲- شمای از فرایند اشباع/اصلاح نمونه‌های چوب پالونیا

B: ضریب حجیم‌کنندگی (درصد)، a_1 : حجم خشک نمونه بعد از اصلاح (میلی‌متر مکعب)، a_0 : حجم خشک نمونه قبل از اصلاح (میلی‌متر مکعب)

آزمون‌های فیزیکی

جذب آب و کارایی آب‌گریزی و ضد واکشیدگی

تعداد ۳۰ نمونه از ترکیب چوب‌های تیمار شده و شاهد، در حمام آب با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. پس از ۲ و ۲۴ ساعت ماندگاری نمونه‌ها در آب، وزن، ابعاد و میزان رطوبت جذب شده آنها تعیین گردید. همچنین کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکشیدگی حجمی به‌عنوان معیار ثبات ابعاد نیز نسبت

اندازه‌گیری مقادیر جذب

میزان افزایش وزن و تورم حجمی نمونه‌ها

پس از انجام تیمار، تغییرات وزن ناشی از تبدیل مونومر به پلیمر در نمونه‌های چوب اندازه‌گیری شد و محاسبات عددی آن بر اساس رابطه ۱ انجام گردید. ضریب حجیم‌کنندگی (تورم حجمی) نیز طبق رابطه ۲ اندازه‌گیری شد.

$$\text{WPG} = (w_2 - w_1 / w_1) \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

WPG: افزایش وزن (درصد)، w_2 : وزن خشک نمونه بعد از اصلاح (گرم)، w_1 : وزن خشک نمونه قبل از اصلاح (گرم)

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

طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)

برای بررسی واکنش ماده اصلاح‌کننده با ساختار شیمیایی چوب از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. از سطح نمونه‌ها لایه‌های بسیار نازک برش داده شد که پس از خشک کردن در آن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد آسیاب شدند. آرد تهیه‌شده از الک با مش ۸۰ گذرانده شد و از پودر خشک تهیه‌شده طیف‌های لازم تهیه شدند. برای طیف‌سنجی نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنج FT-IR مدل Perkin Elmer Spectrum در محدوده طیفی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک cm^{-1} ۴ و ۳۲ بار اسکن استفاده شد.

تحلیل آماری

در این تحقیق، مقدار میانگین ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌های چوب با ۵ تکرار از هر نوع تیمار اندازه‌گیری و گزارش گردید. میانگین انحراف معیار ($\pm SD$) داده‌ها ارزیابی شدند. برای تحلیل آماری نتایج از آزمون آنالیز واریانس دوطرفه در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. مقایسه گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن، در سطح معنی‌داری ($P \leq 0.05$) انجام گردید.

نتایج

ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی چوب

درصد افزایش وزن و تورم حجمی پس از اصلاح با فلوئوروکربن

در جدول ۱ نتایج آزمون تحلیل واریانس دوطرفه ارائه شده‌است. همچنین درصد افزایش وزن و تورم حجمی نمونه‌های چوبی پس از فلوئوروکربن گرمایی مشخص گردید (شکل ۳). نتایج نشان داد که وزن تمامی نمونه‌ها در اثر اشباع/اصلاح افزایش می‌یابد و مقدار درصد افزایش وزن در دامنه ۸/۵۳ تا ۱۵/۴۴ درصد متغیر بود. گرادیان فشار ایجادشده در مرحله اشباع و در ادامه قابلیت واکنش‌گری فلوئوروکربن طی حرارت‌دهی باعث شد تا در نتایج وابستگی

به نمونه شاهد اندازه‌گیری شد. برای محاسبه نتایج هر یک از آزمون‌های ذکرشده، از روابط زیر استفاده گردید.

$$W_A = (m_t - m_i / m_i) \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

W_A : جذب آب (درصد)، m_t : وزن تر نمونه بعد از غوطه‌وری در آب (گرم)، m_i : وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری در آب (گرم)

$$WRE = (w_u - w_m / w_u) \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

WRE : کارایی آب‌گریزی (درصد)، w_u : جذب آب نمونه شاهد (درصد)، w_m : جذب آب نمونه اصلاح‌شده (درصد)

$$ASE = (s_e - s_t / s_e) \times 100 \quad \text{رابطه ۵}$$

ASE : کارایی ضد واکنشیدگی در اثر اصلاح (درصد)، s_e : واکنشیدگی حجمی نمونه اصلاح‌نشده (درصد)، s_t : واکنشیدگی حجمی نمونه اصلاح‌شده (درصد)

آزمون آبشویی

برای ارزیابی ثبات پیوند فلوئوروکربن با چوب و پایداری آن، نمونه‌ها آبشویی شدند. آبشویی بر اساس استاندارد EN 84 و بر روی ۵ نمونه از هر تیمار انجام شد. به این ترتیب که بلوک‌های چوب با نسبت پنج برابر حجم در آب ۳۰ درجه سانتی‌گراد (۱ حجم نمونه به ۵ حجم آب) به مدت ۱۴ روز غوطه‌ور شدند. در طی آن، ۹ مرتبه تعویض آب بلوک‌ها انجام شد. پس از آبشویی، بلوک‌ها برای مشروط‌شدن تا وزن ثابت در شرایط دمایی و رطوبتی استاندارد (دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد) قرار گرفتند و در نهایت وزن خشک آنها پس از قرارگیری در آون (دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شد.

کاهش جرم باشد. در حقیقت، با تشدید گرمادهی کاهش جرم چوب و نیز جذب فلئوروکربن به طور همزمان رخ می‌دهد. با وجود این محدودیت ایجادشده، اما تأثیر غلظت اتصال‌دهنده بر درصد افزایش وزن و حجیم‌شدگی مشهود است. به طوری که با افزایش غلظت فلئوروکربن، مقدار درصد افزایش وزن و حجیم‌شدگی نمونه‌ها افزایش معنی‌داری یافت و با ماندگاری بیشتر پلیمر در چوب هم‌افزایی پیدا کرد. این توضیحات به‌تنهایی عاملی برای حضور اصلاح‌کننده و تشکیل شبکه‌هایی از پلیمر در داخل دیواره و حفره‌های سلولی (بافت) چوب است.

زیادی بین درصد افزایش وزن و تورم حجمی نمونه‌های چوبی مشاهده شود. در نتیجه میزان درصد افزایش وزن و تورم حجمی به‌دست‌آمده متأثر از متغیرهای فرایند (غلظت و دمای تیمار) و گونه چوبی بود. به طوری که میزان جذب فلئوروکربن نیز متناسب با دامنه گرمادهی نمونه‌ها حاصل شد. بدین ترتیب که با افزایش دمای گرمادهی از ۱۵۰ به ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد از درصد افزایش وزن و تورم حجمی نمونه‌ها کاسته شد. جذب اولیه سطحی فلئوروکربن و مسدود شدن بیشتر منافذ در دماهای بالاتر به تبخیر بیشتر مواد و رطوبت تعادل در چوب انجامید که می‌تواند دلیلی بر وقوع

جدول ۱- نتایج آزمون تحلیل واریانس دوطرفه برای ویژگی‌های فیزیکی

سطح معنی‌داری (Sig.)							منبع تغییرات
آبشویی	اثر ضد واکنشیدگی	کارایی آب‌گریزی	واکنشیدگی حجمی	جذب آب	تورم حجمی	درصد افزایش وزن	
S	S	S	S	S	S	S	دما
S	S	S	S	S	S	S	غلظت فلئوروکربن
S	S	S	S	S	NS	S	دما × غلظت فلئوروکربن

S: معنی‌داری در سطح ۵٪
NS: عدم معنی‌داری در سطح اعتماد بالاتر از ۹۵٪

محلول اشباع/اصلاح فلئوروکربن، جذب آب و واکنشیدگی حجمی را به‌طور قابل توجهی کاهش داد. با مشاهده رفتار غوطه‌وری نمونه‌های تیمار شده، میزان جذب آب و واکنشیدگی فلئوروکربن ۱۵ درصد در ابتدا کاهش و با گذشت زمان افزایش یافت. بنابراین به‌نظر می‌رسد با جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل، رطوبت اندکی در نمونه‌های چوب تیمار شده باقی‌ماند، در نتیجه واکنشیدگی حجمی کاهش پیدا کرد که این به‌دلیل اتصال عرضی فلئوروکربن با بسپارهای چوب بوده‌است. حرارت‌دهی در دو سطح ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، به کاهش جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌ها منتج شد و در نهایت به تغییرات

تغییر در ثبات ابعاد پس از اصلاح با فلئوروکربن جذب آب و واکنشیدگی حجمی

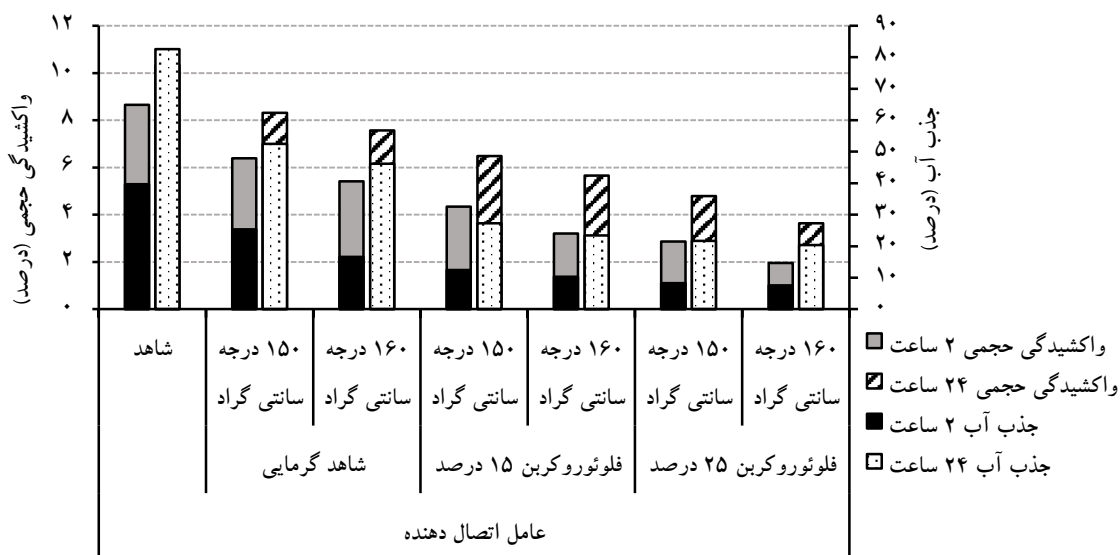
شکل ۴، نتایج مربوط به جذب آب و واکنشیدگی حجمی ۲ و ۲۴ ساعت نمونه‌های چوب شاهد، شاهد گرمایی و تیمار فلئوروکربن در دو سطح غلظت و دمای متفاوت را نشان می‌دهد. در نتایج، میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌های شاهد و شاهد گرمایی پس از پایان دوره غوطه‌وری نمونه‌ها در آب (۲۴ ساعت)، به‌ترتیب ۸۲/۵۷ و ۱۰/۳۴ درصد بود که در مقایسه با تیمار فلئوروکربن ۲۵ درصد، میزان ۲۰/۳۵ و ۳/۶۳ درصد بیشتر بود. بنابراین تیمار نمونه‌های چوب با

با افزایش تدریجی زمان ماندگاری نمونه‌ها در آب به دست آمد. احتمالاً طی دوره غوطه‌وری، مولکول‌های آب موجود در حفره‌های سلول به داخل دیواره سلول‌های مجاور خود نفوذ کرده و چوب به سرعت رطوبت جذب می‌کند.

معنی داری در سطوح انجامید. در اثر گرمادهی و به دلیل پیوستگی فلئوروکربن با ماتریس چوب، حفره‌ها پوشش و فضاهای خالی مسدود می‌شود که واکنش کمتر آب با چوب و در ادامه کاهش دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلول را در پی دارد. بیشترین میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌های شاهد،



شکل ۳- درصد افزایش وزن و تورم حجمی چوب فلئوروکربن گرمایی شده

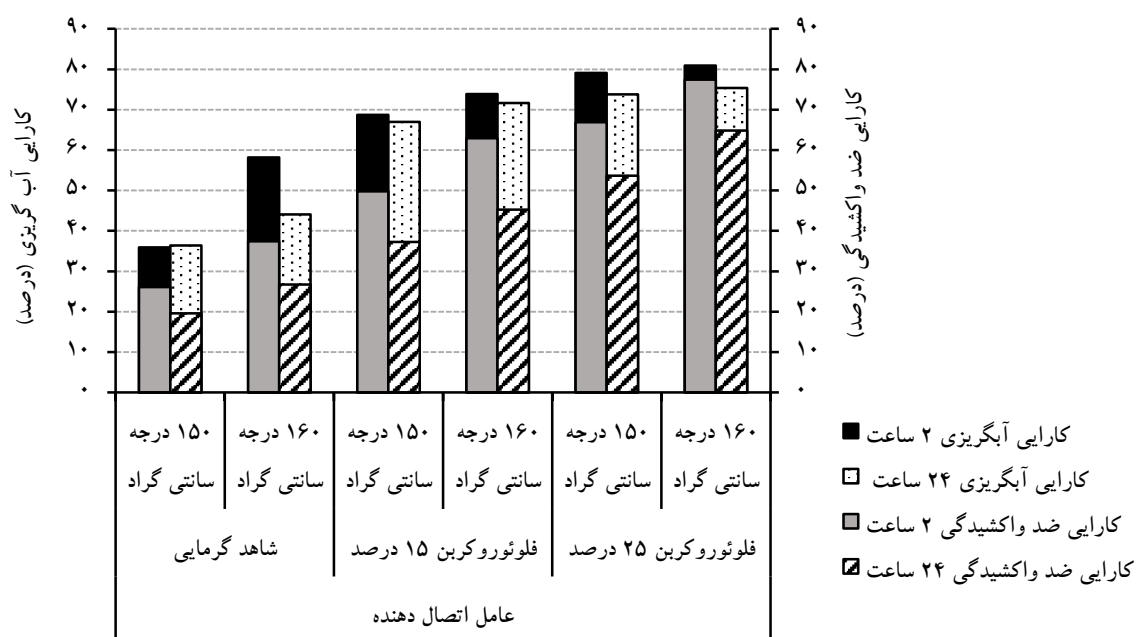


شکل ۴- درصد جذب آب و واکنشیدگی حجمی چوب فلئوروکربن گرمایی شده

کارایی آب‌گریزی و ضد واکشیدگی

برای ارزیابی ثبات ابعاد نمونه چوب‌های تیمارشده، کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکشیدگی بر اساس دوره غوطه‌وری مشخص اندازه‌گیری شدند. نتایج آزمون کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکشیدگی، با دو تیمار فلئوروکربن ۱۵ و ۲۵ درصد، دو سطح دمایی ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و شاهد گرمایی با دمای مشابه به‌دست آمد (شکل ۵). در این بررسی، غلظت فلئوروکربن تأثیر مثبتی بر میزان کارایی آب‌گریزی و بازدارندگی واکشیدگی چوب‌های تیمارشده گذاشت. به طوری‌که تیمار با فلئوروکربن، میزان کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکشیدگی نمونه‌های چوب را پس از مدت ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب به‌ترتیب از ۶۶/۹۷ (تیمار فلئوروکربن ۱۵ درصد) به ۷۵/۳۴ (تیمار فلئوروکربن ۲۵ درصد) و از ۳۷/۲۳ (تیمار فلئوروکربن ۱۵ درصد) به ۶۴/۸۱ (تیمار فلئوروکربن ۲۵ درصد)

بهبود داده است. طبق مشاهدات، در طی دوره غوطه‌وری نمونه‌ها در آب میزان کارایی آب‌گریزی و بازدارندگی واکشیدگی چوب‌های تیمارشده با افزایش غلظت عامل اتصال‌دهنده عرضی (فلئوروکربن)، تغییرات معنی‌داری در سطح $P \leq 0.05$ پیدا کرد. همچنین میزان کارایی آب‌گریزی و بازدارندگی واکشیدگی در نمونه‌های چوب شاهد گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، تقریباً ۴۵ و ۲۷ درصد بود که در مقایسه با نمونه‌های چوب شاهد گرمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (۴۰ و ۲۰ درصد) افزایش داشته است. با توجه به تغییرات نسبتاً مشابهی که از نتایج کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکشیدگی چوب‌های فلئوروکربن گرمایی شده به‌دست آمد، می‌توان بیان نمود که احتمالاً درصد افزایش وزن و تورم حجمی با کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکشیدگی همبستگی دارد و تیمار فلئوروکربن معرف اصلاح فعال به روش آغشته‌سازی است.



شکل ۵- کارایی آب‌گریزی و بازدارندگی ضد واکشیدگی چوب فلئوروکربن گرمایی شده

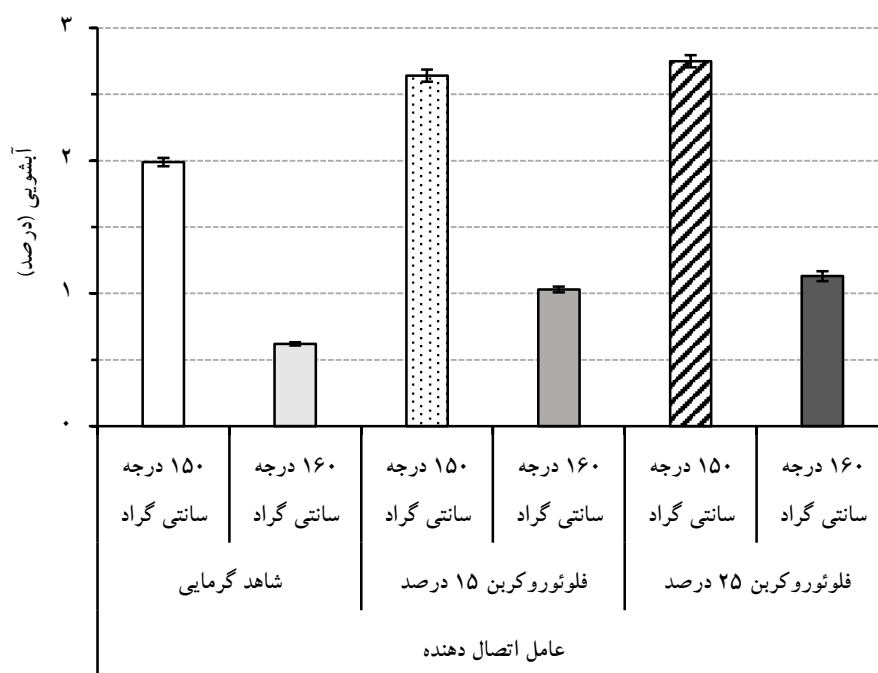
آبشویی

آبشویی نمونه‌های چوب تیمارشیمیایی شده و شاهد

گرمایی در شکل ۶ مشخص گردیده است. تفاوت بین میانگین‌های آبشویی نمونه‌ها، به‌صورت خطی (افزایشی و

گردید و ساختار شیمیایی چوب را تحت تأثیر قرار داد. بررسی تغییرات دما نشان داد که با افزایش دمای پلیمریزاسیون، رزین کمتری از چوب طی دوره آبخوبی خارج می‌شود. نتایج در مورد آبخوبی نمونه‌های چوب شاهد گرمایی با دو سطح دمایی ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که مقدار کاهش وزن از دست‌رفته این نمونه‌ها نسبت به فلئوروکربن گرمایی کمتر بوده و از لحاظ آماری اختلاف معنی‌دار قابل توجهی ($P \leq 0.05$) بین سطوح تیمارها ایجاد کرده است. همچنین با مشاهده نتایج مشخص شد که نمونه‌های چوب تیمار گرمایی شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل افزایش بلورینگی سلولز و واکنش تراکمی لیگنین، مقاومت بیشتری در برابر آبخوبی داشته‌اند.

کاهش) دیده شد. البته اطمینان از تصاعدی بودن نتایج آبخوبی قابل انتظار بود و استاندارد EN 84 آن را تأیید می‌کند، زیرا در تئوری برای تیمار فلئوروکربن ۱۵ درصد اتصال عرضی مناسب با میزان ۲/۶۴ درصد به دست آمد. به دنبال آن تیمار فلئوروکربن ۲۵ درصد نیز با میزان ۲/۷۵ درصد آبخوبی، پیوستگی مناسب با ماتریس چوب ایجاد نمود. از سویی با ارزیابی نتایج مشخص شد که تغییر غلظت مونومر آبخوبی را خیلی کم افزایش داده است که البته این میزان قابل ملاحظه نبود. به طوری که در مدت ۱۴ روز غوطه‌وری نمونه‌های چوب تیمار شده فلئوروکربن در آب، میزان آبخوبی از حدود ۱ درصد به ۳ درصد رسید. دلیل آن شاید دوره آبخوبی نمونه‌ها بود که به انحلال بخشی از فلئوروکربن هیدرولیز شده در آب پس از حرارت‌دهی منتهی



شکل ۶- میزان آبخوبی چوب فلئوروکربن گرمایی شده

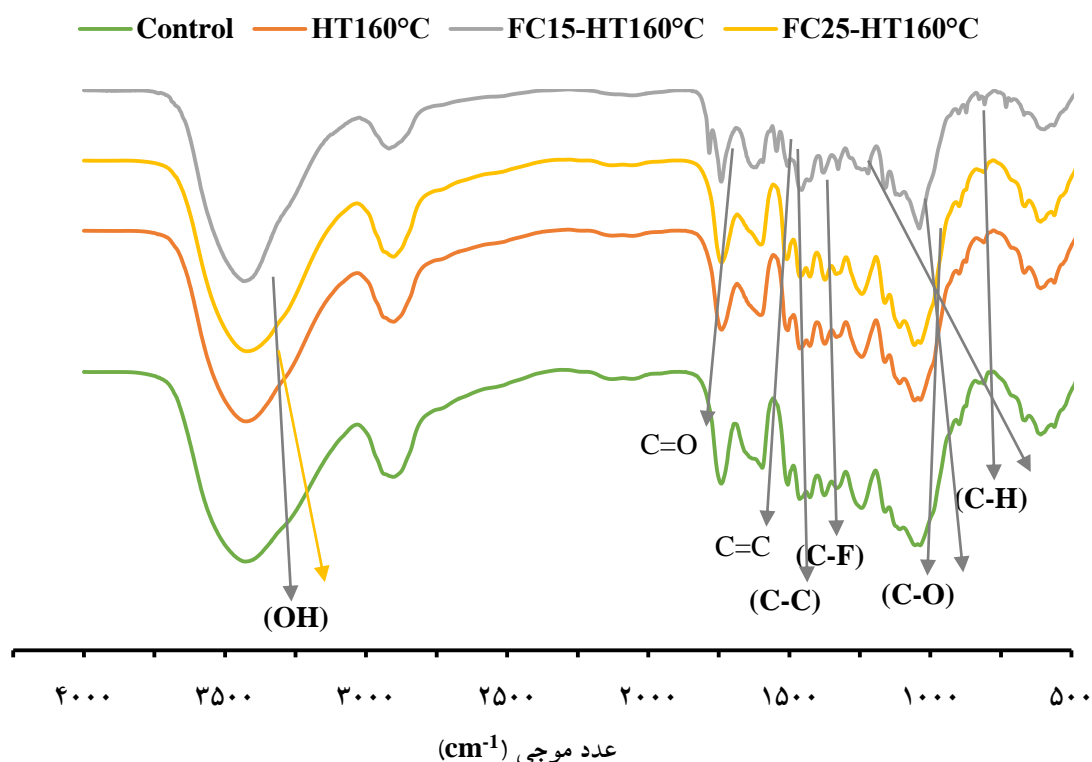
گرمایی بر ساختار چوب و تحلیل نتایج آزمون‌های فیزیکی استفاده شد. همچنین در هر طیف، نوع تیمار و شرایط گرمادهی نمونه‌ها نمایش داده شده است. نتایج نشان داد که در سطح چوب اصلاح شده با فلئوروکربن ۱۵ درصد، از

تغییرات شیمیایی در دیواره سلولی

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌های چوب پالونیا قبل و بعد از اصلاح شیمیایی/گرمایی در شکل ۷ ارائه شده است. از طیف‌های به دست آمده، برای مقایسه اثر اصلاح شیمیایی/

آروماتیک لیگنین) در اثر فلئوروکربن گرمایی ۱۵ درصد در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت. ولی در اثر تیمار حرارتی، پیک‌ها در دامنه اعداد موجی مذکور تقریباً بدون تغییر باقی ماندند. در طیف FTIR پیک گروه‌های هیدروکسیل (OH) در دامنه عدد موجی $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ثانویه چوب بوده که از واکنش گروه‌های فلئوروکربن با اسید اکریلیک به دست آمده است، ولی به علت احتمال جذب سطحی جزئی رطوبت از محیط توسط چوب طی طیف‌سنجی، بخش کوچکی از این پیک می‌تواند ناشی از حضور رطوبت (آب پیوندی) در دیواره سلول باشد.

شدت پیک در عدد موجی 1745 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی غیرمزدوج گروه کربونیل C=O در اثر حرارت‌دهی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد کاسته است، در حالی که تیمار حرارتی به تنهایی تغییری در شدت این پیک ایجاد نکرد. به علاوه اینکه شدت پیک در اعداد موجی 894 cm^{-1} (تغییر شکل C-H در سلولز)، 1027 cm^{-1} (ارتعاش کششی C-O در سلولز و همی‌سلولز)، 1155 cm^{-1} (ارتعاش کششی O-C در سلولز و همی‌سلولز)، 1235 cm^{-1} (ارتعاش C-O در لیگنین و زایلان)، 1324 cm^{-1} (ارتعاش CH_2 در سلولز)، 1370 cm^{-1} (تغییر شکل C-H در سلولز و همی‌سلولز)، $1424-1504 \text{ cm}^{-1}$ (ارتعاش ساختار آروماتیک لیگنین) و 1590 cm^{-1} (ارتعاش کششی مزدوج C=C و C-O در ساختار



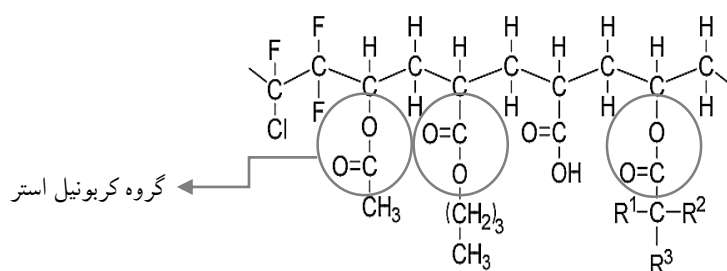
شکل ۷- طیف تبدیل فوریه زیر قرمز سطوح مختلف (سطوح شاهد و فلئوروکربن گرمایی شده)

نداشته است، اما نشان‌دهنده درگیر شدن بیشتر گروه‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش گروه‌های هیدروکسیل بعد از فرایند پلیمری شدن می‌باشد. در مجموع نتایج نشان می‌دهد

با اینکه شدت پیک گروه‌های هیدروکسیل در نمونه‌های چوب تیمار شده با فلئوروکربن ۲۵ درصد و دمای حرارت‌دهی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش قابل توجهی

حضور باند جذبی در ناحیه 1750 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل اسیدی کشتی، نشانگر تکمیل واکنش اسید اکریلیک با فلئوروکربن است. بنابراین به نظر می‌رسد پیک جذبی در ناحیه 2960 cm^{-1} مرتبط با گروه‌های متیل حلقه‌های فلئوروکربن باشد. در عدد موجی 1500 cm^{-1} پیک جدیدی ظاهر شد که فقط در نمونه‌های تیمار شده با فلئوروکربن ۱۵ درصد دیده می‌شود. این پیک نشان‌دهنده پیوند کربن آروماتیک (C-C) موجود در ساختار زنجیره فلئوروکربن است. از گفته‌های بالا می‌توان دریافت که فلئوروکربن به‌کار رفته برای تیمار چوب احتمالاً توانسته با برخی از بسپارهای دیواره سلولی لایه‌های ثانویه چوب پیوند برقرار کند.

که شدت گروه هیدروکسیل در سطح چوب حاوی فلئوروکربن نسبت به سطح چوب تیمار گرمایی شده کمتر است که این به دلیل فرایند پلیمری شدن و پر شدن بیشتر حفره‌ها می‌باشد. شدت متفاوت جذب گروه کربونیل لیگنین را می‌توان به افزایش وزن متفاوت حاصل از اصلاح با فلئوروکربن در غلظت‌ها و شرایط دمایی مختلف نسبت داد. این در حالی است که پیک جذب گروه کربونیل برای همی سلولزها ناشی از وجود استرها و اسیدهای مونومری است. از همین رو، جذب در ناحیه 1702 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های کربونیل استری تشکیل شده می‌باشد که در ساختار شیمیایی چربی‌زا فلئوروکربن قابل مشاهده است (شکل ۸). همچنین عدم



شکل ۸- ساختار شیمیایی چربی معمول موجود در فلئوروکربن (حروف انگلیسی نشان‌دهنده گروه‌های عاملی است)

بحث

پارامترهای واکنش

در این مطالعه پارامترهای واکنش، غلظت فلئوروکربن و دمای حرارت‌دهی بود. این پارامترها متغیر در نظر گرفته شد و تأثیر آنها بر درصد افزایش وزن، تورم حجمی، جذب آب، و اکسیدگی حجمی، کارایی آب‌گریزی، اثر ضد اکسیدگی و آبشویی مورد بررسی قرار گرفت.

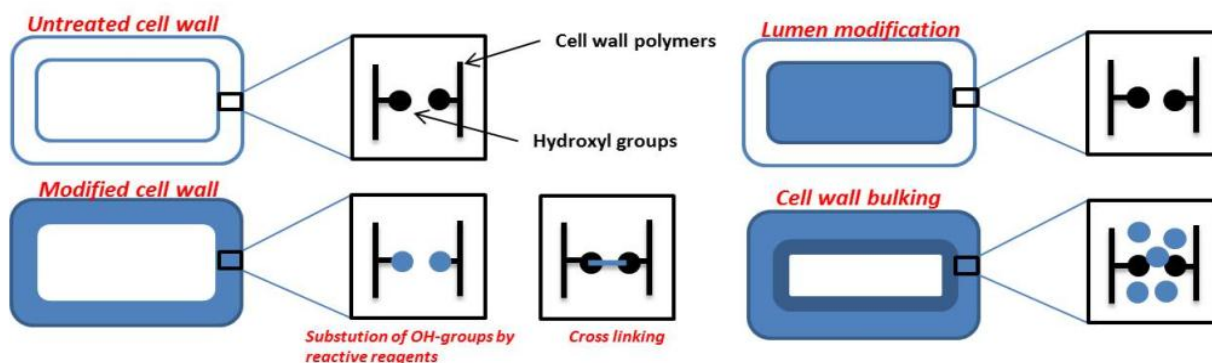
غلظت فلئوروکربن

در حالت کلی، اصلاح شیمیایی یک ماده چوبی میزان وزن و دانسیته را تغییر و عامل‌های اصلاح را در ماتریس چوب تثبیت می‌کند. از همین رو ماندگاری عامل‌های اشباع یا مواد

اصلاح در ساختار چوب، با درصد افزایش وزن بیان می‌گردد (Maminski *et al.*, 2016). مطابق با نتایج، مقدار افزایش وزن به غلظت محلول شیمیایی جذب شده در داخل چوب بستگی دارد که با یافته‌های Maminski و همکاران (۲۰۱۶) و Dieste و همکاران (۲۰۰۸) همپوشانی دارد. در مشاهدات این محققان، با افزایش غلظت محلول شیمیایی تغییرات وزن بیشتری به‌دست آمد. به طوری که بین غلظت محلول اشباع، دانسیته و تورم حجمی همبستگی وجود دارد (Rezvani *et al.*, Dong *et al.*, 2016; 2017; Maminski *et al.*, 2016); بنابراین مقدار درصد افزایش وزن و تورم حجمی تیمار فلئوروکربن حاصل شده نسبت به درصد افزایش وزن و تورم حجمی تیمار DMDHEU بیشتر بود (Rezvani *et al.*, 2017; Talaei and

تورم حجمی به نسبت پایین تری در نمونه‌های چوب مشاهده شود (Mattos *et al.*, 2015). در این حالت احتمال اینکه واکنش‌دهی و پلیمریزاسیون کمتر ولی حفره‌های سلول چوب کاملاً پر شده باشد وجود دارد (شکل ۹).

(Rezvani, 2016). از سویی میزان درصد افزایش وزن و تورم حجمی در برخی از گونه‌های سبک وزن مانند کاج و پالونیا، به دلیل نفوذپذیری پایین قابل ملاحظه نبود؛ بنابراین میزان کمتری از فلئوروکربن داخل دیواره سلول چوب باقی ماند تا



شکل ۹- سطح سلول و اصلاح ساختار آن با مونومرهای حفره‌ای و دیواره‌ای (Ermeydan, 2014)

بیشتر از ۵۰ درصد کاهش پیدا کرد. این موضوع باعث شد تا واکنشیدگی حجمی نمونه‌ها نیز به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کند (Cai *et al.*, 2018). به این ترتیب که اول تورم دیواره‌های سلول، اندازه منافذ یا روزنه‌ها را کاهش داد و دوم اینکه پیوستگی فلئوروکربن را به سطح دیواره سلول که گذرگاه‌های اصلی جریان آب مانند اشعه‌های سلول و روزنه‌ها بودند مسدود نمود (همانند شکل ۹) (Yan *et al.*, 2015). در حالت کلی، به نظر می‌رسد که با غوطه‌وری کوتاه مدت (۲ و ۲۴ ساعت) نمونه‌ها در آب، فلئوروکربن موجود در دیواره سلول چوب کمتر و یا خالی از آن شده باشد (شکل ۹) که به سازوکار غیرفعال شدن لایه‌های سطحی چوب کمک می‌کند. از همین رو سطح چوب فوق آب‌گریز می‌شود (Cademartori *et al.*, 2017). کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکنشیدگی، معرف ثبات ابعاد چوب پس از دوره غوطه‌وری - خشک کردن می‌باشد. به طوری که با افزایش کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکنشیدگی، ثبات ابعاد چوب بهبود یافت (Qiu *et al.*, 2018; Cai *et al.*, 2018). در واقع با متورم شدن چوب اشباع / اصلاح شده با رزین در سطوح مختلف غلظت، جذب آب و واکنشیدگی حجمی کاهش یافت

به منظور پیش بینی آب‌گریزی نمونه‌های چوب اصلاح شده، میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی بر پایه تغییرات غلظت اندازه‌گیری شدند (Qiu *et al.*, 2018). با تجزیه و تحلیل نتایج جذب آب و واکنشیدگی حجمی ۲ و ۲۴ ساعت نمونه‌های چوب تیمار شده و شاهد، کاهش در میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌های چوب تیمار شده مشاهده شد که تأییدی بر آب‌گریز شدن آنها بود و همان‌طور که انتظار می‌رفت، میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی نمونه‌های شاهد به مراتب بیشتر بود (Ghorbani *et al.*, 2019; Rezvani *et al.*, 2017). دلیل این میزان رطوبت بالا، به فضاهای خالی روی سطح چوب و گروه‌های هیدروکسیل نسبت داده شد که به نفوذ بیشتر آب داخل دیواره‌های سلول چوب کمک می‌کند (Rahman *et al.*, 2018; Sultan *et al.*, 2017). با افزایش غلظت فلئوروکربن، میزان جذب آب و واکنشیدگی حجمی چوب‌های تیمار شده کاهش یافت و همسویی آن با نتایج Qiu و همکاران (۲۰۱۸) مشخص گردید. بنابراین به نظر می‌رسد هنگامی که غلظت فلئوروکربن به ۲۵ درصد وزنی رسید، مقدار جذب آب چوب‌های تیمار شده در مقایسه با چوب‌های تیمار نشده

فلوئوروکربن و واکنش تراکمی آنها با بسپارهای سازنده چوب باعث شد تا کندانس شدن پلیمرها روی دیواره سلول اتفاق بیفتد و تغییرات وزن و تورم حجمی بیشتری به دست آید (He *et al.*, 2016 ; Cai *et al.*, 2018).

دمای پلیمریزاسیون گرمادهی و پلیمرشدن

در مبحث پلیمریزاسیون بیشتر مقاومت نهایی چوب پس از گرمادهی مطرح است که در شرایط مختلف همراه با دماهای متفاوت خشک کردن و حضور واکنشگرهای تثبیت کننده انجام می گردد (Emmerich *et al.*, 2019). بنابراین انتخاب دمای مناسب، مدت زمان پلیمرشدن و رطوبت چوب مهم است. در تحقیقات نشان داده شده است که در شرایط مختلف تیمار، حرارت دهی با دمایی بیش از ۱۳۰ درجه سانتی گراد، ساختار شیمیایی دیواره سلولی را تغییر داد و ثبات ابعاد چوب بهبود پیدا کرد و در نهایت تغییر رنگ محسوسی دیده شد (Emmerich *et al.*, 2019). این در حالی است که با جذب و پلیمر شدن مونومرها (متیلول و متاکریلات) طی حرارت دهی، مقدار قابل توجهی از مواد در لایه های بیرونی نسبت به لایه های داخلی سلول باقی ماند و ثبات ابعاد چوب افزایش پیدا کرد (Sandberg *et al.*, 2017). در این بررسی نیز جذب و پلیمریزاسیون فلوئوروکربن در دماهای ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتی گراد، تغییراتی را در ساختار شیمیایی دیواره سلول چوب ایجاد کرد، بنابراین نتایج به دست آمده از آزمون هایی مانند درصد افزایش وزن، تورم حجمی، جذب آب، واکنشیدگی حجمی، کارایی آب گریزی، اثر ضد واکنشیدگی و آبشویی قابل انتظار بود (Rezvani *et al.*, 2017; Cai *et al.*, 2013; Pries *et al.*, 2018). اشباع چوب با محلول های غیرقطبی فلوئوروکربن و به دنبال آن تیمار گرمایی خشک با دماهای بالا، نه تنها به حذف همی سلولزها و کاهش رطوبت موجود در حفره های سلول انجامید، بلکه به میزان قابل توجهی در آب گریزی چوب تأثیرگذار بوده است (Pries *et al.*, 2013; Cademartori *et al.*, 2017; Chan *et al.*, 2018).

و در مقابل کارایی آب گریزی و اثر ضد واکنشیدگی به بالاترین میزان رسید (Kielmann *et al.*, 2017; Rezvani *et al.*, 2019; Ghorbani *et al.*, 2018). در غلظت ۲۵ درصد فلوئوروکربن نسبت به سایر تیمارها، به میزان کارایی آب گریزی و اثر ضد واکنشیدگی بیشتر افزوده شد. این میزان تغییر، پس از غوطه وری کوتاه مدت نمونه ها در آب به دست آمد که به تشکیل اتصال عرضی و حجیم شدن دیواره سلول چوب منتهی شد (Dahlen *et al.*, 2008). در مقابل اما با افزایش زمان غوطه وری نمونه های چوب تیمار شده در آب، کارایی آب گریزی و اثر ضد واکنشیدگی کاهش پیدا کرد (Pries *et al.*, 2013; Rezvani *et al.*, 2017; Qiu *et al.*, 2018). آبشویی نیز نشان دهنده میزان خروج مواد استخراجی و یا حذف کامل آن از سطح چوب و در نمونه های تیمار شیمیایی شده، معرف خروج مونومرها است که رابطه مستقیم یا خطی با درصد افزایش وزن و تورم حجمی دارد (Kielmann *et al.*, 2018; Cai *et al.*, 2018; Qiu *et al.*, 2018). درصد تغییر وزن و تورم حجمی پایین نمونه ها طی دوره غوطه وری - خشک کردن و به تبع آن حذف مواد استخراجی و همچنین شسته شدن بخشی از ترکیبات وینیلی یا اکریلکی فلوئوروکربن موجود در حفره های سلولی، بیانگر میزان آبشویی بالاتر در نمونه های تیمار شیمیایی شده بود. اثر مستقل خیس کردن نمونه های چوب اصلاح شیمیایی شده با غلظت های مختلف در آب به مدت ۱۴ روز و خشک کردن در آن، میزان تغییر وزن و آبشویی را طی روندی کاهش جزئی، سپس ثابت و در نهایت افزایش داده است (Xiao *et al.*, 2010; He *et al.*, 2016). بررسی پارامترهای متغیر نشان داد که با تغییر غلظت تیمار فلوئوروکربن، میزان آبشویی کمی افزایش پیدا کرده است. در تحقیقات نشان داده شد که بر پایه نوع تیمار شیمیایی و فرمولاسیون، اصلاح با عامل های اتصال دهنده در غلظت های مختلف، میزان تغییرات وزن، تورم حجمی و آبشویی چوب را افزایش محسوسی داده است، اگرچه میزان افزایش وزن و تورم حجمی آنها نسبت به آبشویی بیشتر بود (Kielmann Rezvani *et al.*, 2017, 2018). شاید ساختار نفوذپذیر گروه های عاملی

فلوئوروکربن به دلیل پیوند کووالانسی که با بسپارهای چوب برقرار کرده است، ویژگی‌های فیزیکی را بهبود داد. بر اساس نتایج این بررسی، صنعتگران حفاظت و اصلاح در آینده می‌توانند چوب پلیمری فوق آب‌گریز بر پایه رزین فلوئوروکربن متاکریلاتی تولید و برای کاربردهای محیطی مرطوب مانند نیمکت‌های سونا به مصرف‌کنندگان ارائه نمایند.

منابع مورد استفاده

- ASTM D4442, 2003. Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials. Annual Book of ASTM Standard.
- Cademartori, P.H.G., Stafford, L., Blanchet, P., Magalhães, W.L.E. and de Muniz, G.I.B., 2017. Enhancing the water repellency of wood surfaces by atmospheric pressure cold plasma deposition of fluorocarbon film. RSC Advances, 7(46), 29159-29169.
- Cai, M., Fu, Z., Cai, Y., Li, Z., Xu, C., Xu, C. and Li, S., 2018. Effect of Impregnation with Maltodextrin and 1, 3-Dimethylol-4, 5-Dihydroxyethyleneurea on Poplar Wood. Forests, 9(11), 676.
- Chan, C. M., Vandi, L. J., Pratt, S., Halley, P., Richardson, D., Werker, A. and Laycock, B., 2018. Composites of wood and biodegradable thermoplastics: A review. Polymer Reviews, 58(3), 444-494.
- Dahlen, J., Nicholas, D.D. and Schultz, T.P., 2008. Water repellency and dimensional stability of southern pine decking treated with waterborne resin acids. Journal of wood chemistry and technology, 28(1), 47-54.
- Dieste, A., Krause, A., Bollmus, S. and Miltz, H., 2008. Physical and mechanical properties of plywood produced with 1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU)-modified veneers of *Betula sp.* and *Fagus sylvatica*. Holz als Roh- und Werkstoff, 66(4), 281-287.
- Dong, Y., Yan, Y., Wang, K., Li, J., Zhang, S., Xia, C. and Cai, L., 2016. Improvement of water resistance, dimensional stability, and mechanical properties of poplar wood by rosin impregnation. European journal of wood and wood products, 74(2), 177-184.
- Emmerich, L., Bollmus, S. and Miltz, H., 2019. Wood modification with DMDHEU (1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneurea)-State of the art, recent research activities and future perspectives. Wood

نتایج تحقیقات اخیر نشان داد که افزایش دما بر واکنش‌پذیری مولکول‌های غیرقطبی فلوئوروکربن با بسپارهای چوب افزوده و حتی باعث تشکیل لایه‌ای انعطاف‌پذیر و مقاوم به آبشویی بر روی سطح دیواره سلول چوب شده است، ولی بر کارایی آب‌گریزی و اثر ضد واکنش‌پذیری چندان اثرگذار نبوده است (Sommerauer *et al.*, 2019).

تحلیل طیف FTIR

اعتقاد بر این است که گونه‌های مختلف چوبی با توجه به ساختارهای متفاوت شیمیایی، تغییرات شیمیایی متفاوتی را نسبت به فرایندهای اصلاح شیمیایی/حرارتی نشان می‌دهند. البته تغییرات شیمیایی بر اثر اصلاح شیمیایی/حرارتی می‌تواند با تغییرات نوع لیگنین، افزایش ترکیبات فنولی با وزن مولکولی پایین، تولید اسیدهای آلی و کاهش همی‌سلولز در چوب همراه باشد (Popescu *et al.*, 2020). در اینجا باید بیان شود که اصلاح شیمیایی با فلوئوروکربن و متعاقباً حرارت‌دهی مستقیم، تغییرات متفاوت شیمیایی را در چوب پالونیا به وجود می‌آورد که ماهیت متفاوت ریزساختارهای شیمیایی از دلایل اصلی این تغییرات می‌باشد (Popescu *et al.*, 2020). با عامل‌دار شدن فلوئوروکربن، گروه‌های عاملی انیدرید، استری، هیدرواکسید الکیلی و دیگر گروه‌ها تشکیل می‌شوند (Rao *et al.*, 2015). بنابراین طی اصلاح با فلوئوروکربن، شدت گروه هیدروکسیل در عدد موج 3420 cm^{-1} به علت واکنش با گروه‌های اکریلیکی فلوئوروکربن کاهش یافت. شدت پیک ناحیه 2960 cm^{-1} با حضور گروه‌های متیلی ساختار فلوئوروکربن افزایش نشان داد (Tang *et al.*, 2017). گروه‌های عاملی CF_2 و CF_3 فلوئوروکربن که در شکل ۱ قابل مشاهده است، به ترتیب در عددهای موجی 1148 cm^{-1} ، 1203 cm^{-1} و 1236 cm^{-1} نمایان شدند (Wang *et al.*, 2020). پیک مشاهده شده در باند 1333 cm^{-1} به گروه عاملی C-F کششی فلوئوروکربن اختصاص یافت (Rao *et al.*, 2015). تحلیل کلی از نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نشان داد که گروه‌های آب‌گریز

- Li, Y.F., Liu, Y.X., Wang, X.M., Wu, Q.L., Yu, H.P. and Li, J., 2011. Wood-polymer composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6), 3207-3216.
- Lukowsky, D., Peek R.D. and Rapp, A.O., 1997. Water-based silicones in wood. International Research Group on Wood Protection, IRG/Wp 97-30144 Stockholm, Sweden.
- Mamiński, M., Kozakiewicz, P., Jaskółowski, W., Chin, K.L., San H'ng, P. and Toczyłowska-Mamińska, 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.
- Mattos, B. D., de Cademartori, P. H., Missio, A. L., Gatto, D.A., and Magalhães, W. L., 2015. Wood-polymer composites prepared by free radical in situ polymerization of methacrylate monomers into fast-growing pinewood. *Wood Science and Technology*, 49(6), 1281-1294.
- Mattos, B., Serrano, L., Gatto, D., Magalhães, W.L. and Labidi, J., 2014. Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. *Thermochimica Acta*, 596, 70-78.
- Ormondroyd, G., Spear, M. and Curling, S.F., 2015. Modified wood: review of efficacy and service life testing. *Proceedings of the ICE-Construction Materials*, 168(4), 187-203.
- Panov, D. and Terziev, N., 2009. Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 63(4), 456-461.
- Poaty, B., Riedl, B., Blanchet, P., Blanchard, V. and Stafford, L., 2013. Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas. *Wood science and technology*, 47(2), 411-422.
- Popescu, C. M., Jones, D., Kržišnik, D. and Humar, M., 2020. Determination of the effectiveness of a combined thermal/chemical wood modification by the use of FT-IR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Molecular Structure*, 1200(1), 1-9.
- Pries, M., Wagner, R., Kaesler, K.H., Militz, H. and Mai, C., 2013. Acetylation of wood in combination with polysiloxanes to improve water-related and mechanical properties of wood. *Wood science and technology*, 47(4), 685-699.
- Qiu, H., Yang, S., Han, Y., Shen, X., Fan, D., Li, G. and Material Science and Engineering, 14(1), 3-18.
- Ermeýdan, M.A., 2014. Wood cell wall modification with hydrophobic molecules (Doctoral dissertation, Universität Potsdam Potsdam).
- Furuno, T., Imamura, Y. and Kajita, H., 2004. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls. *Wood Science and Technology*, 37(5), 349-361.
- Ghorbani, M., Aghmashadi, Z.A., Amininasab, S.M. and Abedini, R., 2019. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 47467.
- Ghosh, SC., 2009. Wood modification with functionalized polydimethylsiloxanes. Dissertation, Georg August University of Göttingen.
- He, X., Xiao, Z., Feng, X., Sui, S., Wang, Q. and Xie, Y., 2016. Modification of poplar wood with glucose crosslinked with citric acid and 1, 3-dimethylol-4, 5-dihydroxy ethyleneurea. *Holzforschung*, 70(1), 47-53.
- Hou, A., Yu, J. and Shi, Y., 2008. Preparation and surface properties of the polysiloxane material modified with fluorocarbon side chains. *European Polymer Journal*, 44(6), 1696-1700.
- Kielmann, B.C., Butter, K. and Mai, C., 2018. Modification of wood with formulations of phenolic resin and iron-tannin-complexes to improve material properties and expand colour variety. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(1), 259-267.
- Kluppel, 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.
- Kocaefe, D., Huang, X. and Kocaefe, Y., 2015. Dimensional stabilization of wood. *Current Forestry Reports*, 1(3), 151-161.
- Levasseur, O., Stafford, L., Gherardi, N., Naude, N., Blanchard, V., Blanchet, P., Riedl, B. and Sarkissian, A., 2012. Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in helium-hexamethyldisiloxane gas mixtures. *Plasma Processes Polym* 9(11-12), 1168-1175.
- Levasseur, O., Vlad, M., Profili, J., Gherardi, N., Sarkissian, A. and Stafford, L., 2017. Deposition of fluorocarbon groups on wood surfaces using the jet of an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge. *Wood Science and Technology*, 51(6), 1339-1352.

- Talaei, A. and Rezvani, M.H., 2016. Influence of Chemical Modification with Polycresol ECR on the Functional Performance of Poplar wood Polymer. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 32(1), 33-46.
- Tang, Z., Xie, L., Hess, D.W. and Breedveld, V., 2017. Fabrication of amphiphobic softwood and hardwood by treatment with non-fluorinated chemicals. Wood science and technology, 51(1), 97-113.
- Tu, K., Wang, X., Kong, L. and Guan, H., 2018. Facile preparation of mechanically durable, self-healing and multifunctional superhydrophobic surfaces on solid wood. Materials and Design, 140(5), 30-36.
- Wang, Y., Tang, Z., Lu, S., Zhang, M., Liu, K., Xiao, H., Huang, L., Chen, L., Wu, H. and Ni, Y., 2020. Superhydrophobic wood grafted by poly (2 (perfluorooctyl) ethyl methacrylate) via ATRP with self-cleaning, abrasion resistance and anti-mold properties. Holzforschung, 15(10), 1-11.
- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai, C., 2010. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. Holzforschung, 64(4), 483-488.
- Xie, L., Tang, Z., Jiang, L., Breedveld, V. and Hess, D. W., 2015. Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. Surface and Coatings Technology, 81(2), 125-132.
- 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.
- Zhang, D., Xing, P., Pan, R., Lin, X., Sha, M. and Jiang, B., 2018. Preparation and Surface Properties Study of Novel Fluorine-Containing Methacrylate Polymers for Coating. Materials, 11(11), 2258-2271.
- Chu, F., 2018. Improvement of the Performance of Plantation Wood by Grafting Water-Soluble Vinyl Monomers onto Cell Walls. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 6(11), 14450-14459.
- Rahman, M. R., Hamdan, S. and Lai, J.C.H., 2018. Preparation and Characterizations of Clay-Dispersed Styrene-co-Ethylene Glycol Dimethacrylate-Impregnated Wood Polymer Nanocomposites. In Wood Polymer Nanocomposites (pp. 199-217). Springer, Cham.
- Rao, X., Kuga, S., Wu, M. and Huang, Y., 2015. Influence of solvent polarity on surface-fluorination of cellulose nanofiber by ball milling. Cellulose, 22(4), 2341-2348.
- Rezvani, M. H., Talaei, A. and Rajabi Cham Heidari, H., 2017. Modification of *Paulownia* wood with methylolated dimethyloldihydroxyethylenurea (mDMDHEU) and its effect on selected Strength Properties. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 32(3), 436-449.
- Sandberg, D., Kutnar, A. and Mantanis, G., 2017. Wood modification technologies-a review. iForest-Biogeosciences and Forestry, 10(6), 895-908.
- Sommerauer, L., Thevenon, M.F., Petutschnigg, A. and Tondi, G., 2019. Effect of hardening parameters of wood preservatives based on tannin copolymers. Holzforschung, 10(15), 1-11.
- Sultan, M.T., Rahman, M.R., Hamdan, S., Lai, J.C.H. and Talib, Z.A., 2016. Clay dispersed styrene-co-glycidyl methacrylate impregnated kumpang wood polymer nanocomposites: Impact on mechanical and morphological properties. BioResources, 11(3), 6649-6662.
- Sultan, M.T., Rahman, M.R., Hamdan, S., Talib, Z.A., Yusof, F.A.B.M. and Lai, J.C.H., 2017. Impact of Various pH Levels on 4-Methyl Catechol Treatment of Wood. BioResources, 12(2), 3601-3617.

Changes in chemical structure and hydrophobization of the *Paulownia* wood with fluorocarbon resin

A.Talaei¹, M.H. Rezvani^{2*} and H. Rajabi Cham Heidari³

1-Assistant Professor of Wood Science and Technology Department, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

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

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

Received: Feb., 2020

Accepted: May, 2020

Abstract

The widespread use of chemically/thermally modified wood in outdoor applications and in environments with high relative humidity and high temperature has doubled the importance of using hydrophobic monomers. To evaluate the effect of fluorocarbon modification as a binder on the physical properties and chemical structure of *Paulownia* wood, thermal modification was performed at two temperature levels of 150 and 160°C and chemical modification with fluorocarbon at two levels of 15 and 25%. Chemical/thermal modification causes the fluorocarbon monomer and heat to be uniformly transferred into the wood and to reduce its hydrophilicity by causing chemical changes in the wood structure. Specimens were divided into control, thermal and thermal fluorocarbon treatment groups. The thermal fluorocarbon treatment caused modification of the hydroxyl groups and hydrophobicity in specimens. Infrared spectroscopy confirmed the presence of fluorocarbons and bonding with wood polymers. The fluorocarbon reaction resulted in chemical changes, weight gain and bulking of the specimens. The water uptake and volumetric swelling of the heat-treated fluorocarbon specimens were lower than the control and heat-treated ones. Improvement of water repellency efficiency and anti-swelling efficiency of thermal fluorocarbon specimens increased the dimensional stability compared to the thermal control and created a super hydrophobic and leak-resistant coating on the cell walls and inside the lumens. It was attributed to the greater penetration of fluorocarbons and the reduction of wood porosity.

Keywords: Chemical modification, fluorocarbon, water repellency efficiency, chemical structure.