

## بررسی تاثیر متیلاسیون و آنتی اکسیدان بر روی تغییر رنگ چندسازه‌های چوب پلاستیک هوازده

پیوند دارابی\*

دانشجوی دکتری علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران

### چکیده

افزایش کاربرد چندسازه‌های چوب پلاستیک (WPC) در محیط بیرون از ساختمان باعث توجه به دوام این فراورده شده است. این فراورده‌ها زمانی که به مدت طولانی در معرض اشعه فرابنفش (فرسایش نوری)، باران، برف و آلودگی‌های جوی بیرون از ساختمان قرار می‌گیرند، دچار تخریب می‌شوند که تغییر رنگ یکی از مشخصه‌های این تخریب است. به منظور بررسی اثر متیلاسیون و آنتی‌اکسیدان (به طور مجزا و همراه هم)، بر روی تغییر رنگ چوب پلاستیک هوازده، تخته‌هایی از آرد چوب صنوبر و پلی‌اتیلن سنگین تهیه شد. بنا به استاندارد ASTM D2565 نمونه‌ها برای مدت زمان بیشینه ۲۰۰۰ ساعت، به عنوان بیشینه زمان هوازدهی و ۲۵۰ ساعت برای بررسی اثر کوتاه مدت تیمارهای مورد نظر درون دستگاه Atlas Xenon قرار گرفتند. تغییر رنگ و طیف FT-IR سطح نمونه‌های شاهد پیش و پس از هوازدهی مورد آزمایش و مقایسه قرار گرفت.

نتایج نشان داد که تیمار متیلاسیون می‌تواند در کوتاه مدت و بلند مدت تغییر رنگ ناشی از هوازدهی را کاهش دهد. همچنین با FT-IR مشخص شد این تیمار در کوتاه مدت تا حدی لیگنین آرد چوب تخته‌ها را در مقابل فرسایش نوری حفاظت می‌کند. لیکن در بلند مدت هیچ یک از تیمارها در فرسایش سطحی تاثیر نداشته اما متیلاسیون عمق نفوذ هوازدهی را کاهش می‌دهد. آنتی‌اکسیدان مورد بهره‌گیری در بلند مدت تاثیری بر روی تغییر رنگ نداشته، لیکن در کوتاه مدت تغییر رنگ را در مقایسه با نمونه شاهد تا حدی کاهش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** هوازدهی، چندسازه چوب پلاستیک، تغییر رنگ، متیلاسیون، آنتی‌اکسیدان

\* مسئول مکاتبات: پیوند دارابی Email: peivanddarabi@yahoo.com

## مقدمه

تولید فرآورده‌های مرکب چوب پلاستیک (WPCs)<sup>۱</sup> صنعتی است که با سرعت، در صنعت فرآورده‌های پلاستیکی و فرآورده‌های جنگلی رو به رشد است. از نقطه نظر فرآورده‌های پلاستیکی، چوب و دیگر الیاف لیگنوسلولزی (برای مثال الیاف کشاورزی)<sup>۲</sup> منبعی قابل دسترس و بسیار گسترده از پرکننده تجدید شونده را برای همه انواع چندسازه‌های چوب پلاستیک (WPCs) فراهم می‌آورند. از طرف دیگر، شرکت‌های تولید کننده فرآورده‌های چوبی به پلاستیک به چشم یک ماده برای گسترش کاربرد منابع جنگلی از راه بهره‌گیری از پسماندهای چوبی، الیاف گونه‌های غیرقابل مصرف، احیاء و بازیافت چوب و دیگر گونه‌ها و پسماندهای کشاورزی و الیاف کاغذی پسماندهای شهری (۴) و همچنین روشی برای تولید مواد ساختمانی جدید با صفاتی متمایز از چوب، نگاه می‌کنند (۲۵).

از چند سازه‌های چوب پلاستیک در صنعت ساختمان‌سازی به عنوان کف‌پوش، کنارکوبی<sup>۳</sup>، سفال سقف و چارچوبهای در و پنجره بهره‌گیری می‌شود (۲۵). افزایش موارد کاربرد این فرآورده در محیط‌های بیرونی ساختمان باعث توجه به دوام این فرآورده شده است. با وجود تلاش‌هایی که در جهت بهبود مقاومت در برابر هوازگی این فرآورده انجام شده، پلاستیک زمانی که در معرض هوازگی طبیعی قرار می‌گیرد، دچار فرسایش فوتوشیمیایی می‌شود. این فرسایش باعث ایجاد تغییراتی در ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی پلاستیک می‌شود. بعضی از اثرگذاری‌های این تخریب بر فرآورده از راه تغییر رنگ، ترد و شکننده شدن ماده و کاهش مدول کشسانی (الاستیسیته) و مقاومت به ضربه مشخص می‌شوند. همان‌طور که در منابع آمده است، افزودن آرد چوب به نوبه خود باعث تسریع این هوازگی می‌شود.

در رابطه با هوازگی، عملکرد آن (۳۸)، سازوکار فرسایش چوب هوازده و شیمی آن (۴۱) و راه‌های موجود برای

جلوگیری از این پدیده (۵)، شرایط مختلف کهنگی تسریع شده (۳) مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجایی که لیگنین در نتیجه گروه‌های رنگساز خود قادر به جذب نور مرئی/فرابنفش است، ترکیب کلیدی در این فرآیند به شمار می‌آید. راه‌های آسان برای حفاظت چوب نظیر انواع رنگ، لاک و ورنی برای پرداخت آن نیز معرفی شده‌اند (۳۴). همچنین به منظور جلوگیری از هوازگی می‌توان از راه‌های اصلاح شیمیایی (۱، ۱۱، ۱۳، ۲۱، ۲۲، ۲۴، ۳۳) یا تثبیت رنگ ماده با بهره‌گیری از مواد نوری شیمیایی پیش هوازده و روش گرمایی، مواد حفاظتی دفع آب یا تثبیت کننده پیش تیمار شده و سامانه رنگی لاتکسی یا روغنی (۳۵) بهره‌گیری کرد. برای مثال، مشخص شده است که متیلاسیون و استیلاسیون از میزان زرد شدگی کاغذ مکانیکی می‌کاهد (۱۳). تأثیر متیلاسیون،  $\text{NaBH}_4$ ، اسید اسکوربیک روی تشکیل ترکیب‌های رنگساز ناشی از زردی کاغذ مکانیکی بررسی شده و از راه متیله کردن گروه‌های هیدروکسیلی حلقه فنولیک با دی‌متیل‌سولفات، نقش این گروه‌ها در این پدیده مورد بررسی قرار گرفته است (۲۴).

هوازگی روی بسیاری از ویژگی‌های چوب اثرگذار است و به همین دلیل، بررسی‌های مختلفی در این راستا صورت گرفته است. برای مثال، میزان تأثیر هوازگی بر روی دوام طبیعی و دوام مواد کند سوز کننده و مواد حفاظتی در برابر آبشویی (۱۵، ۱۶)، تغییر رنگ (۱۲، ۱۴)، افت ویژگی‌های مکانیکی و احتمال ایجاد پوسیدگی در چوب هوازده (۷)، سرعت فرسایش در الوار راست تار<sup>۴</sup> در مقایسه با تخته چندلایی دارای الیاف مماسی<sup>۵</sup>، سرعت فرسایش چوب آغاز و چوب پایان، افت چسبندگی، میزان آبشویی نمک‌های فلزی و تغییرات جذب آب آنها در اثر هوازگی و ویژگی ضد اکسایش مواد استخراجی چوب‌های صنعتی و دیگر مواد استخراجی چوب گونه‌های مختلف (۲۰) از این قبیل می‌باشند. بهره‌گیری از جاذب‌های فرابنفش (مانند HALS)<sup>۶</sup>، آنتی‌اکسیدان‌ها و دیگر مواد

<sup>۴</sup> Vertical-grained lumber<sup>۵</sup> flat-grained plywood<sup>۶</sup> hindered aminie light stabilizers<sup>۱</sup> Wood Plastic Composite<sup>۲</sup> Agrofibers<sup>۳</sup> Siding

**مواد و روشها:**

در این پژوهش، از خاک اره صنوبر عبور داده شده از الک ۴۰ مش به عنوان پرکننده، پودر پلی اتیلن سنگین (HDPE)<sup>۱</sup> (پتروشیمی تبریز با کد فرآورده ۳۸۴۰)، و دی‌متیل سولفات [(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>] تهیه شده از شرکت Merck به منظور متیله کردن آرد چوب و آنتی‌اکسیدان از شرکت سیبا با نام تجاری IRGAFOS168 بهره‌گیری شد. IRGAFOS168 یک تثبیت کننده تری آریل فسفیت فرآوری شده با کارآیی بالا، قابلیت تبخیر کم و مقاوم در برابر هیدرولیز می‌باشد که در رزین‌های پوششی بهره‌گیری می‌شود. این ماده در برابر رنگ باختگی و تغییرات ویژگی‌های فیزیکی ناشی از گرمای بیش از حد، بهترین حفاظت را انجام می‌دهد.

در این بررسی متغیرها عبارت‌اند از نوع تیمار و زمان هوازگی متغیر اول در برگزیده تیمار متیلاسیون و افزودن آنتی‌اکسیدان است که در شماری از نمونه‌ها به طور مجزا و در تعدادی دیگر همراه با هم بهره‌گیری شدند. متغیر دیگر زمانی است که نمونه‌ها یکبار پیش از هوازگی و بار دیگر پس از ۲۵۰ ساعت هوازگی به عنوان دوره کوتاه مدت و بار سوم پس از ۲۰۰۰ ساعت به عنوان دوره بلند مدت مورد بررسی قرار گرفتند. مواد به کار رفته برای ساخت تخته، درصد اختلاط (۴۰٪ پلی‌اتیلن به ۶۰٪ آرد چوب)، فرآیند تولید، سطح متیلاسیون و درصد آنتی‌اکسیدان ثابت در نظر گرفته شد.

افزودنی نیز می‌تواند در پیشگیری یا کاهش فرسایش سطح چوب کمک کننده باشد (۸).

در دهه اخیر فرآورده‌های مرکب در بازار کف پوش‌های خارج از ساختمان، هر ساله رشد حدود ۴ درصد داشته‌اند (۳۰). بهره‌گیری از این فرآورده‌ها در صنعت سقف پوش‌ها نیز رو به رشد است، اما کمبود دوام آن‌ها مانع از گسترش بیشتر این فرآورده شده است. مواد گرما نرم (ترموپلاستیک) در طبیعت به صورت پلیمری وجود دارند و نسبت به تنش‌های محیطی حساس هستند. این تنش‌ها می‌تواند شامل انقباض و انبساط گرمایی و رطوبتی، نور فرابنفش (UV) و عوامل شیمیایی (محلول‌های آلی، ازون، اسیدها و بازها) باشند. از این رو تاثیر چرخه‌های هوازگی و متغیرهای آن بر روی تغییر رنگ، روشنی و تغییرات شیمیایی سطحی (۲، ۱۲، ۲۶، ۲۸، ۲۹) و اثر روش ساخت (۳۰) بر روی عملکرد فرآورده مرکب پلی‌اتیلن سنگین با آرد چوب در مقابل هوازگی از جمله زمینه‌های پژوهشی مورد توجه پژوهشگران بوده‌اند. در رابطه با هوازگی چوب پلاستیک پژوهش‌های بسیاری صورت گرفته است (۱۷، ۱۸، ۲۵، ۲۷، ۳۲). باور بر این است که با افزودن تثبیت کننده‌های نوری می‌توان فرسایش نوری را کند کرد. در این راستا، تاثیر تثبیت کننده بازدارنده آمین، جاذب‌های فرابنفش، رنگدانه‌ها و تاثیر غلظت‌های مختلف آن‌ها تحت شرایط گرمایی مختلف بر روی تثبیت نوری، تغییر رنگ و ویژگی‌های خمشی تخته‌های پلی‌اتیلنی چگالی (دانسیته) بالا/ آرد چوب پس از هوازگی تسریع شده بررسی شده است (۶، ۹، ۱۰، ۱۹، ۲۵، ۳۱). به علت اهمیت این موضوع، پژوهش‌هایی نیز بر روی ابزار مربوط به هوازگی و روش بهره‌گیری از رایانه در این زمینه صورت گرفته است (۴۰). با این وجود هنوز کاستی‌های بسیاری در رابطه با هوازگی چوب پلاستیک و راه‌های جلوگیری از آن وجود دارد. در این پژوهش سعی شده است که تاثیر متیلاسیون آرد چوب و افزودن آنتی‌اکسیدان بر روند هوازگی بررسی شود.

<sup>1</sup> High Density Polyethylene

برای سنجش رنگ از دستگاه رنگ‌سنج Elrepho 2000 و سامانه رنگی<sup>۱</sup> CIELAB بهره‌گیری شد. میزان  $\Delta L$ ،  $\Delta a$  و  $\Delta b$  از تفاوت میزان اولیه و نهایی  $L$ ،  $a$  و  $b$  اندازه‌گیری شده، بدست آمد و با بهره‌گیری از فرمول زیر میزان  $\Delta E$  (تغییر رنگ) پس از ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ساعت محاسبه شد.

$$\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

طیف FT-IR نمونه‌ها که با بهره‌گیری از طیف‌سنجی QUINOX 55 (Bruker) انجام شد، اطلاعاتی در رابطه با گروه‌های فعال در سطح نمونه فراهم کرد. با بهره‌گیری از انعکاس کل رقیق شده (ATR-FTIR)<sup>۲</sup> طیف سطح نمونه‌ها بدست آمد.

### نتایج و بحث

با بهره‌گیری از دستگاه Elrepho 2000 و مد رنگی  $CIE L^*a^*b^*$  برای هر نمونه پیش از هوازگی و پس از ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ساعت هوازگی میزان ضریب‌های  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  مشخص شد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. تیمار متیلاسیون باعث افزایش میزان روشنی تخته‌ها نسبت به تخته شاهد (تیمار نشده) پیش از هوازگی می‌شود. در نتیجه، می‌توان به طور نسبی تغییرات ایجاد شده را مورد بررسی قرار داد.

برای تیمار متیلاسیون ۱۰ گرم آرد چوب خشک صنوبر ۴۰ مش در ۴۵۰ میلی‌لیتر مایع شامل (۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۳۰۰ میلی‌لیتر اتانول) غوطه‌ور شد و pH محلول با هیدروکسید پتاسیم w/v ۱۰٪ به ۱۱ رسید. ۶۰ میلی‌لیتر دی‌متیل سولفات به صورت قطره‌قطره در طی ۳ ساعت به مخلوط در حال همخوردن اضافه شد. پس از این مدت به میزان کافی KOH به محلول اضافه شد تا pH آن روی ۱۱ ثابت باقی بماند. مخلوط به مدت یک شبانه روز بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. روز بعد اسید فسفوریک (۰/۵ M) به محلول اضافه شد تا pH به ۳ برسد. پس از ۱ ساعت pH توسط هیدروکسید پتاسیم در حد ۶/۵ تنظیم شد و آرد چوب بر روی صافی ۳ بار با آب مقطر شسته و در هوای آزاد خشک شد (۲۳). آرد چوب متیله شده و متیله نشده هر کدام به دو دسته تقسیم شدند که به یک دسته آنتی‌اکسیدان IRGAFOS168 پودری به میزان ۱٪ وزن خشک آرد چوب، افزوده شد و دسته دیگر بدون آنتی‌اکسیدان بود. برای ساخت تخته از روش پرس سرد و گرم در شرایط آزمایشگاهی بهره‌گیری شد. در ساخت تخته‌ها از مخلوط ۴۰٪ پلی اتیلن و ۶۰٪ آرد چوب و ۳٪ وزن خشک کل عامل جفت‌کننده مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن (MAPP) بهره‌گیری شد. برای ساخت تخته‌های تیمار شده از ضخامت ۱ سانتیمتری تخته‌ها، ۲ میلی‌متر از سطح در یک طرف تخته از آرد چوب اصلاح شده بهره‌گیری شد.

برای هوازده کردن نمونه‌ها از دستگاه Atlas Xenon Test Beta LM Weatherometer بهره‌گیری شد. بنابه استاندارد ASTM D2565 چرخه هوازگی شامل ۱۰۲ دقیقه نور به تنهایی و به دنبال آن ۱۸ دقیقه نور و پاشش آب به طور همزمان و شدت تابش  $41/5 \text{ w/m}^2$  بین طول موج ۳۰۰ و ۴۰۰ نانومتر گزینش شد. رطوبت در فاصله‌هایی که تنها نور تابیده می‌شود ۵۰٪ و دمای پانل‌های سیاه  $63^\circ \text{C}$  تنظیم شد. با کنترل میزان تشکیل گروه‌های کربونیل در پلی‌اتیلن هوازده مشخص شده که ۱ ساعت از هوازگی تسریع شده برابر با ۱۰/۷۳ ساعت هوازگی طبیعی است (۲۵).

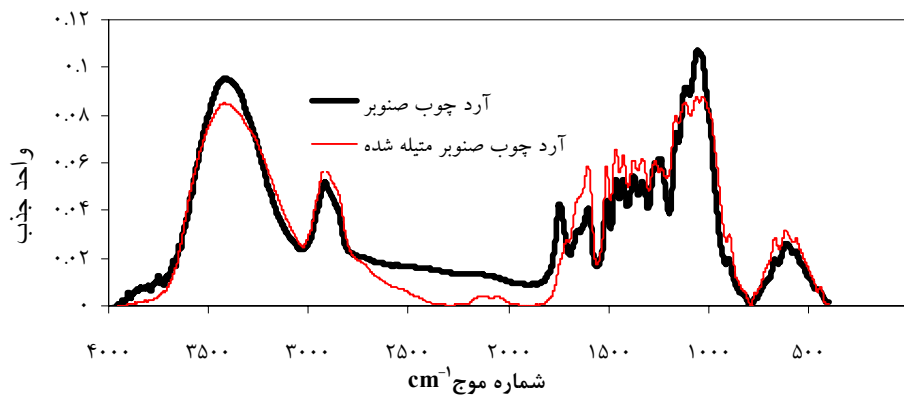
<sup>۱</sup> Comission International Emission

<sup>۲</sup> attenuated total reflectance (ATR)

دید که به ترتیب مربوط به گروه‌های متوکسی و هیدروکسیل هستند. نقطه اوج جذب ناحیه  $3420\text{ cm}^{-1}$  طیف مربوط به آرد چوب متیله نسبت به نقطه اوج جذب همین ناحیه در طیف آرد چوب تیمار نشده کاهش یافته و گروه متوکسی افزایش پیدا کرده است. به این معنا که گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های متیله تا حدی جایگزین شدند در نتیجه از میزان گروه‌های هیدروکسیل کم شده و گروه‌های متوکسی افزایش یافته‌اند. این نتیجه برای اثبات انجام شدن متیلاسیون کافی می‌باشد. با این وجود در بخش‌های دیگر طیف نیز تغییراتی را می‌توان دید.

(برای مثال حذف نقطه اوج  $1742\text{ cm}^{-1}$  در طیف آرد چوب متیله و به وجود آمدن نقطه اوج  $1600\text{ cm}^{-1}$  که می‌تواند در نتیجه از بین رفتن اتصالات استری به دلیل محیط قلیایی واکنش متیلاسیون باشد).

عامل  $L^*$  که عامل روشنی است با گذشت زمان هوازگی افزایش پیدا کرد ( $\Delta L$  برای بیان روشنی و  $-\Delta L$  برای بیان تیرگی هستند).  $a^*$  و  $b^*$  هر دو با گذشت زمان نسبت به نمونه پیش از هوازگی کاهش داشتند. با اندازه‌گیری  $\Delta b$  مشخص شد که با افزایش زمان هوازگی این میزان کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از کاهش ترکیب‌های چوبی در سطح در اثر فرسایش نوری و به جا ماندن پلی‌اتیلن سفید رنگ که نسبت به فرسایش نوری مقاوم است، باشد. همچنین می‌توان از پدیده رنگبری نوری گروه‌های رنگساز لیگنین به عنوان عامل دیگر این پدیده یاد کرد. به بیان دیگر، کاهش زردی همراه با افزایش زمان هوازگی می‌تواند در نتیجه تبدیل گروه‌های پاراکینون به هیدروکینونی باشد (۲۵). برای دستیابی به اطمینان از انجام متیلاسیون، طیف FT-IR آرد چوب پیش و پس از تیمار (شکل ۱) تهیه شد. تغییرات ناشی از متیلاسیون را در ناحیه  $2917$  و  $3420\text{ cm}^{-1}$  می‌توان



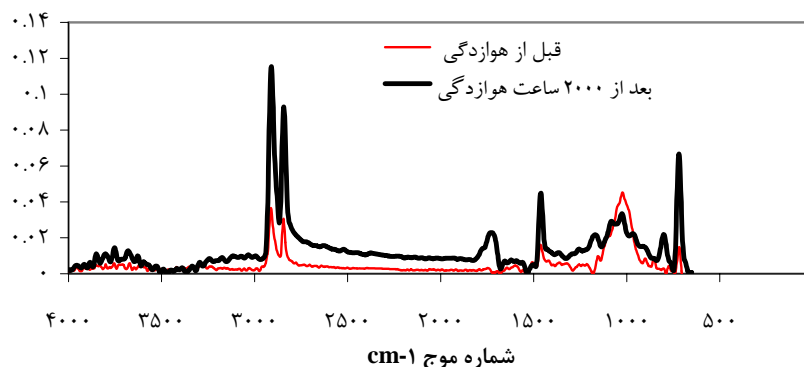
شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به آرد چوب صنوبر تیمار نشده و آرد چوب تیمار شده با دی‌متیل‌سولفات

جدول ۱- میزان  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  نمونه‌ها در تیمارهای مختلف، پیش و پس از ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ساعت هوازدگی

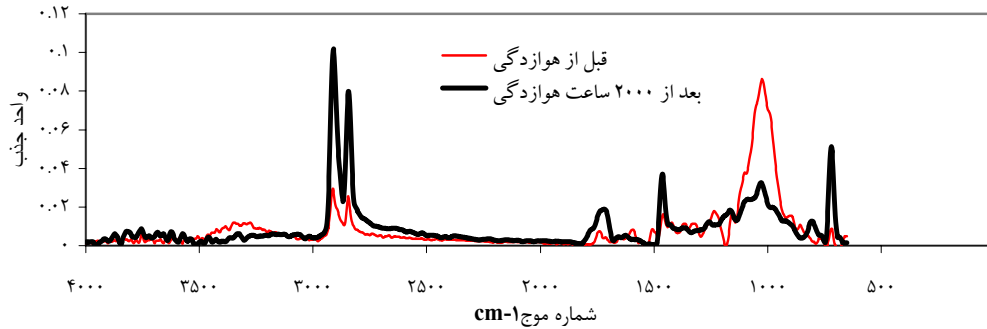
مدت زمان	پیش از هوازدگی			پس از ۲۵۰ ساعت هوازدگی			پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازدگی			نوع تیمار
	$b^*$	$a^*$	$L^*$	$b^*$	$a^*$	$L^*$	$b^*$	$a^*$	$L^*$	
شاهد	۱۸/۵	۵/۳	۷۰/۸۶۵	۵/۵۳	۱/۸۳	۸۶/۲۲	۷/۴	-۰/۷۳	۹۱/۲۷	
متیله	۱۸/۹۶	۲/۶	۷۸/۶۱	۷/۹	۲/۳	۸۶/۵۹	۷/۰۶	-۰/۷۶	۹۲/۹۲	
متیله همراه آنتی اکسیدان	۲۱/۶۶	۳/۲۶	۷۵/۹۶	۵/۴۵	۱/۲۵	۸۹/۵۷	۷/۰۶	-۰/۷۶	۹۲/۹۲	
آنتی اکسیدان	۱۹/۰۶	۵/۲	۷۰/۸	۷/۳۳	۲/۶	۸۴/۲۰	۶/۸۶	-۰/۶	۹۱/۶۴	

$2913\text{cm}^{-1}$  افزایش جذب داریم. مقایسه طیف تیمارهای مختلف با هم پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازدگی در (شکل ۴) آمده است. از روی این شکل می‌توان به روشنی فرسایش یکسان منطقه آروماتیک مربوط به لیگنین را دید. از این رو می‌توان نتیجه گرفت در سطح نمونه‌ها، هوازدگی به طور کامل رخ داده به گونه‌ای که پیک جذبی همه ترکیب‌ها کاهش یافته‌اند و هیچ‌یک از تیمارها (متیلاسیون و افزودن آنتی اکسیدان) در روند هوازدگی سطحی در بلند مدت اثرگذار نبودند.

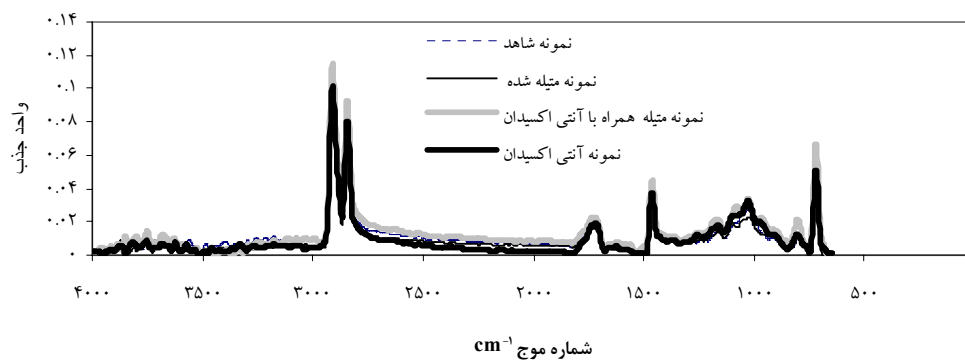
با بررسی طیف‌های مربوط به پیش و پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازدگی در همه نمونه‌ها در ناحیه  $1024\text{cm}^{-1}$  که مربوط به ساختارهای لیگنینی است کاهش و در ناحیه  $2846\text{cm}^{-1}$  و  $2913$  که مربوط به ساختارهای پلی اتیلنی است افزایش دیده شد (شکل ۲ و ۳). در نواحی دیگر نیز مانند  $1714$ ،  $1462$ ،  $718$  افزایش نقطه اوج به روشنی قابل دیدن بود. از این نتایج چنین برداشت می‌شود که لیگنین فرسایش یافته و طیف پلیمر خود را بهتر نمایان می‌کند، به همین دلیل در ناحیه  $2846$  و



شکل ۲- طیف‌های مربوط به نمونه متیله همراه با آنتی اکسیدان پیش و پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازدگی.



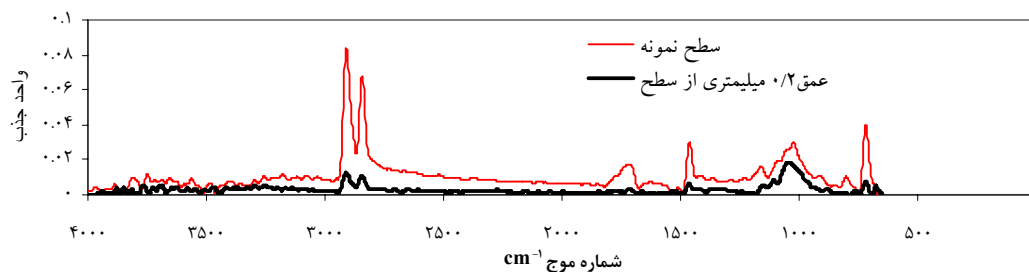
شکل ۳- طیف های مربوط به نمونه دارای آنتی اکسیدان پیش و پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازدگی



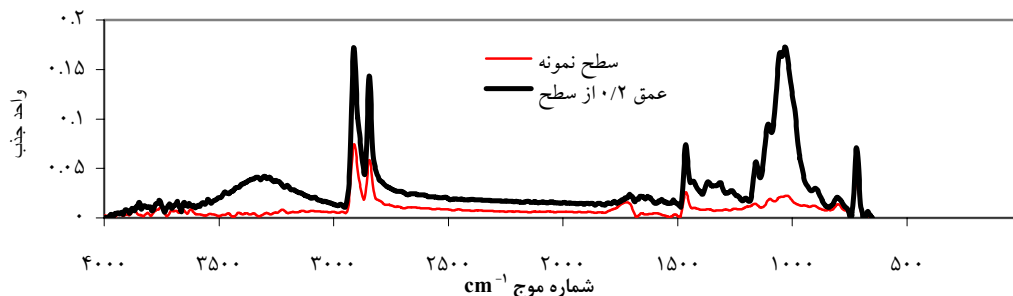
شکل ۴- طیف های FT-IR تهیه شده از سطح نمونه های هوازده به مدت ۲۰۰۰ ساعت.

کمترا دستخوش تغییر شده است. دلیل آن می تواند این باشد که در نمونه شاهد که هیچ تیماری روی آن صورت نگرفته است، رادیکال های آزاد تولید شده توسط لیگنین به عمق رفته و به زمینه پلیمری حمله کرده و باعث تخریب بیشتر این فرآورده در عمق شده است (شکل ۵)

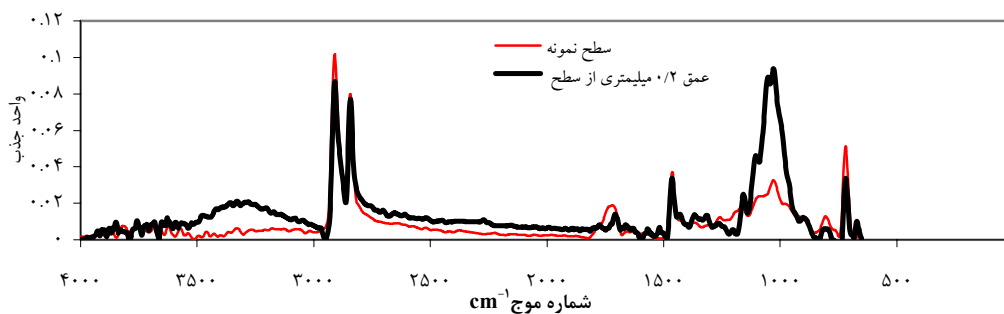
برای درک این مطلب که آیا این تیمارها بر روی عمق نفوذ هوازدگی چقدر تاثیر داشتند، از روی نمونه هایی که ۲۰۰۰ ساعت هوازده شده بودند، ۰/۲ میلیمر با سنباده برداشته شد و بار دیگر طیف FT-IR آنها تهیه شد. با مقایسه طیف های آنها (شکل های ۵، ۶، ۷، ۸) مشخص می شود، در نمونه شاهد میزان جذب در ناحیه لیگنین



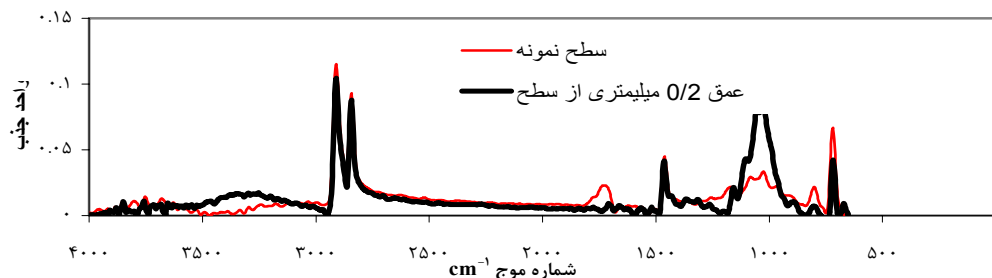
شکل ۵- مقایسه طیف مربوط به سطح و عمق ۰/۲ میلیمتری از سطح نمونه شاهد هوازده.



شکل ۶- مقایسه طیف مربوط به سطح و عمق ۰/۲ میلیمتری از سطح نمونه متیله هوازده.



شکل ۷- مقایسه طیف مربوط به سطح و عمق ۰/۲ میلیمتری از سطح نمونه متیله همراه با آنتی اکسیدان



شکل ۸- مقایسه طیف مربوط به سطح و عمق ۰,۲ میلیمتری از سطح نمونه دارای آنتی اکسیدان

اکسیدان در حد نمونه شاهد بود و بعد بیشترین تغییر رنگ را نمونه متیله همراه با آنتی اکسیدان داشت. این نتایج نشان می دهد که آنتی اکسیدان نه تنها در کاهش روشنی تأثیر نداشته بلکه تا حدی باعث افزایش آن شده که این مطلب ممکن است ناشی از غلظت آن باشد. زیرا این ماده در غلظت های بالای ۱٪ باعث تشدید اکسیداسیون می شود.  $\Delta a$  و  $\Delta b$  نیز کاهش یافته و علامت آن ها منفی است.  $-\Delta a$  و  $-\Delta b$  به ترتیب به این معنی است که از قرمزی و زردی نمونه کاسته شده و در کل باعث افزایش روشنی شده اند.

به دلیل ساخت تخته با پرس گرم در سطح تخته پلیمر بیشتری داریم که این خود باعث می شود تا حدودی پلیمر در طیف خود را بیشتر نشان دهد. در نمونه های متیله، متیله همراه آنتی اکسیدان و آنتی اکسیدان تنها مشخص شد که لیگنین تا حدی در عمق نمونه ها سالم تر مانده و تخریب آن کمتر بوده است.

#### نتیجه گیری

میزان تغییر رنگ ( $\Delta E$ ) بعد از ۲۵۰ ساعت هوازگی در نمونه های شاهد از همه بیشتر بود (جدول ۳). اما پس از ۲۰۰۰ ساعت، تغییر رنگ مربوط به نمونه دارای آنتی-



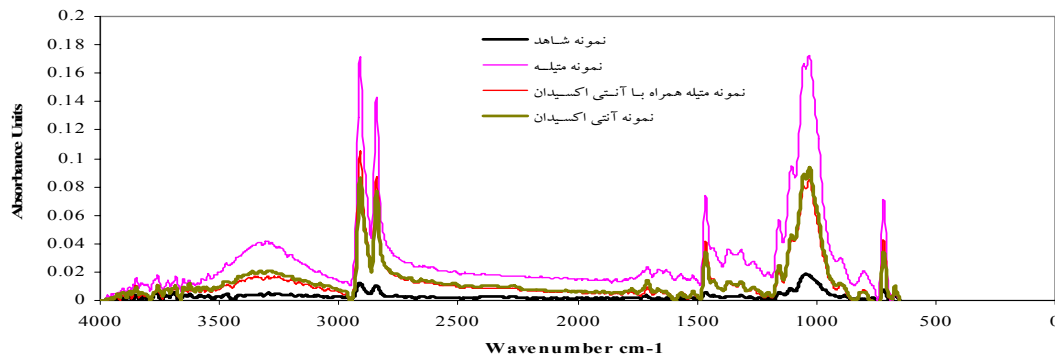
## طیف سنجی

با مقایسه طیف‌های بدست آمده برای همه نمونه‌های هوازده به مدت ۲۰۰۰ ساعت تفاوت عمده‌ای در نقطه‌های اوج دیده نشد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که هیچ‌یک از تیمارها (متیلاسیون و افزودن آنتی-اکسیدان) در روند هوازده‌گی سطحی در بلند مدت اثری نداشته است.

با این وجود، هنگامی مقایسه‌ای بین طیف بدست آید از عمق ۰/۲ میلیمتری از سطح همه نمونه‌ها با هم صورت گرفت، مشخص می‌شود که تیمار شیمیایی متیلاسیون توانسته عمق نفوذ هوازده‌گی را کاهش دهد (شکل ۹). در طیف مربوط به متیلاسیون لیگنین نسبت به سطح و نسبت به دیگر نمونه‌ها بیشتر باقی مانده و نقطه اوج آن از همه بلندتر می‌باشد. این نشان می‌دهد متیلاسیون توانسته تا حدی از لیگنین در برابر فرسایش نوری محافظت کند.

با این وجود متیلاسیون تا حدی توانسته روشنی را کاهش دهد.

پیش از هوازده‌گی به ترتیب نمونه‌های متیله، نمونه‌های متیله شده همراه با آنتی‌اکسیدان بیشترین میزان  $L^*$  را داشتند و نمونه‌های شاهد و نمونه‌های دارای آنتی‌اکسیدان دارای میزان  $L^*$  همسانی بودند. ولی پس از ۲۵۰ ساعت هوازده‌گی نمونه متیله شده همراه با آنتی-اکسیدان بیشترین میزان  $L^*$  را پیدا می‌کند و پس از آن نمونه متیله در حد نمونه شاهد قرار می‌گیرد و کمترین روشنی مربوط به نمونه دارای آنتی‌اکسیدان است. پس می‌توان نتیجه گرفت در کوتاه مدت آنتی‌اکسیدان می‌تواند در میزان  $L^*$  تاثیرگذار باشد. لیکن در بلند مدت هیچ‌یک از تیمارها مناسب نبودند و روشنی همه نمونه‌ها در یک حد بود.



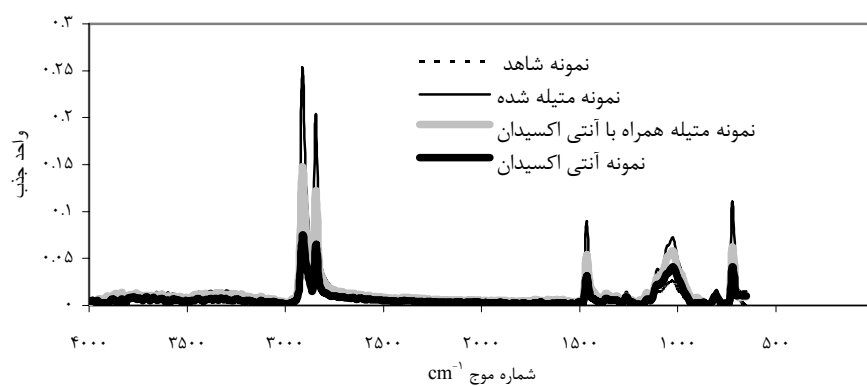
شکل ۹- طیف‌های FT-IR تهیه شده از عمق ۰/۲ میلیمتری از سطح نمونه‌های هوازده به مدت ۲۰۰۰ ساعت.

همراه با آنتی‌اکسیدان و نمونه دارای آنتی‌اکسیدان قرار می‌گیرند و کمترین میزان لیگنین را نمونه شاهد بدون تیمار دارد. پس می‌توان نتیجه گرفت که در کوتاه مدت متیلاسیون توانسته تا حدی از لیگنین در برابر فرسایش نوری حفاظت کند. همچنین، آنتی‌اکسیدان نیز تا حد کمی توانسته در حفظ لیگنین موثر واقع شود.

طیف‌های همه نمونه‌ها نیز پس از ۲۵۰ ساعت با هم مقایسه شدند (شکل ۱۰) و همان‌طور که در شکل مشخص است، نوار جذبی یا به اصطلاح اثر انگشت (Fingerprint) مربوط به لیگنین در نمونه متیله شده قوی است و نسبت به سطح تغییر زیادی ندارد. این بدان معناست که لیگنین بیشتری در این نمونه باقی مانده است به همین ترتیب پس از آن نمونه متیله شده

جدول ۲- میزان تغییر رنگ نمونه‌ها پس از ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ساعت هوازگی

پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازگی				پس از ۲۵۰ ساعت هوازگی				مدت زمان نوع تیمار
$\Delta E$	$\Delta b$	$\Delta a$	$\Delta L$	$\Delta E$	$\Delta b$	$\Delta a$	$\Delta L$	
۲۴	-۱۱/۱	-۶/۰۳	۲۰/۴۰	۲۰/۴	-۱۲/۹۶	-۳/۴۶	۱۵/۳۵	شاهد
۱۸/۹۱	-۱۱/۹	-۳/۳۶	۱۴/۳۱	۱۳/۶۵	-۱۱/۰۶	-۰/۳	۷/۹۸	متیله
۲۲/۹۲	-۱۵/۳	-۳/۷	۱۶/۶۶	۲۱/۲۷	-۱۶/۲۱	-۲/۰۱	۱۳/۶۱	متیله همراه آنتی اکسیدان
۲۴/۸۴	-۱۲/۲	-۵/۸	۲۰/۸۴	۱۸	-۱۱/۷۳	-۲/۶	۱۳/۴۰	آنتی اکسیدان



شکل ۱۰- طیف‌های FT-IR تهیه شده از نمونه‌های هوازده به مدت ۲۵۰ ساعت

منابع

- ۱- اختری م، حمصی ا.ح. و میرشکرایبی سید احمد. (۱۳۸۵). بررسی اثر هوازدگی برچوب راش و نوتل با استفاده از طیف سنجی و میکروسکوپ الکترونی. رساله دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات
- 2- Anderson L. Erin, Pawlak Zenon, Owen L. Noel and Feist C. William, (1991). Infrared Studies Of Wood Weathering Part11: Hardwoods Applied Spectroscopy, Vol 45, No.4.
- 3- Baker, Andrew J.; Gillespie, Robert H. (1978). Accelerated Aging Of Phenolic-bonded Flakeboards. Gen. Tech. Rep. WO-GTR-05. Washington, DC : U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service. Pages 93-100
- 4- Balatinez J.J. And Woodhams R.T., (1993). “Wood-Plastic Composites: Doing More With Less”, Journal Of Forestry, 91 (11), 22-26.
- 5- Béatrice George, Suttie Ed, Merlin Andre, (2005). Deglise Xavier, Photodegradation and Photostabilisation of Wood – The State of Art, Polymer Degradation and Stability 88. 268 – 274.
- 6- Cang Li, Cook C. M. And Ragauskas A. J., (1999). Brightness Reversion Of Mechanical Pulp XI: Photostabilization Of high-yield Pulp By Thiosulfonates, Journal Of Wood Chemistry and Technology, Vol. 19, 27-41.
- 7-Carll, CharlesG.; Wiedenhoef, Alex C. (2007). Mechanical Property Loss And The Occurrence Of Wood Decay During Experimental Outdoor Aging Of Wood Based Panels. 41st International Wood Composites Symposium proceedings, Seattle, WA. [Pullman, Wash.] : Washington State University, 16 pages.
- 8- Cassens, Daniel L.; Feist, William C. (1991). Exterior Wood in The South : Selection, Applications, And Finishes. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 60 p.
- 9- Cibulkova Z., Simon P., Lehocky P. and Balko J., (2005). Antioxidant Activity Of p-Phenylenediamines Studied By DSC, Polymer Degradation And Stability, Vol 87, Issue479-486.
- 10- Cook C.M., Pan X. and Ragauskas A.J., (1996). Photostabilization Studies Pf Thiol Additives For Lignocellulosic Materials, Journal Of Wood Chemistry And Technology, 16(3), 327-345.
- 11- Evans P.D., Owen N.L., Schmid S., Webster R.D., (2002). Weathering and Photostability Of Benzoylated Wood, Polymer Degradation And Stability 76 291-303.
- 12- Falk, R.H.; Felton, C.; Lundin, T. (2001). Effects of Weathering On Color Loss Of Natural Fiber Thermoplastic Composites. Composites in Manufacturing. Vol. 17, no. 4, 3 pages
- 13- Heitner Cyril, (1993). Inhibition Of Light-Induced Yellowing Of Lignin-Containing Paper(Chapter 15).
- 14- Kishino Masanori and Nakano Takato, (2004). Artificial Weathering Of Tropical Woods Part2: Color Change, Holzforschung, Vol58, 558-565.
- 15- Lebow, Stan; Williams, R. Sam; Lebow, Patricia; (2003). Effect of Simulated Rainfall And Weathering On Release Of Preservative Elements From CCA Treated Wood. Environmental science & technology. Vol. 37, no.18: Pages 4077-4082.
- 16- Levan, S. L.; Holmes, C. A.; (1986), Effectiveness of Fire-retardant Treatments For Shingles After 10 Years Of Outdoor Weathering (Research paper FPL ; 474):15 p.
- 17- Lopez J.L., Sain M. And Cooper P., (2005), Performance Of Natural-Fiber-Plastic Composites Under Stress For Applications: Effect Of Moisture, Temperature, And Ultraviolet Light Exposure, Journal Of Applied Polymer Science, Volume 99, Issue 5, Pages 2570-2577.
- 18- Lundin Thomas, Cramer M. Steven, Falk H. Robert And Felton Colin, (2004). Accelerated Weathering Of Natural Fiber-Filled Polyethylene Composites, Journal Of Materials In Civil Engineering.

- 19- Muasher M. and Sain M, (May 200۵). The Efficacy Of Photostabilizers On The Color Change Of Wood Filled Plastic Composites, *Polymer Degradation And Stability*, Vol 91, Issue5, , Pages1156-1165.
- 20- Niokhor Diouf Papa, Merlin Andre And Perrin Dominique, (2006). Antioxidant properties Of Wood Extracts And Colour stability Of Wood, *Ann.Sci.* 63,525-534.
- 21- Rowell M. Roger (2005). *Handbook Of Wood Chemistry And Wood Chemistry And Wood Composites*. CRC Press.
- 22- Rowell. R.M.; 1975: Chemical modification of wood advantages and disadvantages, *proceedings Am. Wood Preservers Association*, 1-10.
- 23- Schmidt A. J., Heitner C., Kelly G.P. And Wilkinson F., (July 1990). Diffuse-Reflectance Laser-Flash Photolysis Of Mechanical Pulp. Part 1 : Detection And Identification Of Transient Species In The Photolysis Of Thermomechanical Pulp, *Journal Of Pulp And Paper Science: VOL.* 16 No.4.
- 24- Schmidt A. John and Heitner Cyril, (1991). Light-Induced Yellowing Of Mechanical And Ultra High Yield Pulp Part1.Effect Of Methylation,NaBH<sub>4</sub> Reduction and Ascorbic Acid On Chromophore Formation, *Journal Of Wood Chemistry And Technology*, 11(4), 397-418 .
- 25- Stark M. Nicole (2003). Photodegradation and Photostabilization Of Weathered Flour Filled Polyethylene Composites, *Michigan Technological University*, (217).
- 26- Stark, Nicole M.; Matuana, Laurent M. (2003). Ultraviolet Weathering Of Photostabilized Wood-flour-filled High-density Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 90, Pages 2609-2617
- 27- Stark, Nicole M.; Matuana, Laurent M. (2004a). Surface Chemistry And Mechanical Property Changes Of Wood-flour/high-density-polyethylene Composites After Accelerated weathering. *Journal Of Applied Polymer Science*. Vol. 94, pages 2263-2273.
- 28- Stark M. Nicole and Matuana M. Laurent, (October 2004b). Surface Chemistry Chenges Of Weathered HDPE/Wood Flour Composites Studied By XPS And FT-IR, *Polymer Degradation And Stability*, Vol86, Issue1, Pages1-9.
- 29- Stark M. Nicole, (2005). Effect of Weathering Variables On The Lightness Of High-density Polyethylene Woodflour Composites. 8th International Conference on Wood-fiber-Plastic Composites (and Other Natural Fibers) : May 23-25, 2005 ... Madison, Wisconsin, USA. Madison, WI : Forest Products Society: pages 207-212.
- 30- Stark M. Nicole, (2006). Effect Of Weathering Cycle And Manufacturing Method On Performance Of Wood Flour And High-Density Polyethylene Composites, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol 100, 3131-3140
- 31- Stark M. Nicole and Matuana M. Laurent, (December 2006). Influence of photostabilizers on wood flour–HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray, *Polymer Degradation And Stability*, Vol 91, Issue12, Pages 3048-3056.
- 32- Stark, Nicole M. (2007). Considerations in The Weathering Of Wood-plastic Composites. *Proceedings : 3rd Wood Fibre Polymer Composites International Symposium : Innovative Sustainable Materials Applied to Building and Furniture : March 26-27, 2007 ... Bordeaux, France.* [S.l. : s.n.], 2007: 10 pages.
- 33- Tschirner U. And Dence C. W. (1988). Attempts To Photostabilize Norway Spruce TMP By Chemical Modification. *Paper and Timber* 4. P. 338 -346
- 34- Urban Kathrin, (2005). Weathering Of Wood Modified With The N-Methylol Compound1,3-Dimethylol-4,5-Dihydroxyethyleneurea, *Polymer Degradation And Stability*, Vol89, Issue0141-3910.
- 35- Williams, R. Sam.; Knaebe, Mark. (2000). Restoration Of Severely Weathered Wood. *Journal Of Coatings Technology*. Vol. 72, No. 902, p. 43-51

- 36- Williams, R. Sam; Knaebe, Mark T.; Sotos, Peter G.; Feist, William C. (2001 a). Erosion Rates Of Wood During Natural Weathering. Part I, Effects of Grain Angle and Surface Texture. Wood and Fiber Science. Vol. 33, No. 1, p. [31]-42
- 37- Williams, R. Sam; Knaebe, Mark T.; Feist, William C. (2001 b). Erosion Rates Of Wood During Natural Weathering. Part II, Earlywood and latewood Erosion Rates. Wood and Fiber Science. Vol. 33, No. 1, P. [43]-49
- 38- Williams, R. Sam; Miller, Regis; Gangstad, John, (2001c). Characteristics Of Ten Tropical Hardwoods From Certified Forests in Bolivia. Part I, Weathering Characteristics And Dimensional Change. Wood and Fiber Science. Vol. 33, No. 4, P. [618]-626
- 39- Williams, R. Sam; Lebow, Stan; Lebow, Patricia, (2003). Effect of Weathering On Chromated Copper Arsenate (CCA) Treated Wood : Leaching Of Metal Salts and Change in Water Repellency. Ninety-ninth Annual Meeting Of the American Wood-Preservers' Association ... Boston, Massachusetts, Volume99. Selma, Ala.: American Wood-Preservers' Association: Pages 125-141
- 40- Williams, R. Sam, (2004). State-of-the-art Methods For Testing Materials Outdoors. IUFRO, pages 61-73.
- 41- Williams, R. Sam, (2005). Weathering Of Wood. Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites. Boca Raton : CRC Press, pages 139-185.

## **The Effect of Methylation and Anti-Oxidant on Discoloration of Weathered Wood Plastic Composites**

**Peivand Darabi\***

### **Abstract**

As the outdoor application of Wood Plastic Composites (WPCs) become more widespread, the resistance of these products against weathering, particularly ultraviolet (UV) light becomes more important. When WPCs are exposed to outdoor ultraviolet light, rain, snow and atmosphere pollution, they will be degraded which can be indicated by color fade. To investigate the effects of methylation and Anti-Oxidant separately and together on discoloration of weathered wood plastic composites, composites of poplar wood flour and high density polyethylene. Were made according to the ASTM D 2565, samples were placed in Atlas Xenon apparatus for 250 and 2000 hours. Discoloration and FT-IR spectra of the samples were measured and compared.

The results have shown that methylation in short term and long term can relatively reduce the discoloration of weathered samples and also in short term can hinder the photodegradation. FT-IR spectra showed that, in long term, neither of the treatments could protect lignin from irradiation within wood flour. But methylation limited the depth of penetration of weathering. The Antioxidant did not have an influence on color change in a long period of time, but was able to relatively decrease it in short term.

**Keywords:** Weathering, Wood plastic composite, Discoloration, Methylation, Antioxidant.

---

\* Corresponding author    Email: peivanddarabi@yahoo.com