

مقایسه اثر اصلاح دیوارهای با گلیسیدیل متاکریلات و انیدریدمالئیک بر خواص فیزیکی، مکانیکی و زیستی چوب-پلیمر استایرن

چکیده

اصلاح چوب با اصلاح‌کننده‌های دیواره‌ای مانند اپوکسیدها و انیدریدها می‌تواند به تغییر خواص کاربردی چوب منتهی شود. این احتمال وجود دارد که تغییر شرایط واکنش در اصلاح با ترکیبات شیمیایی دارای واکنش‌پذیری متفاوت، اثر مطلوب‌تری بر خواص چوب داشته باشد. این پژوهش باهدف بررسی اثر اصلاح دیواره‌ای با گلیسیدیل متاکریلات و انیدریدمالئیک بر خواص کاربردی چوب-پلیمر صنوبر-استایرن انجام شد. نمونه‌های آزمونی به ۱۰ گروه شاهد، اشباع با مونومر استایرن و اصلاح تلفیقی دیواره‌ای (گلیسیدیل متاکریلات یا انیدریدمالئیک) در ۴ غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد/ اشباع با مونومر استایرن تفکیک شدند. اصلاح دیواره‌ای با افزایش معنی-دار وزن و نرخ تبدیل مونومر به پلیمر، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه-های چوب-پلیمر گردید که برای گلیسیدیل متاکریلات بیش از انیدریدمالئیک بود. با افزایش غلظت گلیسیدیل متاکریلات از ۳۰ به ۴۰ درصد و حجم‌شدگی دیواره‌سلولی، احتمالاً ترک‌هایی در دیواره ایجاد شد که به افزایش جذب آب و تغییرات ابعاد انجامید. وجود مونومر در کنار اصلاح دیواره‌ای با کاهش قطبیت چوب، توزیع مناسب مونومر در ساختار چوب و بهبود اتصال پلیمر و چوب، سبب افزایش خواص مکانیکی فرآورده چوب-پلیمر شد که در نمونه‌های اصلاح‌شده با گلیسیدیل متاکریلات/استایرن، بیشترین بهبود را نشان داد. اصلاح دیواره با انیدریدمالئیک و گلیسیدیل متاکریلات از طریق کاهش گروه‌های هیدروکسیل، تغییر ساختار هلوسلولز و حضور پلیمر به‌عنوان یک مانع فیزیکی سخت در چوب، از توسعه میسیلیوم‌های قارچ جلوگیری نمود. اثر گلیسیدیل متاکریلات تا غلظت ۲۰ درصد در تلفیق با مونومر بر بهبود مقاومت زیستی محسوس‌تر بود و با افزایش غلظت به ۴۰ درصد، اختلاف آماری معنی‌داری با انیدریدمالئیک مشاهده نشد. بهبود خواص مکانیکی نمونه‌های اصلاح‌شده را می‌توان به تشکیل پلیمرها با کارایی عالی و اثر خوب کمپلکس پلیمر با دیواره‌های سلولی نسبت داد. اثر گلیسیدیل متاکریلات تا غلظت ۲۰ درصد در اغلب خواص محسوس‌تر از انیدریدمالئیک بود، ولی با افزایش غلظت و احتمالاً ظهور ترک‌هایی در دیواره سلولی، کارآمدی اصلاح انیدریدمالئیک بیشتر از گلیسیدیل متاکریلات شد.

واژگان کلیدی: چوب-پلیمر، گلیسیدیل متاکریلات، انیدریدمالئیک، خواص فیزیکی، خواص مکانیکی، پوسیدگی.

مریم قربانی^{*۱}

آزاده نیکخواه شه‌میرزادی^۲

^۱ دانشیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

^۲ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

مسئول مکاتبات:

ghorbani_mary@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳/۰۹/۱۳۹۹

تاریخ پذیرش: ۰۸/۰۴/۱۴۰۰

مقدمه

بهبود می‌بخشد. گلیسیدیل متاکریلات نیز به‌عنوان عامل جفت‌کننده برای واکنش با گروه‌های هیدروکسیل و کوپلیمر شدن با مونومرها بکار می‌رود [۱۰، ۸، ۷].

با توجه به اینکه گونه‌ی تندرشد صنوبر با بافتی همگن، نفوذپذیری خوب، دوام و مواد استخراجی پایین، بخش اعظم جنگل‌کاری‌های کشور را به خود اختصاص داده است، تحقیق حاضر باهدف مقایسه اثر غلظت‌های مختلف اصلاح دیواره‌ای با انیدریدمالئیک و گلیسیدیل-متاکریلات در ترکیب با مونومر استایرن بر خواص فیزیکی، مکانیکی و زیستی چندسازه چوب‌پلیمر گونه صنوبر انجام گرفته است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی محلول اصلاح

محلول اصلاح با استفاده از گلیسیدیل متاکریلات با جرم مولکولی ۱۴۲/۱۵ گرم بر مول (شرکت دایجونگ کره) و انیدریدمالئیک با جرم مولکولی ۹۸/۰۶ گرم بر مول (شرکت مرک آلمان) در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد در استون به‌عنوان حلال آماده گردیدند. مونومر استایرن با نقطه‌جوش ۷۳-۷۱ درجه سانتی‌گراد و دانسیته ۰/۹۰ گرم بر سانتی متر مکعب (شرکت پتروشیمی تبریز) تهیه شد. بنزوئیل پراکساید با دانسیته ۱/۳۳ گرم بر سانتی متر مکعب (شرکت مرک آلمان) به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن به میزان ۲ درصد وزنی مونومر استفاده گردید.

تهیه نمونه‌های آزمونی

الوار صنوبر (*Populus deltoides*) پس از یک ماه متعادل‌سازی (دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد، رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد)، به ابعاد استاندارد آزمون‌های فیزیکی (ASTM D4446-05)، مکانیکی (ASTM D143-94) و زیستی (EN113) تبدیل شدند. نمونه‌ها به ۱۰ گروه شاهد، اشباع با مونومر استایرن، و تلفیق اصلاح دیواره‌ای با گلیسیدیل متاکریلات و انیدریدمالئیک، هرکدام در چهار غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد/اشباع با مونومر استایرن تفکیک شدند (جدول ۱)، و متعاقباً تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

فرآورده چوب‌پلیمر از اشباع چوب با مونومرهای قبیل ترکیبات وینیلی، و متعاقباً پلیمریزاسیون مونومر در ساختار چوب حاصل می‌شود [۳، ۲، ۱]، که با بهبود خواص فیزیکی و مقاومت‌های مکانیکی، کاربرد گسترده‌ای در پارکت سازی، صنایع دریایی، نساجی، کامیون سازی، کشتی سازی و ساخت انواع آلات موسیقی پیدا کرده است. از آنجایی که اغلب مونومرهای وینیلی غیرقطبی هستند، اثر متقابل ناچیزی بین دیواره سلولی چوب و پلیمرهای وینیلی مورد انتظار است [۴]. ارتباط ضعیف بین چوب و پلیمر سبب کاهش ثبات ابعاد طی بازه زمانی طولانی مدت کاربرد در فضای آزاد می‌گردد [۵]. برای بهبود خواص مختلف و گسترش کاربرد چوب‌پلیمر، روش‌های متعدد اصلاحی از جمله اصلاح شیمیایی بکار گرفته می‌شود [۶]. اصلاح شیمیایی با جایگزین کردن یک ماده شیمیایی در دیواره سلولی چوب یا ایجاد اتصالات عرضی با پلیمرهای دیواره سلولی، می‌تواند تا حدی ساختار پلیمری دیواره سلولی چوب را تغییر دهد [۷، ۸]. Feist و همکاران (۱۹۸۹)، در بررسی جذب آب و ثبات ابعاد چوب صنوبر اصلاح شده با تلفیق اصلاح دیواره‌ای (انیدریداستیک)/اشباع با مونومر متیل متاکریلات گزارش کردند که اصلاح دیواره‌ای به کاهش معنی‌دار واکنشیدگی فرآورده‌ی چوب‌پلیمر در مقایسه با سطح حاوی مونومر منفرد انجامید [۹].

عوامل جفت‌کننده، در قالب اصلاح‌کننده‌های شیمیایی، دو ماده غیرمشابه را کنار یکدیگر نگه می‌دارند. این عوامل با بهبود میل ترکیبی، و افزایش سطح مشترک، سازگاری و چسبندگی بین ماده پلیمری غیر قطبی با ساختار قطبی چوب، سبب می‌شود تا خواص مکانیکی چوب‌پلیمر افزایش یابد. انیدریدمالئیک از طریق گروه انیدرید فعال با هیدروکسیل دیواره سلول چوب واکنش جاننشینی نوکلئوفیلیک تشکیل می‌دهد و یک گروه کربوکسیلیک جدید پیوند یافته با دیواره سلول را به وجود می‌آورد [۴، ۲]. در ادامه از محل پیوند دوگانه، مالئیک متصل به دیواره، با استفاده از آغازگر رادیکالی بنزوئیل-پراکساید از طریق برقراری پیوندهای عرضی با زنجیر پلیمر استایرن، باعث پر شدن فضای خالی بین زنجیر پلیمر و دیواره چوب می‌شود و خصوصیات چوب‌پلیمر را

جدول ۱- معرفی و کدگذاری گروه‌های اصلاح

کد اصلاح	نام کامل تیمار
Control	شاهد
GMA10%/St MA10%/St	گلیسیدیل متاکریلات ۱۰ درصد/استایرن انیدریدمالئیک ۱۰ درصد/استایرن
GMA20%/St MA20%/St	گلیسیدیل متاکریلات ۲۰ درصد/استایرن انیدریدمالئیک ۲۰ درصد/استایرن
GMA30%/St MA30%/St	گلیسیدیل متاکریلات ۳۰ درصد/استایرن انیدریدمالئیک ۳۰ درصد/استایرن
GMA40%/St MA40%/St	گلیسیدیل متاکریلات ۴۰ درصد/استایرن انیدریدمالئیک ۴۰ درصد/استایرن
St	استایرن

اصلاح نمونه‌ها

نمونه‌ها به روش خلاء-فشار با غلظت‌های مختلف اصلاح‌کننده‌های دیواره‌ای گلیسیدیل متاکریلات و انیدریدمالئیک در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد در استون به‌عنوان حلال، تحت خلأ ۰/۷- بار به مدت ۳۰ دقیقه و فشار ۸ بار به مدت ۲ ساعت اشباع گردیدند و متعاقباً برای انجام واکنش اصلاح، به‌صورت پیچیده در ورقه‌های آلومینیومی به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شدند. پس از غوطه‌وری در استون، نمونه‌ها بدون پوشش آلومینیومی تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند و سپس وزن و ابعاد نمونه‌ها به ترتیب، با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم و کولیس با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری گردیدند. مقادیر افزایش وزن، جذب، جانشینی گروه‌های هیدروکسیل و ضریب حجیم‌کنندگی بر اساس روابط زیر محاسبه شد (رابطه ۱-۴):

$$Uptake = \left(\frac{m_2 - m_1}{V_1} \right) \quad (1)$$

Uptake: جذب (کیلوگرم بر مترمکعب)، m_2 : وزن‌تر نمونه پس از اشباع (کیلوگرم)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (کیلوگرم)، V_1 : حجم خشک نمونه قبل از اشباع (مترمکعب)

$$Weight\ percent\ gain = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad (2)$$

Weight percent gain: افزایش وزن (درصد)، m_1 و m_2 :

وزن خشک قبل و پس از اشباع (کیلوگرم)

(۳)

$$OH\ groups\ substituted = \left\{ \frac{[(Wm - Wu) / Wu]}{(MW) \times 1000} \right\}$$

OH groups substituted: جایگزینی گروه‌های

هیدروکسیل (گرم بر مول)، Wm : وزن خشک نهایی (گرم)، Wu : وزن خشک اولیه (گرم) و MW : جرم مولکولی انیدریدمالئیک (مول بر گرم)

$$\beta = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad (4)$$

B: ضریب حجیم‌کنندگی (درصد)، a_1 : حجم نمونه پس از

اشباع (مترمکعب)، a_0 : حجم خشک نمونه قبل از اشباع (مترمکعب)

در مرحله دوم، جهت اشباع نمونه‌ها با مونومر استایرن، نمونه‌ها با مونومر حاوی آغازگر بنزوئیل‌پراکساید به میزان دو درصد وزنی مونومر، به روش خلاء-فشار با شرایط مرحله قبل در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. پس از اتمام فرایند اشباع، نمونه‌ها از سیلندر خارج و توزین گردیدند. سپس نمونه‌ها پیچیده در فویل آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت در دمای $90^\circ C$ و متعاقباً بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای $103 \pm 2^\circ C$ قرار داده شدند تا ضمن خشک شدن، مونومر موجود در بخش داخلی نمونه نیز به پلیمر تبدیل شود. در خاتمه نمونه‌ها از آون خارج و توزین گردیدند. نرخ تبدیل مونومر به پلیمر طبق رابطه زیر محاسبه شد (رابطه ۵):

ابعاد ۵۰×۵۰×۱۵۰ (شعاعی×مماسی×طول) میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۶ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد.

اندازه‌گیری مقاومت در برابر پوسیدگی

آزمون مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*) مطابق با استاندارد EN113 روی نمونه‌هایی به ابعاد ۵۰×۲۵×۱۵ (مماسی×شعاعی×طول) میلی‌متر با ۱۰ تکرار برای هر تیمار انجام شده. پس از ۱۶ هفته، نمونه‌ها از ظروف حاوی محیط کشت عصاره مالت - آگار خارج و پس از زدودن ریشه‌ها از سطوح نمونه، توزین، و متعاقباً درون آون تحت دمای $24 \pm 10.3^\circ\text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. با اندازه‌گیری وزن خشک پس از تخریب، کاهش وزن و رطوبت نمونه‌ها طبق رابطه‌های زیر محاسبه شد (روابط ۸ و ۹):

$$WL = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (8)$$

WL: کاهش وزن (درصد)، W_1 : وزن خشک اولیه (گرم)، W_2 : وزن خشک ثانویه (گرم)

$$MC = \frac{W_d - W_o}{W_o} \times 100 \quad (9)$$

MC: رطوبت (درصد)، W_d : وزن بعد از تخریب قارچ (گرم) و W_o : وزن خشک بعد از تخریب قارچ (گرم)

آنالیز آماری

برای تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از آزمون‌های فیزیکی، مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی از نرم‌افزار SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شده. همچنین، گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (DMRT) در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی

نتایج اثر غلظت‌های مختلف اصلاح دیواره‌ای با گلیسیدیل متاکریلات و انیدریدمالئیک بر برخی خواص فیزیکی در جدول ۲ مشاهده می‌گردد.

$$C = \frac{W_{wpc} - W_c}{W_c - W_c} \times 100 \quad (5)$$

C: نرخ تبدیل مونومر به پلیمر (درصد)، W_c : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (گرم)، W_{wpc} : وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (گرم) و W_t : وزن تر نمونه بعد از اشباع (گرم)

اندازه‌گیری خواص فیزیکی

به منظور انجام آزمون فیزیکی بر اساس استاندارد ASTM D4446-05 نمونه‌ها، به ابعاد ۲×۲×۲ سانتی-مترمکعب، در ۵ تکرار برای هر تیمار تهیه شدند. پس از محاسبه وزن و حجم خشک، نمونه‌ها در آب غوطه‌ور گردیدند و در زمان‌های مختلف، وزن و حجم تر آن‌ها اندازه‌گیری شد. در خاتمه‌ی بازه غوطه‌وری، جذب آب و تغییرات ابعاد آن‌ها بر اساس روابط زیر محاسبه گردید (روابط ۶ و ۷):

$$WA = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (6)$$

WA: جذب آب (درصد)، W_1 : وزن اولیه قبل از غوطه‌وری در آب (گرم) و W_2 : وزن ثانویه بعد از غوطه‌وری در آب (گرم)

$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (7)$$

S: واکنشیدگی حجمی (درصد)، V_2 : حجم چوب پس از غوطه‌وری در آب (سانتی‌مترمکعب) و V_1 : حجم چوب قبل از غوطه‌وری در آب (سانتی‌مترمکعب)

آزمون مکانیکی

برای انجام آزمون‌های مقاومت خمشی، مقاومت فشار موازی الیاف و سختی، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D143-94، با ۵ تکرار برای هر تیمار تبدیل شدند و اندازه-گیری خواص به وسیله دستگاه SANTAM-STM-20 انجام گرفت. آزمون خمش روی نمونه‌هایی به ابعاد ۴۱۰×۲۵×۲۵ (شعاعی×مماسی×طول) میلی‌متر و با سرعت بارگذاری ۱/۳ میلی‌متر بر دقیقه، آزمون فشار موازی الیاف روی نمونه‌هایی به ابعاد ۱۰۰×۲۵×۲۵ (شعاعی×مماسی×طول) میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۰/۳ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون سختی نیز روی نمونه‌هایی به

جدول ۲- میانگین، انحراف معیار و گروه‌بندی دانکن و ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در نمونه‌های شاهد و اصلاح دیواره‌ای

نوع ماده								شاهد Control	صفات
MA				GMA					
غلظت (درصد)				غلظت (درصد)					
۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰		
۲۷/۰۲	۲۴/۰۶	۱۸/۹	۱۱/۷۵	۵۱/۹۸	۴۵/۲۹	۳۴/۷۵	۱۶/۷۶	-	افزایش وزن
d	e	f	g	a	b	c	f		
(۱/۰۱)	(۰/۴۶)	(۱/۰۹)	(۰/۶۱)	(۱/۴۰)	(۱/۳۶)	(۱/۷)	(۰/۶۵)		
۴۷۵/۲۷	۴۴۲/۲۷	۳۸۶/۸۸	۳۴۳/۱۶	۴۱۸/۹۴	۳۹۶/۴۹	۳۶۵/۶۸	۳۲۸/۳۷	-	جذب
a	b	d	f	bc	c	e	f		
(۱۱/۱۳)	(۱۳/۷۵)	(۹/۸۰)	(۱۳/۹۷)	(۱/۴۰)	(۸/۳۰)	(۱۲/۷۸)	(۹/۲۴)		
۰/۵۴	۰/۴۹	۰/۴۵	۰/۴۲	۰/۶۳	۰/۵۵	۰/۵	۰/۴۴	۰/۴۲	دانسیته
b	c	d	d	a	b	c	d	d	
(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۰/۰۳)	(۰/۰۳)	(۰/۰۳)	
۳/۳۸	۳/۰۱	۲/۱۶	۰/۹۷	۳/۹۱	۳/۶۸	۳/۰۴	۱/۴۷	-	جانشینی گروه‌های هیدروکسیل
c	d	e	g	a	b	d	f		
(۰/۱۳)	(۰/۰۴)	(۰/۰۵)	(۰/۰۹)	(۰/۱۴)	(۰/۱۶)	(۰/۱۰)	(۰/۰۸)		
۶/۳۱	۵/۹۷	۴/۱۳	۳/۵۸	۶/۶۳	۶/۴۷	۵/۹۵	۳/۹۱	-	حجیم‌کنندگی
b	c	d	e	a	ab	c	d		
(۰/۳۳)	(۰/۲۰)	(۰/۱۲)	(۰/۱۶)	(۰/۲۳)	(۰/۱۸)	(۰/۲۷)	(۰/۲۷)		

(حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن و اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار می‌باشد)

پذیری بیشتر به حجیم‌کنندگی بیشتر دیواره سلولی انجامید [۱۱]، که در مقایسه با نمونه‌های اصلاح دیواره‌ای شده با انیدریدمالئیک، به جذب کمتر مونومر استایرن انجامید. نمونه‌های اصلاح‌شده با انیدریدمالئیک، با واکنش‌پذیری کمتر در مقایسه با ترکیب گلیسیدیل-متاکریلات، حجیم‌کنندگی کمتری در دیواره سلولی ایجاد کردند و متعاقباً، قابلیت جذب مونومر بیشتر در سطح تلفیقی را نشان دادند. افزایش دانسیته چوب طی فرآیند اصلاح به کاهش اندازه حفرات سلولی و کاهش نفوذپذیری منتهی خواهد شد. مونومر استایرن، در داخل حفره سلولی تبدیل به پلیمر شده و منجر به افزایش دانسیته چوب می‌شود. بیشترین افزایش وزن در سطح گلیسیدیل‌متاکریلات ۴۰ درصد/استایرن به مقدار ۸۹/۱۸ درصد به دست آمده. در توجیه نتایج افزایش وزن در سطوح تلفیقی حاوی مونومر، می‌توان به نتایج نرخ تبدیل استناد کرد. نرخ تبدیل مونومر به پلیمر به واکنش‌پذیری گروه‌های اصلاح‌کننده دیواره بستگی دارد که واکنش‌پذیری بیشتر گلیسیدیل‌متاکریلات در مقایسه با انیدریدمالئیک، به بهبود نرخ تبدیل مونومر به پلیمر منتهی شد.

افزایش غلظت گلیسیدیل‌متاکریلات و انیدریدمالئیک به افزایش محسوس‌تر وزن ناشی از حضور ماده در ساختار و افزایش دانسیته منتهی گردید. گلیسیدیل‌متاکریلات و انیدریدمالئیک با ورود به دیواره‌های سلولی و برقراری پیوند با گروه‌های هیدروکسیل چوب، ساختار چوب را حجیم نمودند. جذب بالاتر انیدریدمالئیک به کوچک بودن مولکول آن نسبت داده می‌شود. بیشترین جانشینی گروه‌های هیدروکسیل و حجیم‌کنندگی در نمونه‌های اصلاح‌شده با ترکیب گلیسیدیل‌متاکریلات به غلظت ۴۰ درصد تعیین شد. واکنش‌پذیری گلیسیدیل‌متاکریلات به دلیل حضور گروه‌های فعال اپوکسی، بیش از انیدریدمالئیک دارای گروه عاملی انیدریدی می‌باشد [۸،۷].

ویژگی‌های فیزیکی اصلاح تلفیقی

نتایج خواص فیزیکی نمونه‌های اصلاح تلفیقی گلیسیدیل‌متاکریلات و انیدریدمالئیک با مونومر در جدول ۳ نشان داده شده است.

بیشترین جذب مونومر استایرن در نمونه‌های انیدریدمالئیک ۱۰ درصد/استایرن، ۴۶۵/۹۶ کیلوگرم بر مترمکعب گزارش شد. گلیسیدیل‌متاکریلات با واکنش-

جدول ۳- میانگین، انحراف معیار و گروه‌بندی دانکن افزایش وزن، جذب مونومر، دانسیته و نرخ تبدیل مونومر به پلیمر در تیمارهای مختلف

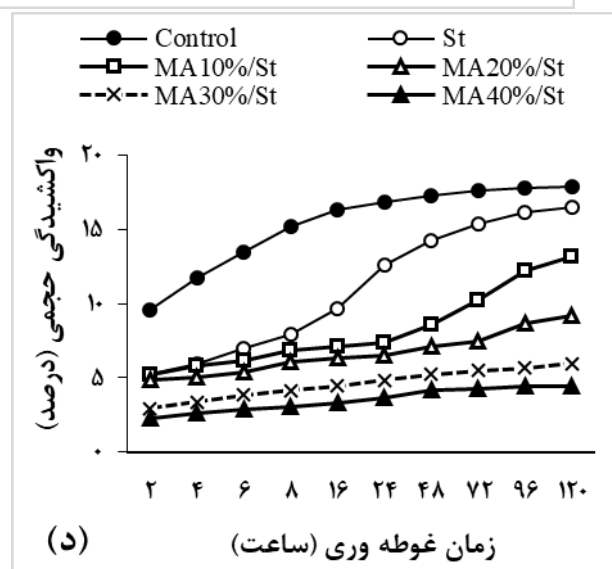
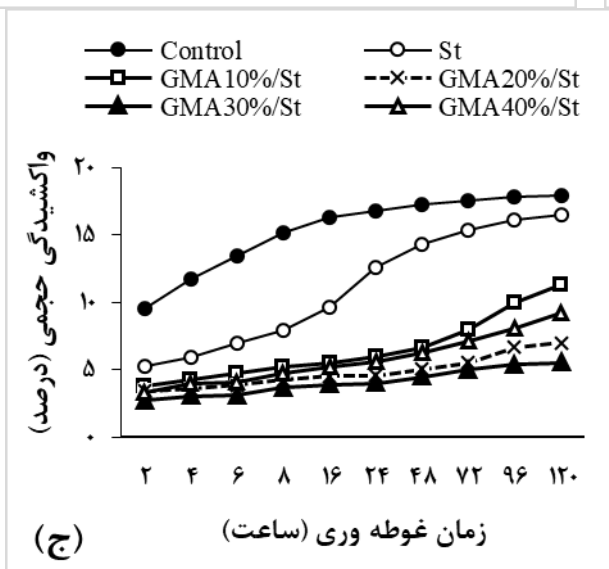
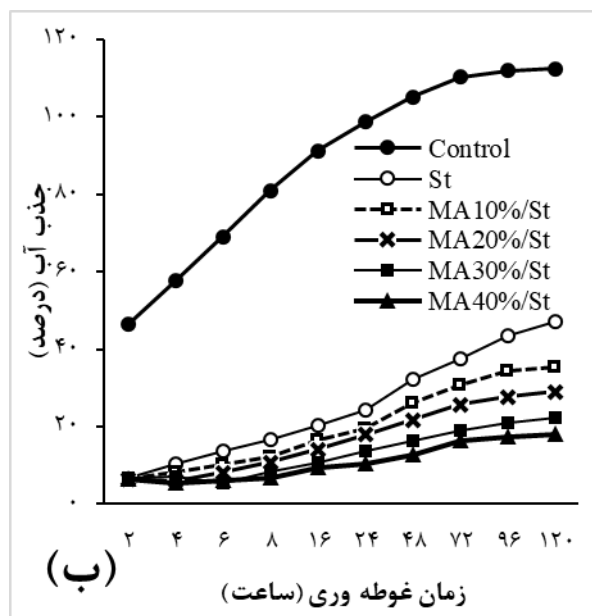
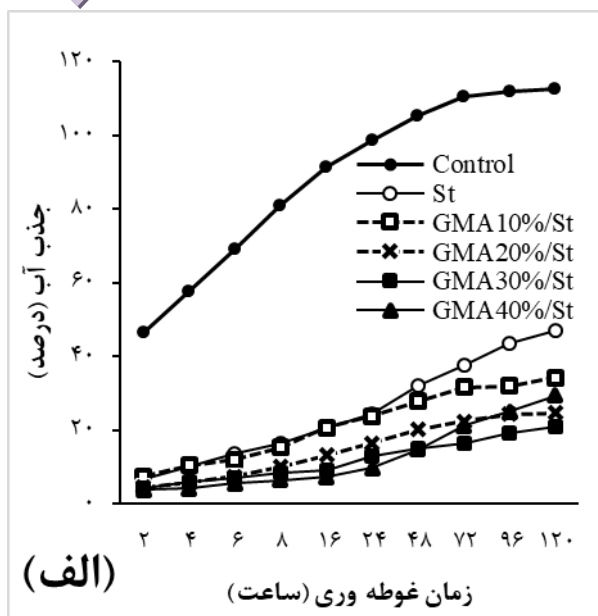
انیدریدمالئیک/استایرن		گلیسیدیل متاکریلات/استایرن				استایرن		شاهد Control	سطوح اصلاح صفات
MA 40%/St	MA 30%/St	MA 20%/St	MA 10%/St	GMA 40%/St	GMA 30%/St	GMA 20%/St	GMA 10%/St		
۷۹/۵۴	۷۷/۸۹	۷۲/۱۹	۶۸/۹۵	۸۹/۱۸	۸۶/۱۲	۸۳/۹۱	۷۵/۰۷	۶۳/۹۴	افزایش وزن
c	c	e	f	a	b	b	d	g	
(۲/۱۳)	(۱/۷۷)	(۲/۹۴)	(۷/۸۴)	(۱/۶۴)	(۱/۰۹)	(۱/۴۵)	(۱/۳۰)	(۱/۷۰)	
۳۸۲/۲۲	۴۰۱/۶۲	۴۳۹/۹۷	۴۶۵/۹۶	۳۲۲/۵۱	۳۷۷/۰۰	۴۲۳/۲۲	۴۵۴/۶۵	۴۷۴/۸۷	جذب مونومر
f	e	cd	ab	g	f	d	bc	a	
(۴/۰۴)	(۱۳/۴۹)	(۲۲/۵۴)	(۵/۴۴)	(۲۶/۵۴)	(۱۶/۵۸)	(۱۳/۳۱)	(۱۶/۳۱)	(۱۰/۲۴)	
۰/۸۹	۰/۸۸	۰/۸۶	۰/۷۴	۰/۸۷	۰/۸۵	۰/۸۲	۰/۷۷	۰/۷۵	دانسیته
b	c	cde	e	a	a	b	cd	de	
(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۳)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	
۷۸/۳۴	۷۶/۲۸	۷۲/۲۹	۶۶/۲۴	۹۰/۳۸	۸۶/۳۲	۸۱/۷۹	۷۳/۴۴	۵۸/۱۸	نرخ تبدیل مونومر به پلیمر
cd	d	de	e	a	b	c	de	f	
(۱/۷۷)	(۱/۷۱)	(۱/۲۶)	(۱/۰۷)	(۱/۵۱)	(۰/۶۲)	(۱/۷۵)	(۱/۱۴)	(۳/۷۶)	

(حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن و اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار می‌باشد)

گلیسیدیل متاکریلات بیشتر از انیدرید مالئیک بود، ولیکن با افزایش غلظت به ۴۰ درصد، جذب آب و واکنش‌دهی حجمی در اصلاح با انیدریدمالئیک کمتر از گلیسیدیل- متاکریلات گردید (شکل ۱- الف و ب). نفوذ اصلاح‌کننده دیواره‌ای در ساختار متخلخل چوب، موجب حجیم‌شدگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی گردید [۷،۸]. حجیم‌شدگی منافذ ریزساختار چوب را کوچک‌تر کرده و جریان موئینگی را کاهش می‌دهد. جانشینی گروه-های هیدروکسیل، موجب کاهش مکان‌های جذب آب و بهبود پایداری ابعاد چوب می‌شود. با افزایش غلظت گلیسیدیل متاکریلات از ۳۰ به ۴۰ درصد، حجیم‌شدگی سلول افزایش یافت که احتمالاً به ایجاد ترک‌هایی در دیواره سلولی منتهی شد. ایجاد ترک‌ها در دیواره سلولی در تیمار با غلظت بالای گلیسیدیل متاکریلات به افزایش جذب آب و تغییرات ابعاد انجامید.

جذب آب و واکنش‌دهی حجمی

در خاتمه غوطه‌وری، بیشترین جذب آب و واکنش‌دهی حجمی در نمونه‌های شاهد به ترتیب به مقدار ۱۱۲/۴۸ و ۱۷/۹۱ درصد و کمترین جذب آب و واکنش‌دهی حجمی در نمونه‌های اصلاح‌شده با انیدریدمالئیک ۴۰ درصد/استایرن به مقدار ۱۸/۰۶ و ۴/۴۱ درصد تعیین شد (شکل ۱- الف، ب، ج و د). دیواره سلولی چوب اصلاح‌شده به‌واسطه جذب ماده شیمیایی طی اشباع واکنش‌دهی می‌شود که این واکنش‌دهی منجر به کاهش تغییر ابعاد ثانویه در آب می‌گردد. اثر حجیم‌کنندگی اصلاح، با کاهش اندازه منافذ و فضای جذب مولکول‌های آب در دیواره، پایداری ابعاد فرآورده را افزایش می‌دهد [۳،۲]. با افزایش غلظت اصلاح‌کننده دیواره‌ای گلیسیدیل متاکریلات و انیدرید مالئیک، جذب آب و واکنش‌دهی حجمی کاهش یافت که این کاهش تا غلظت ۲۰ درصد، در اصلاح با

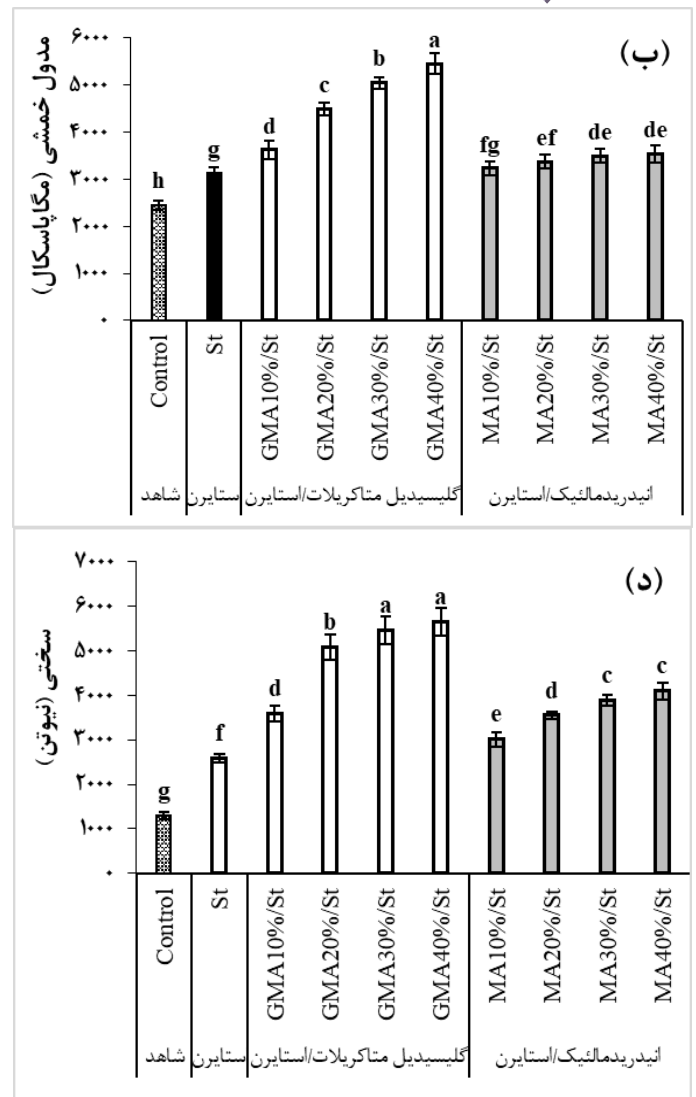
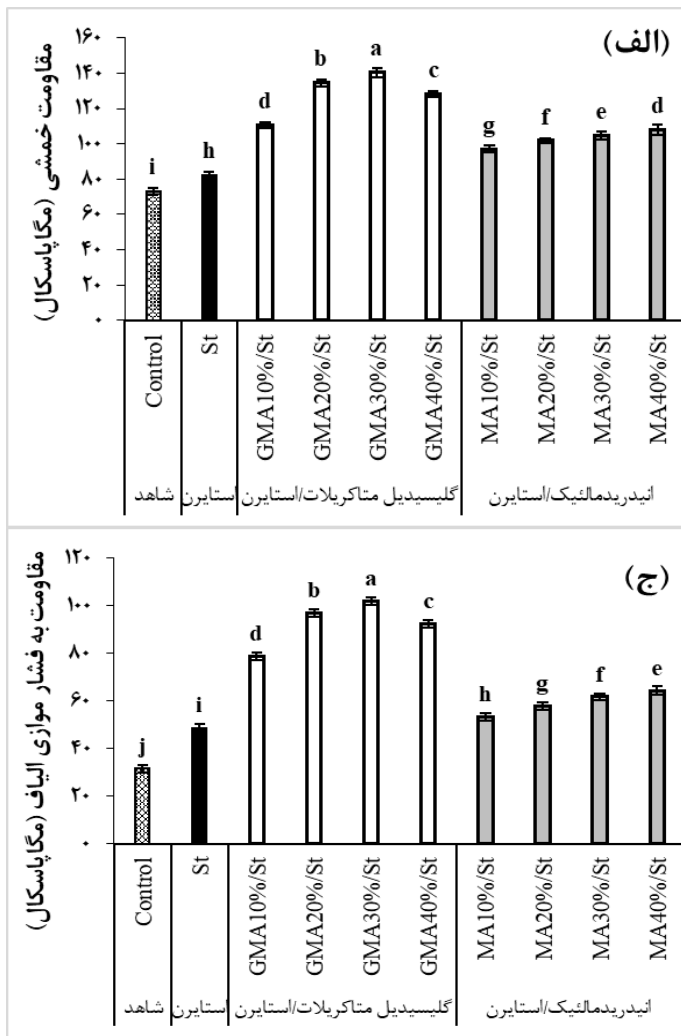


شکل ۱- اثر اصلاح ترکیبی بر جذب آب (الف: اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات، ب: اصلاح شده با انیدریدمالئیک) و واكسیدگی ضخامت (ج: اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات، د: اصلاح شده با انیدریدمالئیک)

پاسکال و کمترین در نمونه‌های شاهد، ۷۳/۲۸ و ۲۴۵۳/۲۰ مگا پاسکال گزارش گردید.

خواص مکانیکی

بر اساس نتایج، بیشترین مقاومت و مدول خمشی در نمونه‌های اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات/استایرن در غلظت ۳۰ درصد، به ترتیب ۱۴۰/۵۱ و ۵۰۴۷/۶۸ مگا



شکل ۲- اثر اصلاح ترکیبی بر خواص مکانیکی نمونه‌های اصلاح شده:

در واقع تشکیل پلیمر داخل چوب، نسبت فضای خالی آن را کاهش داده و مقدار نیروی لازم برای تغییر شکل چوب پلیمر را افزایش می‌دهد [۱]. بهبود مدول خمشی در سطح تلفیقی ممکن است به برهمکنش بهتر بین مونومر و چوب به واسطه حضور اتصال‌دهنده در دیواره سلولی نسبت داده شود [۸]. وجود مونومر در کنار اصلاح دیواره‌ای باعث کاهش قطبیت در چوب شده و با توزیع مناسب مونومر در ساختار چوب، سبب افزایش سطح اتصال شده و در نهایت باعث بهتر شدن اتصال پلیمر و چوب می‌شود. در سطوح حاوی انیدریدمالئیک، حضور بند دوگانه سبب انعطاف-پذیری کمتر نسبت به ترکیب گلیسیدیل متاکریلات در ساختار می‌شود.

بر اساس نتایج، بیشترین مقاومت و مدول خمشی در سطح گلیسیدیل متاکریلات ۳۰ درصد استایرن، به ترتیب ۱۴۰/۵۱ و ۵۰۴۷/۶۸ مگا پاسکال و کمترین در سطح شاهد، ۷۳/۲۸ و ۲۴۵۳/۲۰ مگا پاسکال گزارش گردید (شکل ۲- الف و ب). مدول خمشی و مقاومت خمشی سطح حاوی مونومر استایرن بیشتر از شاهد بود و در سطوح تلفیقی به دلیل حضور پلیمر و عامل جفت کننده در حفره و دیواره سلولی افزایش معنی‌داری در مقاومت خمشی در مقایسه با سطح حاوی مونومر بدون اصلاح دیواره‌ای مشاهده شد. مونومر استایرن با توزیع یکنواخت پلیمر در ساختار چوب موجب بهبود مقاومت خمشی می‌گردد [۱۲]. پلیمر همچون پوششی روی دیواره سلولی آن را ضخیم‌تر ساخته باعث افزایش پایداری عرضی می‌شود [۳].

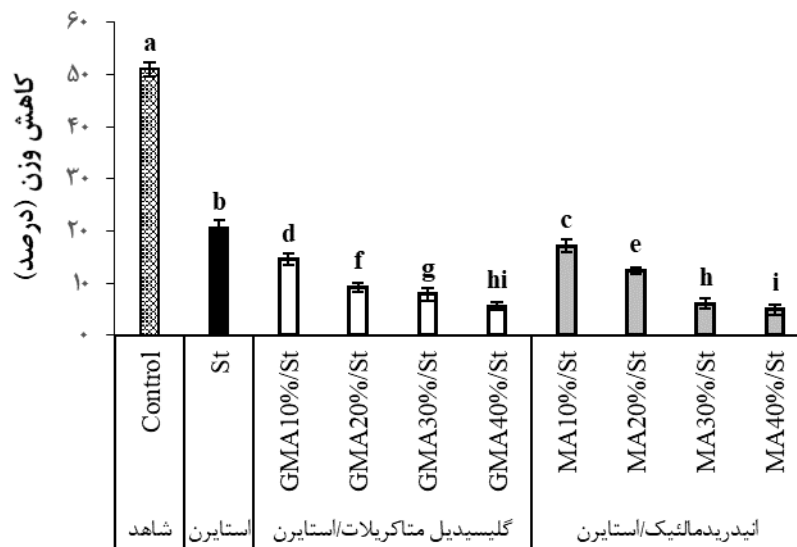
به عبارت دیگر گلیسیدیل متاکریلات با ایجاد اتصالات عرضی و درگیر کردن گروه‌های هیدروکسیل آزاد چوب باعث بهبود سختی چوب شد [۸].

مقاومت زیستی

بر اساس نتایج کاهش وزن پس از ۱۶ هفته مجاورت با قارچ پوسیدگی سفید، حضور مونومر استایرن افت وزن ناشی از تخریب قارچی را کاهش داد. در بین دو ترکیب اصلاح دیواره‌ای، اثر ترکیب گلیسیدیل متاکریلات تا غلظت ۲۰ درصد در تلفیق با مونومر بر بهبود مقاومت زیستی محسوس‌تر بود. کمترین کاهش وزن در سطح انیدریدمالئیک ۴۰٪/استایرن اندازه‌گیری شد که با غلظت یکسان در گلیسیدیل متاکریلات اختلاف آماری معنی‌داری نداشت (شکل ۳).

الیاف در چوب شاهد به خاطر داشتن دیواره نازک و خالی بودن حفره سلولی، در مقابل فشار موازی الیاف دچار کماتش می‌شوند، اما حضور پلیمر در حفره‌های سلولی با ایجاد استحکام در دیواره سلولی، موجب افزایش ثبات جانبی تحت فشار موازی الیاف می‌گردد [۳، ۸]. فقدان چسبندگی بین پلیمر و حفره در سطح حاوی مونومر نسبت به سطوح تلفیقی، از انتقال نیرو در ساختار چوب-پلیمر ممانعت می‌کند (شکل ۲-ج) [۳، ۸].

اصلاح با مونومر استایرن بهبود معنی‌داری در سختی ایجاد کرد (شکل ۲-د). سختی چوب با حضور اتصال-دهنده افزایش می‌یابد [۱۰]. سختی در نمونه‌های گلیسیدیل متاکریلات ۴۰ درصد/استایرن بیشترین افزایش را نشان داد که می‌توان این را به ساختار پلیمری سفت‌وسخت تشکیل‌شده در چوب، و پیوند اتری تشکیل‌شده بین گروه اپوکسی گلیسیدیل متاکریلات و گروه‌های هیدروکسیل چوب نسبت داد [۱۳].



شکل ۳- کاهش وزن نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده

دسترسی ریشه‌های قارچ و رطوبت، به کاهش وزن و تخریب قارچی بیشتر در نمونه‌های اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات در مقایسه با انیدریدمالئیک انجامید.

نتیجه‌گیری

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت که اعمال اصلاح دیواره‌ای به بهبود محسوس‌تر خواص چوب-پلیمر انجامید. گلیسیدیل متاکریلات با واکنش‌پذیری بیشتر در مقایسه با انیدریدمالئیک، به افزایش وزن بیشتر منتهی شد. ورود مونومر، موجب بهبود خصوصیات فیزیکی و مکانیکی گردید. استایرن به‌عنوان یک مانع فیزیکی جریان رطوبت را کند می‌کند ولیکن پس از مدتی میزان واکنش‌پذیری چوب-پلیمرها به اندازه چوب‌های اصلاح نشده می‌شود. تشکیل پیوند شیمیایی بین چوب اصلاح شده و پلیمر، باعث پر شدن فضای خالی و بهبود ثبات ابعاد می‌شود. اصلاح دیواره‌ای با تشکیل پیوند عرضی و انتقال یکنواخت‌تر تنش بهبود خواص مکانیکی را به همراه داشت. بهبود آشکار خواص مکانیکی نمونه‌های اصلاح شده را می‌توان به تشکیل پلیمرها با کارایی عالی و اثر خوب کمپلکس پلیمر حاصله با دیواره‌های سلولی نسبت داد. حضور مونومر استایرن بهبود مقاومت زیستی را به همراه داشت. اثر گلیسیدیل متاکریلات تا غلظت ۲۰ درصد در اغلب خواص محسوس‌تر از انیدریدمالئیک بود، ولی با افزایش غلظت و احتمالاً ظهور ترک‌هایی در دیواره سلولی، کارآمدی اصلاح انیدریدمالئیک بیشتر از گلیسیدیل-متاکریلات شد.

مونومر استایرن با گروه‌های هیدروکسیل پلیمر سلولز تعامل کمی داشته و تنها حفره‌های سلولی را پر می‌کند. پر شدن گذرگاه‌های فوق، موجب کند شدن حرکت مولکول‌های آب و کاهش نم‌پذیری چوب-پلیمر می‌شود، که به جلوگیری از رشد و گسترش قارچ‌ها می‌انجامد [۸]. به‌علاوه پلیمر به‌عنوان یک مانع فیزیکی سخت در چوب، حفرات سلولی (حفرات آوند، فیبر و سلول‌های پارانشیمی) را مسدود کرده و مانع حرکت میسیلیوم قارچ در حفرات و از آنجا به پونکتواسیون‌ها و نهایتاً به دیواره سلول‌ها می‌شود. بهبود مقاومت زیستی متعاقب اصلاح دیواره‌ای را می‌توان به (۱) جانشینی گروه‌های هیدروکسیل توسط ترکیبات اصلاحی و تغییر ترکیبات چوب به شکل غیرقابل‌شناسایی توسط آنزیم‌های قارچ [۱۴، ۲] کاهش قابلیت جذب رطوبت دیواره سلولی به کمتر از آستانه لازم برای فعالیت قارچی [۱۴، ۳] کاهش قابلیت دسترسی ریشه و آنزیم قارچ به دیواره‌های داخلی سلول به علت اثر حجیم‌کنندگی متعاقب اصلاح دیواره‌ای نسبت داد [۱۵، ۱۶]. در نمونه‌های اصلاح تلفیقی شده، نفوذ مواد اصلاح-کننده به حفره و دیواره سلولی و همچنین پر شدن منافذ ریز دیواره، باعث کاهش دسترسی میسیلیوم‌های قارچ به دیواره سلول چوبی شده و رشد قارچ را محدود می‌نماید. برهمکنش‌های بین پلیمر و چوب اصلاح-دیواره‌ای شده به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر به دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب می‌انجامد [۱۷]. تا غلظت ۲۰ درصد، اثر گلیسیدیل متاکریلات با واکنش‌پذیری بیشتر، محسوس‌تر از انیدریدمالئیک در کنترل تخریب قارچی بود. در غلظت‌های بالاتر و با افزایش حجیم‌شدگی دیواره، احتمالاً ترک‌هایی در دیواره ایجاد می‌گردد که با افزایش

منابع

- [1] Saiful Islam, MD., Hamdan, S., Hasan, M., Ahmed, A.S. and Rahman, M.R., 2012. Effect of coulling on the mechanical and biological properties of tropical wood polymer composites (WPC). *International Biodeteriorion & Biodegradation*, 72: 108-113.
- [2] Ghorbani, M., Nikkiah Shahmirzadi, A., and Amininasab, S.M., 2017. Physical and Morphological Properties of Combined Treated Wood Polymer Composites by Maleic Anhydride and Methyl Methacrylate. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37:443-450.
- [3] Ghorbani, M., Poorzahed, N., and Amininasab, S.M., 2020. Morphological, physical, and mechanical properties of silanized wood-polymer composite. *Journal of composite materials*, 54(11) 1403-1412.

- [4] Li, Y.F., Liu, Y.X., Wang, X.M., Wu, Q.L., Yu, H.P. and Li, J. 2010a. Wood-polymer Composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6):3207-3216.
- [5] Das, O., Sarmah, A.K. and Bhattacharyya, 2015. A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites. *Science of the Total Environment*. 512-513: 326-336.
- [6] Devi, R.R., Ali, I., and Maji, T.K., 2008. Chemical modification of rubber wood with styrene and glycidyl methacrylate. *Polymer Composites*, 10.1002/pc.20423.
- [7] Ghorbani, M., Asghari Aghmashadi, Z., Amininasab, S.M., Abedini, R., 2019a. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.47467.
- [8] Ghorbani, M., Asghari Aghmashadi, Z., Amininasab, S.M., Abedini, R., 2019b. Effect of different coupling agents on thermal, mechanical and biological behavior of vinyl acetate-wood polymer composite, *Holzforschung*, DOI:10.1515/hf-2018-0175.
- [9] Feist, W.C., Rowell, R.M., and Ellis, W.D., 1989. Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. *Wood and Fiber Science*, 23(1): 128-136.
- [10] Devi, R.R and Maji, T.K., 2007. Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood polymer composites. *Polymer Composites*, (28), 10. 1002/pc, 1-5.
- [11] Panov, D. and Terziev, N., 2009. Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63:456-46.
- [12] Yildiz, U.C., Yildiz, S.G. and Gezer, E.D., 2005. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in Turkey. *Bioresource Technology*, 96:1003-1011.
- [13] Jani, M., Rozman, D., and Rahim, S., 2007. Rubber wood-polymer Composites: The Effect of Chemical Impregnation on the Mechanical and Physical Properties. *Malaysian Polymer Journal*, 2(2): 1-11.
- [14] Li Y., Liu Z., Dong X., Fu Y. and Liu Y., 2013. Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in- situ polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84:401-406.
- [15] Rowell, R.M., Ibach, R.E., McSweeney, R.E. and Nilsson, T., 2009. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. *Wood Material Science & Engineering*, 1-2(4): 14-22.
- [16] Baysal, E., Yalinkilic, M.K., Altinok M., Sonmez A., Peker H., and Colak M., 2007. Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. *Construction and Building Materials*, 21(9): 1879-1885.
- [17] Mattos, B., Serrano, L., Gatto, D., Magalhaes, W.L.E., and Labidi, J., 2014. Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. *Thermochimica Acta*, 596: 70- 78

Comparing the effect of cell wall modification with glycidyl methacrylate and maleic anhydride on the physical, mechanical and biological properties of poplar wood-styrene polymer composite

Abstract

Wood modification with cell wall modifiers change the practical properties of wood. Likely, changing the modification conditions with chemicals by different reactivity has a more favorable effect on wood properties. This research was conducted to determine the effect of cell wall modification with glycidyl methacrylate (GMA) and maleic anhydride (MA) on the practical properties of wood polymer composite. Test samples were divided into ten groups; control, impregnated with styrene, and combined modification of cell wall (GMA and MA) at four concentrations of 10, 20, 30, and 40%/styrene. Cell wall modification, with the increase in weight and conversion rate, improved hydrophobicity and dimensional stability of specimens which for GMA was more than MA. With increasing of the GMA concentration from 30 to 40% and cell wall bulking, cracks probably formed in the cell wall that increased water uptake and dimensional changes. The presence of monomer along with modification, by reducing the polarity of wood, uniform distribution of monomer in wood, and improving the adhesion between polymer and wood, increased the mechanical properties of composites, which showed the highest improvement in GMA/styrene. Modification with MA and GMA prevented the fungi mycelium development through reducing hydroxyl groups, changing the hollocellulose structure, and the presence of polymer as a physical barrier. The effect of GMA combined with monomer created more improvement on biological resistance up to 20% concentration, and by increasing the concentration to 40%, it did not show a significant difference with MA. The mechanical properties improvement can be attributed to the formation of polymers with excellent performance and the effect of modification on the cell walls. In most properties, the effect of GMA up to 20% concentration was more than MA, but with increasing concentration and possibly the appearance of cracks in the cell wall, the efficiency of MA modification was higher than GMA.

Keywords: Wood-polymer, Glycidyl methacrylate, Maleic anhydride, Physical properties, Mechanical properties, Decay.

M. Ghorbani^{1*}
A. Nikkhah Shahmirzadi²

¹ Department of Wood and paper, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

² Ph.D. Student., Department of Wood and Paper Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

Corresponding author:
ghorbani_mary@yahoo.com

Received: 2020/12/03
Accepted: 2021/06/29