# 争

،*آنگاهتر گذرزی، ریخ یی گایی انگاهتر گذرزی، ریخ یی گایی مخط* مجله پژوهش های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد هفدهم، شماره سوم، ۱۳۸۹ www.gau.ac.ir/journals

# بررسی تغییرات شیمیایی و ساختار میکروسکوپی چوب راش طی فرآیند هوازدگی

# \*مليحه اخترى

ستادیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بجنورد تاریخ دریافت: ۸۸/۱۰/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۱۱

#### چکیدہ

در این مطالعه نمونههایی از چوب راش (Fagus orientals Lipsky) به ابعاد ٥×٥××١٥٠ میلی متر تهیه و در زمانهای مختلف (٥٠، ١٥٠ و ٣٠٠ ساعت) در دستگاه هوازدگی مصنوعی Atlas Xenon توار داده شد. سپس تغییرات شیمیایی و میکروسکویی ایجاد شده در سطح چوب، با استفاده از قرار داده شد. سپس تغییرات شیمیایی و میکروسکویی ایجاد شده در سطح چوب، با استفاده از میف سنجی FTIR و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که هوازدگی بر گروههای عاملی سطح چوب تأثیر گذاشت و به ساختار پلیمری آن صدماتی وارد کرد و باعث ایجاد تغییرات شیمیایی و فیزیکی در چوب گردید. بیشترین تغییرات در گروههای عاملی و ساختار آروماتیک لیگنین روی داد. با افزایش مدت زمان قرار گرفتن در معوض هوازدگی، شدت جذب کشش آست، کاهش یافت. در اثر تابش اشعه UV، گروههای کروموفری (رنگی) در لیگنین ایجاد شد. گستهای فتوشیمیایی پیوندهای C-2 مجاور با گروههای کروموفری (رنگی) در لیگنین ایجاد شد. گردستهای فتوشیمیایی پیوندهای C-3 مجاور با گروههای کروموفری (رنگی) در لیگنین ایجاد شد. گسستهای فتوشیمیایی پیوندهای C-2 مجاور با گروههای کروموفری (رنگی) در لیگنین ایجاد شد. و محلول شدن در آب ترکیبات شیمیایی گردید و آنها را قابل آب شویی نموزدگی باعث کوچک شدن دادند که ظهور تخریبهای سطحی متناسب با زمان قرار گرفتن در مرابط هوازدگی است و میزان تغییرات در نمونههایی که ٥٠ ساعت در معرض هوازدگی است و میزان

*واژههای کلیدی:* چوب راش، هوازدگی مصنوعی، میکروسکوپ الکترونی پویشی، طیفسنجی

\* مسئول مكاتبه: maliheh.akhtari@gmail.com

#### مقدمه

هنگامی که چوب در معرض عوامل طبیعی (مانند هوا، آب و نور) و آلودگی های ایجاد شده بهدست بشر (مانند گازهای سمی O<sub>3</sub>، O<sub>3</sub>، بارانهای اسیدی و...) قرار میگیرد، یک سری تغییرات پیچیده فیزیکی و شیمیایی در آن اتفاق میافتد که به آن فرآیند هوازدگی میگویند. این فرآیند مخرب اغلب باعث تغییر رنگ، تخریب فیزیکی شده و شکاف و ترکهایی در سطح چوب بهوجود میآورد. در کنار تغییرات فیزیکی، بعضی از مواد پلیمری تشکیل دهنده چوب تجزیه شده و ماهیت شیمیایی در لایههای سطحی تغییر میکند. وقتی چوب در هوای آزاد قرار میگیرد، تحت تأثیر تجزیه فتوشیمیایی قرار گرفته که این واکنش ها بهطور عمده در لیگنین صورت می گیرد. اشعه فرابنفش تغییرات رنگی را افزایش می دهد و چون لیگنین در چوب همانند یک چسب فیبرهای سلولزی را به هم متصل میکند، وقتی لیگنین تجزیه شود سطح چوب از نظر مقدار سلولز غنیتر شده و سلولز که حساسیت کمتری در برابر تخریب بر اثر یرتوهای فرابنفش دارد، به مرور زمان تضعیف شده و طی بارندگی از سطح چوب شسته می شود و لایه لیگنین جدیدی برای ادامه واکنش های تخریب ظاهر می گردد. امواج مرئی ممکن است در تخریب چوب طی هوازدگی شرکت داشته باشند و سبب ادامه پلیمریزاسیون لیگنین و اجزای دیواره سلولی و باعث شکستهای مکرر در ساختار میکرونی چوب شده و در نهایت باعث کاهش مقاومت چوب شوند (میلر و دربیشیر، ۱۹۸۱). اشعه UV نمی تواند تا عمق بیش تر از ۷۵ میکرومتر در چوب نفوذ کند و نور مرئی تا عمق ۲۰۰ میکرومتر از سطح چوب نفوذ میکند. نور مرئی با طول موج ۷۰۰–۳۰۰ نانومتر انرژی کافی برای شکستن پیوندهای شیمیایی ندارد زیرا انرژی آن کمتر از ۷۰ کیلوکالری بر مول است (ویلیامز و فيست، ١٩٨٤). هون (١٩٩٣)، هوازدگی چند گونه يهنبرگ با استفاده از اشعه UV با λ>٢٥٤ نانومتر و λ>۲۲۰ را مورد مطالعه قرار داده و با استفاده از اسیکتروسکویی الکترونی آنالیز شیمیایی (ESCA) نتیجه گرفت که اکسیداسیون سطح منجر به تشکیل کربوکسیل ها، کربونیل ها، کینون ها و افت لیگنین می شود. وانگ و لین (۱۹۹۱) گزارش کردند که عمق تخریب در ۹۰۰ میکرومتر محدود می گردد. میزان عمق تخریب بستگی به دانسیته چوب و توزیع طول موج اشعه UV و نور مرئی دارد. اشعه UV در چوب متراکم و در طول موجهای کوتاهتر کمتر نفوذ میکند. هون و فیست (۱۹۹۲)، گزارش کردند که تفاوتهایی در تشکیل پراکسید در دو دامنه اشعه UV (> ۳۰۰ یا > ۲۵٤ نانومتر) وجود دارد و با استفاده از طیفسنجی DRIFT و FTIR، تشکیل و واکنش هیدروپراکسیدها در سطوح چوب را مورد

<sup>1-</sup> Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

<sup>2-</sup> Diffuse reflectance infrared Fourier

<sup>3-</sup> Fourier Transform Infra-Red Spectrometer

تجزیه و تحلیل قرار دادند. آنها تشکیل هیدروپراکسیدها، کربونیلها و همچنین تخریب پیوندهای اتری سلولز را طی ۱۸۰ روز قرار گرفتن در معرض اشعه UV ردیابی کردند و به این نتیجه رسیدند که اختلاف در تشکیل هیدروپراکسیدها بستگی به گونه چوبی و یا سطوح مماسی و شعاعی دارد. این اختلافها به تفاوت در ترکیب چوب و غلظت لیگنین در گونههای مختلف و زوایای الیاف، نسبت داده شد. بارتا و همکاران (۱۹۹۸)، از نور UV لیزر با طول موج ۲۶۸ نانومتر برای تخریب هشت گونه چوبی استفاده کردند و نتیجه گرفتند که جذب کربونیل در ۱۳۱۰–۱۷۱۰ یک بر سانتیمتر افزایش یافته و جذبهای آروماتیکی در ۱۵۱۰ و ۱۲۷۲ یک بر سانتیمتر کاهش پیدا کرده است. تخریب مکانیکی جذبهای آروماتیکی در ۱۵۱۰ و ۱۲۷۶ یک بر سانتیمتر کاهش پیدا کرده است. تخریب مکانیکی است (جورج و همکاران، ۲۰۰٤). تخریب ایجاد شده در اثر هوازدگی کامل (نور و آب) نسبت به زمانیکه هر یک از پارامترها بهطور جداگانه در نظر گرفته شود سریعتر و گستردهتر است (راول و زمانیکه هر یک از پارامترها بهطور جداگانه در نظر گرفته شود سریعتر و میساید و فرآوردههای تخریب را شستشو میدهد. احتمالا آب همی سلولزها (به خصوص در سطح) را هیدرولیز میکند. زمانیکه تخریب را شستشو میدهد. احتمالا آب همی سلولزها (به خصوص در سطح) را هیدرولیز میکند. زمانیکه لیگنین تخریب میشود همی سلولزها در برابر هیدرولیز آسب پذیرتر میشوند (ویلیامز، ۲۰۰۵).

این پژوهش به بررسی میزان تغییرات ترکیبات شیمیایی و تغییرات ساختار میکروسکوپی چوب یک گونه مهم پهنبرگ داخلی (راش Fagus orientals Lipsky) طی هوازدگی میپردازد. به این منظور از هوازدگی مصنوعی استفاده شد زیرا قابل کنترل و تکرار است و ارتباط خوبی با هوازدگیطبیعی دارد. طیفسنجی FTIR یک روش سریع و آسان برای تعیین چگونگی ساختار شیمیایی چوب و تغییر آنها میباشد و از مزایای آن این است که با مقادیر بسیار کم ماده جواب میدهد، ماده اصلی از بین نمیرود (آزمون غیرمخرب) و سرعت عمل بالایی دارد. بررسی ساختار میکروسکوپی چوب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) انجام شده است.

### مواد و روش ها

چوب راش موردنیاز در این پژوهش از جنگل شنرود سیاهکل تهیه شد. پس از انجام برشهای اولیه، گردهبینهها بهمدت ۳ ماه نگهداری شدند تا رطوبت آنها به رطوبت تعادل محیط نزدیک گردد. سپس یک گرده بینه بهطور تصادفی انتخاب و بهوسیله اره نواری به چند قطعه تبدیل و در نهایت

<sup>1-</sup> Scanning Electron Microscopy

نمونههای موردنیاز به ابعاد ۵×۷۵×۱۵۰ میلیمتر (ابعاد موردنیاز دستگاه هوازدگی مصنوعی) تهیه گردید و برای هر تیمار ۵ تکرار در نظر گرفته شد.

**هوازدگی مصنوعی نمونههای آزمونی**: برای انجام فرآیند هوازدگی کامل (اشعه UV + آب) نمونهها در دستگاه هوازدگی مصنوعی اطلس زنون تست<sup>۱</sup> قرار داده شد. درجه حرارت بین ۵۰-٤۰ درجه سانتی گراد، رطوبت نسبی ۵۰ درصد بوده و نمونهها تحت تابش اشعه UV (۳۰۰ نانومتر) و اشعه مرئی (۷۵۰ نانومتر) قرار گرفتند. در هر ۱۰۲ دقیقه تابش اشعه حدود ۱۸ دقیقه بارش (اسپری آب) برای دورههای زمانی موردنظر (۵۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ ساعت) تعیین شد. عملکرد و طرز کار دستگاه با توجه به استاندارد D ۲۷-۵۲۳ می باشد. پس از هوازدگی، نمونهها برای مراحل طیف سنجی و میکروسکوپ الکترونی آماده شدند.

**طیفسنجی FTIR** با توجه به اینکه تأثیر هوازدگی بیشتر در سطح نمونهها میباشد برای طیفسنجی FTIR، سطح نمونههای خشک، تراشیده، آسیاب شده و از الک ٤٠mesh عبور داده شد. سپس قرصهای کوچکی از پودر چوب و KBr تهیه و نمونهها با استفاده از طیفسنج FTIR مدل بروکر وکترا<sup>۲</sup> در قدرت تفکیک طیفی ٤ یک بر سانتیمتر و scan min ۲۶ مورد بررسی قرار گرفتند.

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM): برای بررسی ساختار میکروسکوپی نمونهها، از میکروسکوپ الکترونی مدل لئو <sup>8</sup>٤٤ استفاده گردید. جهت آمادهسازی آنها، نمونههایی به ابعاد ۵×۱۰×۱۰ میلیمتر بهصورت برش شعاعی از نمونههای شاهد و هوازده تهیه، و سطح آنها بهوسیله لایه نازکی از طلا یوشش داده شد.

#### نتايج

**طیفسنجی FTIR:** در طیف FTIR چوب راش (شکل ۱)، یک جذب کششی O-H خیلی قوی و گسترده در ۳۵۰۰–۳۳۰۰ یک بر سانتیمتر و یک جذب دوتایی از ارتعاشات کششی C-H در ۲۹۲۲ یک بر سانتیمتر متمرکز شده است. محدوده ۱۷۲۰–۱۷۲۰ یک بر سانتیمتر کشش C=O غیرمزدوج و مرتبط با گروههای کربونیل، آلدهید و کتون موجود در لیگنین و همی سلولزها (زایلان) می باشد. جذب

- 1- Atlas Xenon test Beta LM
- 2- Bruker Vectra 22 FTIR
- 3- Leo 440 I



شکل ۱- طیفسنجی FTIR در ناحیه بین ٤٠٠٠-٥٠٠ (یک بر سانتی متر) در چوب راش.

طیفسنجی FTIR در چوب راش هوازده: از مقایسه طیف FTIR چوب راش هوازده طی ۵۰ ساعت (شکل ۲) با طیف FTIR نمونه شاهد (شکل ۱) میتوان به شدت جذب در پیوندهای ۱۵۱۰ یک بر سانتی متر و ۱٤٦٠ اشاره کرد که شدت آنها کاهش پیدا کرده است. همچنین یک کاهش مشابهی را میتوان در شدتهای جذب ۱۹۰۰ یک بر سانتی متر و ۱۹۳۰ مشاهده نمود. جذب در (شکل ۳) نشان می دهد که شدت جذب در ۱۹۶۷ افزایش یافته که مربوط به آب جذب شده در سلولز می باشد. همچنین شدت جذب در یوندهای ۱۹۶۷ افزایش یافته که مربوط به آب جذب شده در سلولز می باشد. همچنین شدت جذب در یوندهای ۱۹۵۷ یک بر سانتی متر (ارتعاشات ساختار آروماتیکی (شکل ۳) نشان می دهد که شدت جذب در یوندهای ۱۹۵۷ یک بر سانتی متر (ارتعاشات ساختار آروماتیکی می باشد. همچنین شدت جذب در پیوندهای ۱۹۰۷ یک بر سانتی متر (ارتعاشات ساختار آروماتیکی می باشد. همچنین شدت جذب در یوندهای ۱۹۰۷ یک بر سانتی متر (ارتعاشات ساختار آروماتیکی یا لیگنین) و ۱۹۵۸ یک بر سانتی متر (تغییر شکل H-C در لیگنین و کربوهیدراتها) و ۱۳۳۰ یک بر سانتی متر (ارتعاش O-IC در مشتقات سیرنجیل لیگنین) به شدت کاهش پیدا کرده و شدت جذب در یک بر سانتی متر (خمش H-C در سلولز و لیگنین) تا حدودی افزایش یافته و پیوندها در ۱۹۰۵ یک بر سانتی متر آروماتیکی در سانتی متر و جذب ۱۹۱۰ یک بر سانتی متر آروماتیکی ناپدید شدگی مجازی در پیوند ۱۹۵۷ یک بر سانتی متر و جدب ۱۹۰۱ یک بر سانتی متر آروماتیکی تاپدید شده که با کاهش شدت جذب ۱۹۰۰ یک بر سانتی متر و کاه ش در مقاومت نسبی جذب تغییرات قابل توجهی مشاهده نشده است.



شکل ۲- طیفسنجی FTIR در ناحیه بین ٤٠٠٠-٥٠٠ (یک بر سانتیمتر) در چوب راش هوازده طی ٥٠ ساعت.

118





تقریباً گرد و قرینه است و لبهها و کنارههای آنها سالم و بدون عیب میباشد.

مجله پژوهش های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۱۷)، شماره (۳) ۱۳۸۹



پس از ۵۰ ساعت هوازدگی تغییرات میکروسکوپی بسیار ناچیز بوده است. شکل ٦ نمای سطحی چوب راش هوازده طی ۱۵۰ ساعت را نشان میدهد همانطور که مشاهده میگردد نسبت به سطح نمونه شاهد، تغییرات فیزیکی و ترکهای ریزی در سطح به وجود آمده است.



شکلهای ۷، ۸ و ۹ ریزنگار سطح چوب راش هوازده شده طی ۳۰۰ ساعت را نشان میدهد. مقدار تغییرات فیزیکی در کل سطح چوب افزایش یافته و عمق ترکهای ایجاد شده در طول فیبر افزایش پیدا کرد (شکلهای ۷ و ۸) و به دنبال آن در دیواره منافذ نیز ترکهایی ایجاد شده است. بهطوریکه منجر به پاره شدن تیغه منفذدار در آوندهای کوچکتر شده است (شکل ۹).

مليحه اخترى



شکل ۹– تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش، طی ۳۰۰ ساعت هوازدگی.

### نتيجه گيرى

گسستهای فتوشیمیایی پیوند C-C مجاور با گروههای کربونیل در اثر هوازدگی باعث کوچک شدن و محلول در آب شدن ترکیبات شیمیایی شده و آنها را قابل آبشویی کرده است. در بسیاری از طیفهای FTIR مشاهده شد که نویزها در اطراف ناحیه ۱۹۰۰ یک بر سانتیمتر افزایش یافت که احتمالاً بهعلت وجود آب اضافی درون سلولی در نمونههای قرار گرفته در طیفسنج میباشد. با افزایش مدت زمان قرارگرفتن در معرض هوازدگی، شدت جذب کششی O=C در حدود ۱۷۴۰–۱۷۳۰ افزایش و جذب در ۱۹۱٤ یک بر سانتیمتر که مربوط به گروههای آروماتیکی است، کاهش یافت. ساختار حفرات آوندی نمونه شاهد (هوازده نشده) تقریباً دارای دهانهای دایرهای و قرینه و لبههای آنها سالم و بدون عیب بوده اما در مقایسه با نمونههای هوازده شده طی ۲۰۰ ساعت، ترکهایی در دیواره آنها اسلم و برون مقاومت آن دانست. ظهور تخریبهای معوازده شده طی ۳۰۰ ساعت، ترکهایی در دیواره آنها ایجاد شده مقاومت آن دانست. ظهور تخریبهای معلحی متناسب با زمان قرار گرفتن در شرایط هوازدگی میباشد. با افزایش مدت زمان هوازدگی (بهخصوص در نمونههایی که ۲۰۰ ساعت، ترکهایی شد. استه کاه راش و یونکتواسیونها و منافذ در هم آمیخته شده و شکافهای بزرگ در چوب تشکیل شد. تخریب ایجاد شده در اثر هوازدگی کامل (نور و آب) نسبت به زمانی که در یوب تشکیل شد. تخریب ایجاد شده در اثر هوازدگی کامل (نور و آب) نسبت به زمانی که هر یک از پارامترها به طور جداگانه در نظر گرفته در اثر هوازدگی کامل (نور و آب) نسبت به زمانی که هر یک از پارامترها به طور جداگانه در نظر گرفته شود، سریعتر و گستردهتر است (راول و همکاران، ۱۹۹۳).

#### منابع

- 1.Barta, E., Tolvaj, L. and Papp, G. 1998. Wood degradation caused by UV-laser of 248 nm wavelength. Holz als Roh-und Werkstoff, 56: 5: 318.
- 2.George, B., Suttee, E.D., Andre, M. and Deglise, X. 2004. Photo- degradation and Photo-stabisation of wood. Polymer Degradation and Stability, 88: 2. 268-274.
- 3.Hon, D.N.S. and Feist, W.C. 1992. Hydroperoxidation in Photo irradiated wood surfaces. Wood and Fiber Science, 23: 4. 448-455.
- 4.Hon, D.N.S. 1993. Degradative effects of ultraviolet light and acid rain on wood surface quality. Wood and Fiber Sci. 26: 2. 185-191.
- 5.Miller, E.R. and Derbyshire, H. 1981. The Photodegradation of wood during solar irradiation. Holz als Roh-werkst, 39: 8. 341-350.
- 6.Rowell, R.M., Lichtenberg, R.S. and Larsson, P. 1993, Stability of acetylated wood to environmental changes. Wood and Fiber Sci. 25: 4. 359-364.
- 7.Wang, S.Y. and Lin, S.J. 1991. The effect of outdoor environmental exposure on the main components of wood. Mokuzai Gakkaishi, 37: 10. 954-963.

- 8. Williams, R.S. and Feist, W.C. 1984. Application of ESCA to evaluate wood and cellulose surfaces modified by aqueous chromium trioxide treatment. Colloids and Surfaces, 9: 3. 253-271.
- 9.Williams, R.S. 2005. Weathering of Wood, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, edited by Roger M. Rowell, USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, Pp: 402-451.





J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 17(3), 2010 www.gau.ac.ir/journals

# Investigation of Microscopic Structure and Chemical Changes in Beech Wood During Weathering Process

#### \*M. Akhtari

Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Technology, Islamic Azad University, Bojnourd Branch Received: Jan., 3, 2010; Accepted: Aug., 2, 2010

#### Abstract

In this study Beech wood (Fagus orientalis Lipsky) samples with dimentions of 150×75×5 mm were prepared and subjected to a variety of artificial weathering conditions in an Atlas Xenon Test Beta LM Weatherometer to UV radiation (300 nm) and visible light (750 nm) and water spray in different times (50, 150 and 300 h). Then wood surface was analyzed for chemical and structural changes using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. Results showed that weathering process affected the functional groups on the wood surface. Full weathering (light and water) damaged the surface polymer structure and caused chemical and physical changes in wood. The greatest changes occurred in the functional groups and aromatic structure of lignin. With increasing of weathering time, the absorption intensity of c=o loonds increased at 1730-1740 cm<sup>-1</sup> and aromatic skeletal vibration in intensity 1514 cm<sup>-1</sup> decreased. By the effect of UV radiation, choromophoric groups were produced in lignin. Photochemical cleavage of C-C bonds adjacent to carbonyl groups made the chemical compounds smaller and water-soluble. The SEM results showed that the surface of wood exposed to weathering undergoes distinct physical changes and the surface degradation appears to be directly proportional to the time of exposure to the weathering conditions. However, trace changes were observed in samples weathered for 50h.

*Keywords:* Beech wood, Artificial weathering, Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>\*</sup> Corresponding Author; Email: maliheh.akhtari@gmail.com