



دانشگاه گورکانی و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و سوم، شماره سوم، ۱۳۹۵
<http://jwfst.gau.ac.ir>

تعیین شرایط بهینه تیمار چوب صنوبر با مالئیک‌انیدرید و ویژگی‌های فیزیکی فرآورده

آزاده نیکخواه شه میرزادی^۱، *مریم قربانی^۲ و سید مجتبی امینی نسب^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، آدانشیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری،
^۲ استادیار گروه شیمی دانشکده علوم، دانشگاه کردستان
تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۲۰

چکیده

سابقه و هدف: تیمار چوب با مواد شیمیایی به‌ویژه مالئیک‌انیدرید می‌تواند با کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل و متورم کردن دیواره سلولی، به کاهش جذب رطوبت و تغییرات ابعاد چوب منتهی شود. شواهد اندکی در خصوص چگونگی اثر شرایط مختلف بر واکنش تیمار چوب با انیدریدها ارائه شده است. این احتمال وجود دارد که افزایش دما یا زمان واکنش تیمار، با بهبود جانشینی گروه‌های هیدروکسیل دیواره‌های سلولی چوب، اثر مطلوب‌تری بر خواص فیزیکی چوب داشته‌باشد. این تحقیق با هدف تعیین شرایط بهینه دمایی و زمانی تیمار با مالئیک‌انیدرید و اثر آن بر خواص فیزیکی چوب صنوبر انجام شد.

مواد و روش‌ها: نمونه‌های آزمونی بر اساس استاندارد ASTM-D4446-05 تهیه گردیدند. آماده‌سازی محلول مالئیک‌انیدرید با غلظت ۲۰ درصد وزنی / حجمی در استون به‌عنوان حلال انجام شد. نمونه‌ها با مالئیک‌انیدرید، به روش خلاء- فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع و جهت تعیین سطح بهینه دما و زمان در واکنش با مالئیک‌انیدرید، تحت دو سطح دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۵۰ و در دو زمان ۴ و ۸ ساعت تیمار شدند. در خاتمه، نمونه‌ها توزین، افزایش وزن ناشی از واکنش با مالئیک‌انیدرید و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل تعیین شد. به‌منظور تعیین سطح بهینه تیمار، نمونه‌ها

*مسئول مکاتبه: ghorbani_mary@yahoo.com

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

در چهار دوره متوالی غوطه‌وری - خشک کردن قرار گرفتند. در هر سیکل، تغییرات وزن و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری خواص فیزیکی در هر مرحله از آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن محاسبه گردید. برای ارزیابی ساختار شیمیایی و مطالعه ریخت‌شناسی نمونه‌های شاهد و تیمار شده نیز به ترتیب از آزمون طیف‌سنجی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده شد.

یافته‌ها: تصاویر میکروسکوپ الکترونی با واکشیده شدن دیواره سلولی در تیمار با مالئیک‌انیدرید، انجام واکنش را تأیید نمودند. تغییرات افزایش وزن، جانشینی گروه‌های هیدروکسیل، جذب آب و ثبات ابعاد طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن اندازه‌گیری شد. براساس نتایج، اثر زمان واکنش بر صفات اندازه‌گیری شده معنی‌دار نبود. در خاتمه آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن، دمای بالاتر واکنش با تشکیل ساختار پایدارتر در برابر هیدرولیز، به حفظ افزایش وزن ناشی از تیمار منتهی گردید. در چهارمین دوره غوطه‌وری، بالاترین جانشینی گروه‌های هیدروکسیل، آب‌گریزی و کارایی ضدواکسیدگی نمونه‌های تیمار شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید. جذب آب نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطح دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۶۱/۷۶ درصد در مقایسه با سطح شاهد کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج ریخت‌شناسی، در چوب تیمار شده علی‌رغم افزایش وزن و بهبود اثر ضدواکسیدگی، به علت ورود مولکول‌های مالئیک‌انیدرید به دیواره سلولی، ساختار متخلخل چوب حفظ گردید. اعمال تیمار، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های تیمار شده گردید. افزایش زمان واکنش تیمار از ۴ به ۸ ساعت، تفاوت معنی‌داری در صفات اندازه‌گیری شده ایجاد نکرد و این امر در طیف FTIR نیز تأیید گردید، ولیکن افزایش دما با اثر بر روش اتصال به بسپارهای تشکیل‌دهنده دیواره سلولی چوب، بهبود معنی‌داری در واکنش تیمار به همراه داشت. در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت که افزایش دما در واکنش تیمار با مالئیک‌انیدرید، با تشکیل ساختار پایدارتر در برابر هیدرولیز، به تثبیت کارآمد منتهی خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح شیمیایی، جانشینی گروه‌های هیدروکسیل، صنوبر، مالئیک‌انیدرید

مقدمه

چوب علی‌رغم امتیازاتی مانند، قابلیت تجدیدپذیری طبیعی، ساختمان متخلخل منحصر به فرد، تنوع وسیع از نظر بافت، رنگ و چگالی، از معایبی مانند تخریب تحت تأثیر قارچ‌ها، حشرات، رطوبت و پرتوهای فرابنفش نیز برخوردار است، که در این بین، تغییرات ابعاد ناشی از جذب و دفع رطوبت از مهم‌ترین معایب می‌باشد (۳). محققین زیادی تلاش کردند تا با روش‌های مختلف تیمار، جذب رطوبت و تغییرات ابعاد چوب را کاهش دهند (۲ و ۴ و ۱۱ و ۱۲). مؤثرترین آن‌ها تیمار چوب با مواد شیمیایی به‌ویژه مالئیک‌انیدرید و استیک‌انیدرید است که می‌تواند دیواره سلولی را متورم و با چوب واکنش شیمیایی دهد (۱۰).

اصلاح شیمیایی با انیدریدها می‌تواند با کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل، آب‌گریزی و ثبات ابعاد چوب را بهبود بخشد (۵ و ۸). مالئیک‌انیدرید به‌عنوان یک ترکیب غیراشباع کربوکسیلی، حاوی یک پیوند دوگانه (C=C) و دو گروه کربوکسیلات (-COO-)، می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلول چوب واکنش دهد که به ایجاد یک گروه استر پیوندزده روی دیواره سلول چوب و کربوکسیل جدید می‌انجامد (۹). لی و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی نتایج آنالیز طیف زیرقرمز اظهار داشتند که مالئیک‌انیدرید از طریق واکنش با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی، باعث بهبود ثبات ابعاد و مقاومت به پوسیدگی شد (۹). بر اساس تحقیق ماتسودا و همکاران (۱۹۹۸)، اصلاح چوب با مالئیک‌انیدرید در افزایش وزن^۱ ۲۵ درصد، اثر ضدواکسیدگی ۵۰ درصد را نشان داد (۱۱). ایواموتو و همکاران (۲۰۰۵)، در اصلاح چوب با مالئیک‌انیدرید حتی در افزایش وزن پائین، ثبات ابعاد مطلوبی گزارش کردند (۷). ایواموتو و ایتو (۲۰۰۵) در بررسی ویژگی‌های چوب تیمار شده با مالئیک‌انیدرید، حتی بدون حجیم‌کنندگی قابل‌توجه، بهبود ثبات ابعاد و مقاومت در برابر قارچ را مشاهده کردند (۶). در پژوهش چوسان و همکاران (۲۰۰۱)، با جانشینی گروه‌های هیدروکسیل در اصلاح با انیدریداستیک، مالئیک‌انیدرید و فتالیک‌انیدرید، بخش غیرقابل دسترس چوب برای آب به‌ترتیب ۴۳، ۳۲ و ۲۶ درصد افزایش یافت (۲). بودریلان و همکاران (۲۰۰۸) نیز بهبود ثبات گرمایی چوب تیمار شده با مالئیک‌انیدرید را گزارش کردند (۱).

1- Weight percent gain

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

در تحقیقات گذشته، اثر مثبت تیمار با مالئیک‌انیدرید بر ویژگی‌های چوب محرز گردیده است. چوسان و همکاران (۲۰۰۱) کاهش گروه هیدروکسیل و متعاقباً رطوبت تعادل چوب (۲)، لی و همکاران (۲۰۱۰) بهبود ثبات ابعاد و دوام طبیعی (۹)، ناگاونی و همکاران (۲۰۰۵) بهبود مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی قهوه‌ای (۱۳) و پاپادوپولوس (۲۰۰۵) کاهش آب‌دوستی به دلیل حجیم‌شدگی ناشی از اصلاح (۱۴) را گزارش نمودند، ولیکن، شواهد اندکی در خصوص چگونگی اثر شرایط مختلف بر واکنش تیمار چوب با انیدریدها ارائه شده است. این احتمال وجود دارد که افزایش دما یا زمان واکنش تیمار، با بهبود جانمایی گروه‌های هیدروکسیل دیواره‌های سلولی چوب، اثر مطلوب‌تری بر خواص فیزیکی چوب داشته باشد. در پژوهش حاضر، به‌منظور دستیابی به تیمار کارآمد، شرایط مختلف دما و زمان واکنش مالئیک‌انیدرید با چوب صنوبر، و اثر آن بر ویژگی‌های فیزیکی فرآورده حاصل ارزیابی گردید.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی: برای تعیین خواص فیزیکی، الوارهای حاصل از برون‌چوب گونه صنوبر (*Populus deltoides*)، از جنگل داراب‌کلا واقع در شهرستان ساری تهیه شدند و بر اساس استاندارد ASTM-D4446-05، به ابعاد ۲×۲×۲ سانتی‌متر مکعب تبدیل گردیدند. سطوح تحقیق با عوامل متغیر دما و زمان اصلاح، شامل شاهد و تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در دو بازه زمانی ۴ و ۸ ساعت، هر کدام در دو سطح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بودند که در مجموع ۵ سطح تیمار را شامل شد. نمونه‌های تهیه‌شده تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شدند. وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم و ابعاد توسط کولیس با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند.

اصلاح شیمیایی نمونه‌های چوبی: به‌منظور اصلاح شیمیایی از مالئیک‌انیدرید با جرم مولکولی ۹۸/۰۶ گرم بر مول، ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. پس از آماده‌سازی محلول مالئیک‌انیدرید با غلظت ۲۰ درصد وزنی/حجمی در استون به‌عنوان حلال، فرآیند اشباع به روش خلاء-فشار به‌وسیله سیلندر آزمایشگاهی انجام شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلاء ۰/۷ بار قرار گرفتند. در ادامه پس از افزودن محلول، به مدت یک ساعت فشار ۱۰ بار اعمال گردید. جهت انجام واکنش، نمونه‌ها از سیلندر خارج و پس از پیچاندن در فویل آلومینیومی، به مدت ۴ و ۸ ساعت، هر کدام در دو سطح دمایی ۱۲۰ و

۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس، نمونه‌ها از آون خارج و بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در خاتمه، نمونه‌ها توزین، و افزایش وزن ناشی از واکنش با مالئیک‌انیدرید و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل (۱۰)، بر اساس روابط زیر تعیین شد:

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

WPG: افزایش وزن (درصد)، w_2 : وزن خشک بعد از اشباع (g) و w_1 : وزن خشک قبل از اشباع (g)

برای شکل ۲A:

$$\text{OH groups substituted} = \left[\frac{(W_m - W_u)}{W_u} / MW \right] \times 1000 \quad \text{رابطه ۲}$$

OH groups substituted: جانشینی گروه‌های هیدروکسیل (mol/g)، W_m : وزن خشک نهایی (g)، W_u : وزن خشک اولیه (g) و MW : جرم مولکولی مالئیک‌انیدرید (g/mol) (۱۰)
برای شکل ۲B:

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

OH groups substituted: جانشینی گروه‌های هیدروکسیل (mol/g)، W_m : وزن خشک نهایی (g)، W_u : وزن خشک اولیه (g) و MW : جرم مولکولی مالئیک‌انیدرید (g/mol) (۱۰)

پس از محاسبه وزن و حجم خشک، به منظور تعیین سطح بهینه تیمار، نمونه‌ها در چهار دوره متوالی غوطه‌وری - خشک کردن (۲۴ ساعت در آب - ۲۴ ساعت در آون تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند (۶). در هر سیکل، تغییرات وزن و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری خواص فیزیکی نمونه‌ها: تغییرات جذب آب و اثر ضدواکسیدگی (رابطه ۴) نمونه‌ها، در هر مرحله از آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن محاسبه گردید.

$$ASE = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

ASE: کارایی ضدواکسیدگی در اثر تیمار (درصد)، S_1 : واکسیدگی حجمی چوب تیمار شده (%)، S_2 : واکسیدگی حجمی چوب تیمار نشده (درصد)

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه^۱ (FTIR): در آزمون طیف‌سنجی برای ارزیابی ساختار شیمیایی نمونه‌های شاهد و تیمار شده، از آرد با اندازه ذرات ۱۰۰ مش استفاده شد (۱۰). قبل از تهیه طیف، آرد نمونه‌ها درون آون تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس قرص‌های کوچکی از آرد خشک چوب و برمید پتاسیم تهیه گردید. در نهایت قرص‌های تهیه شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی Bruker ساخت کشور آلمان مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در عدد موجی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. این آزمون بر روی دو سری از هر سطح آزمون انجام شد: سری اول، شامل نمونه‌های تیمار شده اولیه و سری دوم، شامل نمونه‌های تیمار شده‌ای بود که در معرض آزمون غوطه‌وری - خشک کردن قرار گرفته بودند.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویش^۲ (SEM): به منظور تحلیل بهتر نتایج به دست آمده و مطالعه ریخت‌شناسی ساختار چوب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه گردید. نمونه‌ها با طلا پوشش داده شدند و تصویر آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی TESCAN- MIRA3 ساخت کشور چک تهیه گردید.

آنالیز آماری: اثر عوامل متغیر بر تیمار چوب با مالئیک‌انیدرید و خواص فیزیکی فرآورده با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتایج و بحث

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر متقابل دما و زمان واکنش، و همچنین اثر مستقل زمان واکنش بر صفات اندازه‌گیری شده معنی‌دار نبود. لذا در جدول ۱، صرفاً اثر مستقل دمای واکنش در ۴ دوره غوطه‌وری - خشک کردن گزارش گردید. از آنجایی که در نتایج جذب آب، سطح شاهد نیز با سطوح تیمار شده مقایسه گردید، در این صفت مقایسه بین سطوح مذکور مشاهده می‌گردد.

1- Fourier transform infrared

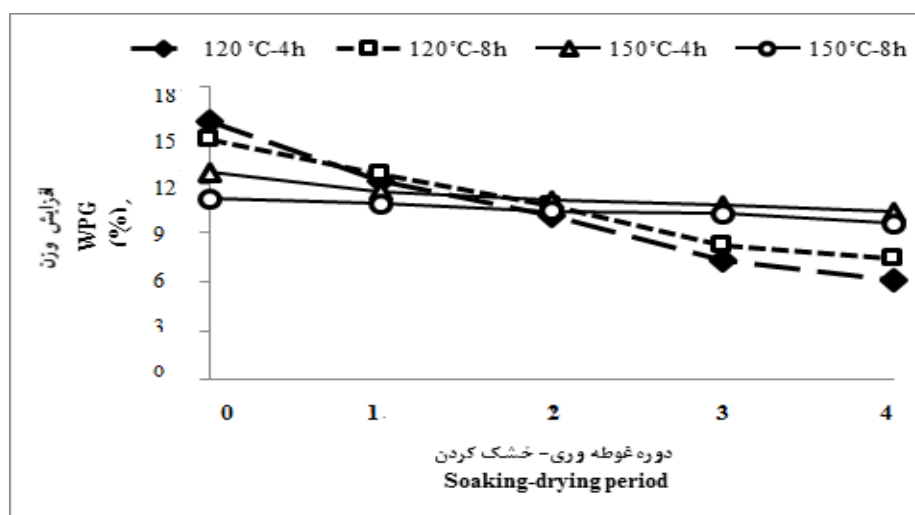
2- Scanning electron microscopy

جدول ۱- انحراف معیار و گروه‌بندی میانگین صفات اندازه‌گیری شده در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن.
Table 1. Standard deviation and grouping means of measured properties in cyclic soaking-drying test.

| دوره چهارم | دوره سوم | | | | دوره دوم | | | | دوره اول | | | | دوره | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|---------------------------------|
| | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | | 120°C |
| 150°C | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | شاهد | دما |
| (0.29) e | (0.66) f | (0.28) dc | (0.70) e | (0.19) de | (0.24) e | (0.24) e | (0.24) ed | (0.36) bc | (1.06) b | (1.17) a | (0.36) bc | (1.06) b | (1.17) a | افزایش وزن (درصد) |
| (0.09) c | (0.01) d | (0.27) bc | (0.04) d | (0.08) bc | (0.16) c | (0.15) bc | (0.16) bc | (0.16) bc | (0.21) b | (0.03) a | (0.16) bc | (0.21) b | (0.03) a | جانشینی گروه هیدروکسیل (mol/gr) |
| (6.20) a | (11.04) b | (5.45) a | (10.24) b | (7.86) a | (5.60) b | (4.22) a | (3.74) b | (4.22) a | (3.74) b | - | (3.74) b | (3.74) b | - | اثر ضدواکسیدگی (درصد) |
| دوره چهارم | دوره سوم | | | | دوره دوم | | | | دوره اول | | | | دوره | |
| 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | 150°C | 120°C | ابتدایی |
| (2.79) f | (4.55) e | (3.49) c | (1.09) f | (4.76) e | (1.20) c | (1.27) f | (4.42) e | (1.42) b | (2.45) e | (2.93) d | (1.66) a | (1.66) a | - | جذب آب (درصد) |

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

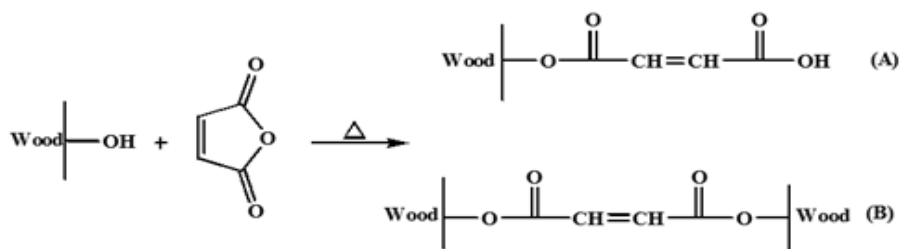
تغییرات افزایش وزن: تغییرات افزایش وزن سطوح تیمار با مالئیک‌انیدرید در آزمون دوره‌ای غوطه‌وری- خشک‌کردن در شکل ۱ نشان داده شده است. براساس نتایج، اثر مستقل زمان معنی‌دار نبود. میانگین افزایش وزن نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطوح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب از ۱۵/۲۳ و ۱۱/۹۱ درصد به ۶/۷۲ و ۹/۹۴ درصد در آخرین دوره غوطه‌وری کاهش یافت. در واقع با افزایش دما به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، حتی پس از چهارمین سیکل غوطه‌وری- خشک‌کردن، ۸۳/۴۶ درصد از افزایش وزن حفظ گردید، در حالی که در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۴۴/۱۲ درصد از افزایش وزن ناشی از اصلاح باقی ماند.



شکل ۱- اثر سطوح مختلف تیمار بر افزایش وزن طی آزمون دوره‌ای غوطه‌وری- خشک کردن.

Figure 1. Effect of different treatment levels on WPG during periodic soaking-drying test.

مالئیک‌انیدرید می‌تواند از طریق یک واکنش جانشینی هسته‌دوستی با گروه هیدروکسیل دیواره سلول چوب واکنش دهد و یک گروه استری متصل به دیواره‌های سلولی چوب و گروه کربوکسیل جدید ایجاد نماید (شکل ۲A). اگر واکنش در دمای بالاتر ادامه یابد تعدادی از گروه کربوکسیل با گروه هیدروکسیل دیواره‌های سلولی چوب از طریق یک مکانیسم جانشینی هسته‌دوستی واکنش می‌دهند (شکل ۲B). این واکنش باعث کاهش‌نم‌پذیری چوب در اثر کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیلی می‌شود.

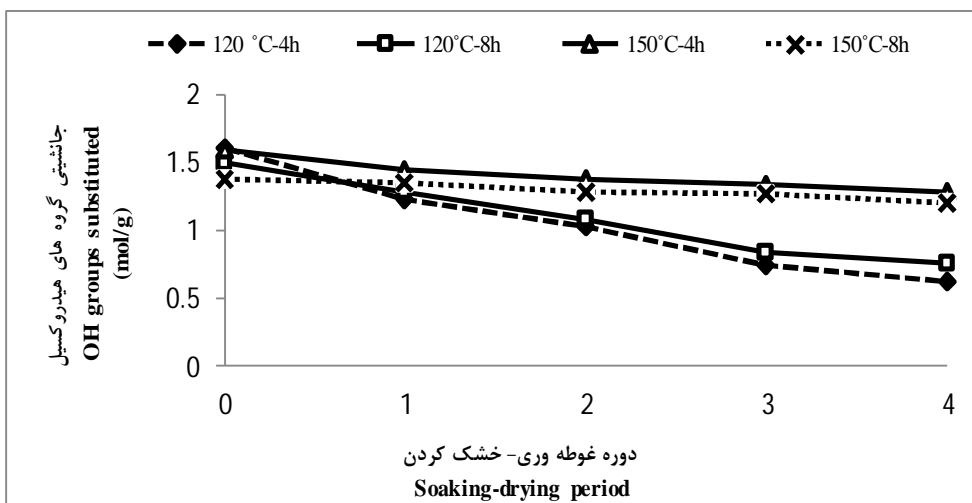


شکل ۲- طرح واکنش مالئیک‌انیدرید با چوب (۱۰).

Fig 2. Scheme of maleic anhydride reaction.

با توجه به نتایج، افزایش وزن اولیه نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در دمای بالاتر بهبود نمی‌یابد، در صورتی که روش اتصال به بسپارهای تشکیل دهنده دیواره سلولی چوب وابستگی شدیدی با دما دارد (۷). نتایج افزایش وزن در پایان آزمون دوره‌ای غوطه‌وری- خشک کردن موید این مطلب است. می‌توان اظهار داشت که متعاقب واکنش اصلاحی با مالئیک‌انیدرید هر دو ساختار **A** و **B** تشکیل می‌گردد، ولیکن در سطح دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار **A**، و در سطح دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار **B** با نسبت بالاتر تشکیل خواهد شد. تشکیل ساختار **A** نسبت به **B** که به واسطه فرآیند آبیگری و خروج مولکول آب از وزن اولیه کمتری برخوردار است، با افزایش وزن اولیه بالاتر همراه است. در پایان چهار مرحله غوطه‌وری- خشک کردن، افزایش وزن باقی‌مانده در سطح دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با سطح دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر بود. در ساختار **A** با شکسته شدن تنها یک پیوند استری، مالئیک‌انیدرید آزاد شده، با آب شسته و از چوب خارج گردد، ولیکن، برای خروج مالئیک‌انیدرید پیوند داده شده در ساختار **B**، باید دو پیوند استری شکسته شود. این امر به تمایل کمتر ساختار **B** به هیدرولیز و خروج مالئیک‌انیدرید، و تنزل کمتر افزایش وزن طی فرآیند غوطه‌وری- خشک کردن می‌انجامد. ایواموتو و ایتو (۲۰۰۵) اظهار داشتند که تیمار مالئیک‌انیدرید تحت دمای بالا، با اثر ضدواکسیدگی اولیه زیاد که طی غوطه‌وری در آب حفظ گردید، به صورت کارآمدتری تثبیت شد (۶).

جانشینی گروه‌های هیدروکسیل: تجزیه واریانس نتایج سطوح مختلف تیمار نشان داد که اثر مستقل دما بر جانشینی گروه‌های هیدروکسیل در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود. جانشینی گروه‌های هیدروکسیل نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطوح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب ۱/۵۵ و ۱/۴۹ درصد و در آخرین دوره غوطه‌وری ۰/۶۹ و ۱/۲۴ درصد اندازه‌گیری شد (شکل ۳).



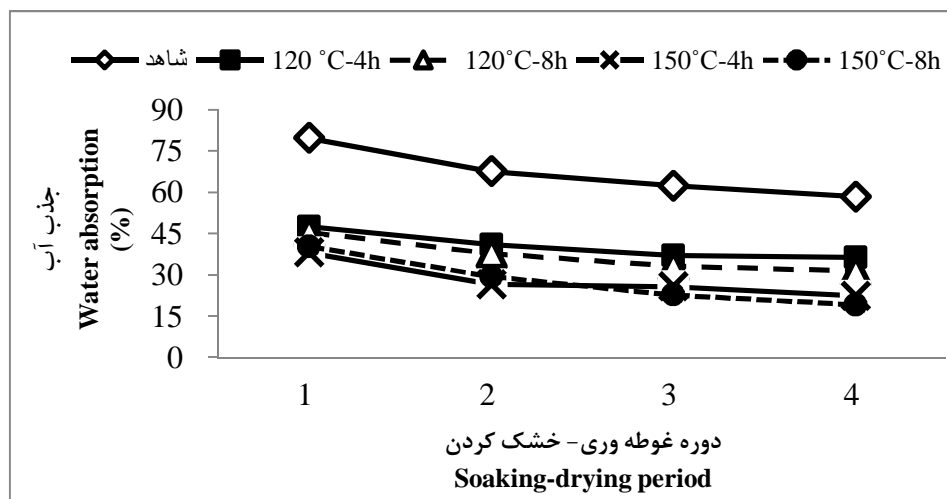
شکل ۳- اثر سطوح مختلف تیمار بر جانشینی گروه‌های هیدروکسیل طی آزمون دروای غوطه‌وری- خشک کردن.
Figure 3. Effect of different treatment levels on OH groups substituted during periodic soaking-drying test.

با افزایش دمای واکنش اصلاح چوب با مالئیک‌انیدرید و تشکیل نسبت بیشتر از ساختار ۲B در مقایسه با ساختار ۲A، جانشینی گروه‌های هیدروکسیل بیشتر و کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیلی محسوس‌تر گردید. پایادوپولوس (۲۰۰۵) اظهار داشت که با افزایش شدت تیمار با مالئیک‌انیدرید، نسبت مکان‌های غیرقابل دسترس برای جذب آب بهبود می‌یابد (۱۴). بودیرلائو و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که در واکنش مالئیک‌انیدرید با چوب، شدت جذب گروه‌های هیدروکسیل در عدد موجی 3456cm^{-1} کاهش یافت. این نتیجه نشان‌دهنده برقراری واکنش شیمیایی بین گروه‌های هیدروکسیل چوب و مالئیک‌انیدرید می‌باشد (۱).

جذب آب: بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر مستقل دما در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود. در آخرین دوره غوطه‌وری- خشک کردن، جذب آب نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطوح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۴۱/۹۵ و ۶۴/۵۱ درصد در مقایسه با سطح شاهد کاهش یافت. بین سطوح زمانی اختلاف معنی‌داری مشاهده نگردید (شکل ۴).

فرض بر این است که اصلاح شیمیایی چوب و افزایش جانشینی گروه‌های هیدروکسیل در دسترس توسط گروه‌های انیدریدی، موجب افزایش بخش غیرقابل دسترس چوب می‌گردد (۲). واکنش در

سطح دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، به تشکیل ساختار ۲A با آبدوستی بالاتر منتهی می‌شود که به راحتی هیدرولیز و خارج می‌شوند. با افزایش دما، واکنش اصلاح به تشکیل ساختار ۲B با قدرت جذب آب کمتر و هیدرولیز سخت‌تر منتهی می‌شود، که این امر جذب آب کمتر در سطح دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد را توجیه می‌نماید. چوسان و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کردند که در اصلاح شیمیایی با مالئیک‌انیدرید، به دلیل جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل پلیمرها با گروه‌های استری و حجیم‌شدگی دیواره سلولی، آب‌گریزی و متعاقباً ثبات ابعاد بهبود یافت (۲).



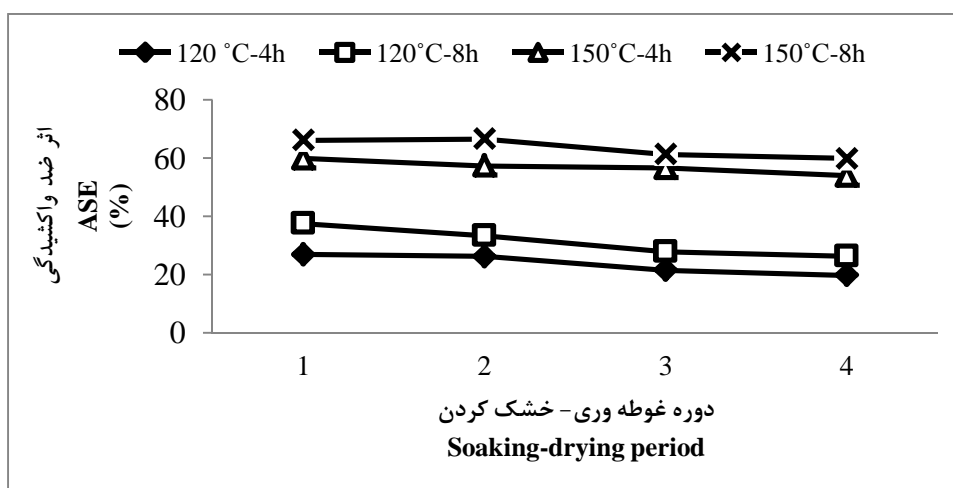
شکل ۴- اثر سطوح مختلف تیمار بر جذب آب طی دوره غوطه‌وری - خشک کردن.

Figure 4. Effect of different treatment levels on water absorption during periodic soaking-drying test.

اثر ضدواکسیدگی: نتایج ضدواکسیدگی نشان داد که اثر مستقل دما در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود. میانگین اثر ضدواکسیدگی نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در دوره اول غوطه‌وری در سطوح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب، ۳۲/۳۲ و ۶۳/۱۲ درصد و در آخرین دوره غوطه‌وری، در سطوح دمایی ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب، ۲۳/۱۷ و ۵۷/۰۷ درصد گزارش گردید (شکل ۵). در واقع، اثر ضدواکسیدگی نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطح دمایی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و خاتمه زمان غوطه‌وری، ۵۹/۴۰ درصد در مقایسه با نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطح دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. بر اساس نتایج، اثر مستقل زمان اختلاف آماری معنی‌داری نشان نداد.



شکل ۵- اثر سطوح مختلف تیمار بر اثر ضد واکشیدگی طی دوره غوطه‌وری - خشک کردن.

Figure 5. Effect of different treatment levels on anti-swelling efficiency during periodic soaking-drying test.

لی و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که مالئیک‌انیدرید می‌تواند با کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیلی، موجب کاهش نهم‌پذیری چوب شود (۹). در ساختار ۲B نسبت به ساختار ۲A گروه‌های هیدروکسیل بیشتری جانشین شده و این مسأله از قطبیت ساختار چوب می‌کاهد. همچنین، چوب تیمار شده به علت قابلیت نفوذ مالئیک‌انیدرید در دیواره و ایجاد پیش‌واکشیدگی، افزایش حجم کمتری در آب نشان می‌دهد. به‌طور کلی، مالئیک‌انیدرید با ایجاد تورم در دیواره سلولی چوب و جانشینی گروه‌های هیدروکسیلی موجب کاهش نهم‌پذیری چوب می‌شود. ایواموتو و ایتو (۲۰۰۵) نیز دریافتند که طی تیمار با مالئیک‌انیدرید، کاهش آبدوستی و تشکیل اتصالات عرضی در دیواره سلولی، ثبات ابعاد افزایش می‌یابد (۶).

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز: شکل ۶. الف و ب نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز سطح شاهد و اصلاح شده با مالئیک‌انیدرید در سطوح ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های ۴ و ۸ ساعت،

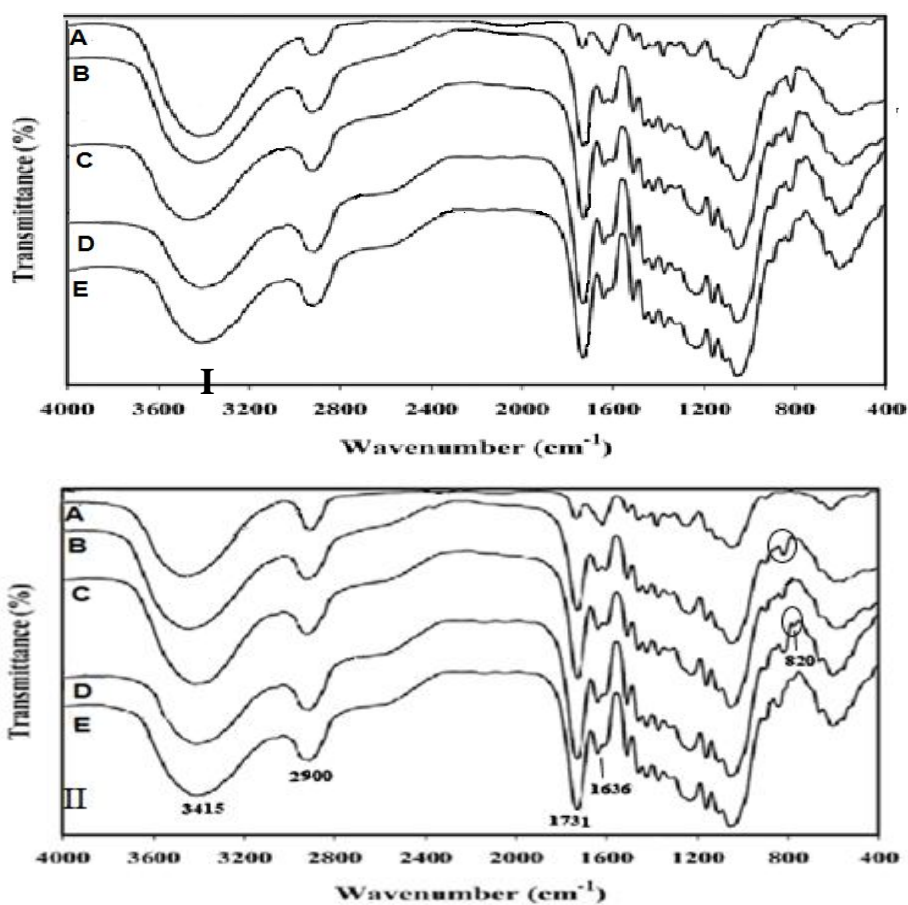
به ترتیب قبل و پس از آزمون دوره‌ای غوطه‌وری- خشک‌کردن را نشان می‌دهد. پیک نمایان شده در عدد موج 3415 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل ساختار چوب می‌باشد که شدت آن در نمونه‌های تیمارشده با مالئیک‌انیدرید، به‌علت کاهش گروه‌های هیدروکسیل چوب کمتر است. پیک ناحیه 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند (C-H) ساختار چوب است که در تمام سطوح مشاهده می‌شود. پیک در ناحیه 1731 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل استری است. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که واکنش مالئیک‌انیدرید به‌دلیل گروه‌های کربونیل استری پیوند داده با دیواره‌های سلول چوب، بالاترین شدت پیک را در سطح مالئیک‌انیدرید در دمای 150 درجه سانتی‌گراد نشان داد. پیک‌های ناحیه 1636 cm^{-1} و 820 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه کربن (C=C) در ساختار چوب است که در سطوح حاوی مالئیک‌انیدرید در واکنش با گروه هیدروکسیل چوب افزایش یافت (۱۰). پاداپولوس (۲۰۰۵) اظهار داشت که بر اساس نتایج طیف‌سنجی، افزایش شدت جذب ناحیه 1730 cm^{-1} که نشان‌دهنده تشکیل پیوند استری است، واکنش انیدریدها با چوب را تأیید می‌کند (۱۴). ایواموتو و همکاران (۲۰۰۵) نیز با این آزمون، جذب کربونیل مالئیک‌انیدرید و استری شدن گروه‌های هیدروکسیل اجزای چوب را تأیید نمود (۷).

بر اساس نتایج، بین دو سطح زمانی ۴ و ۸ ساعت، تفاوتی در طیف FTIR مشاهده نشده است، ولیکن افزایش دما بهبود معنی‌داری در واکنش اصلاح به‌همراه داشت. سطح دمایی 150 درجه سانتی‌گراد نسبت به سطح دمایی 120 درجه سانتی‌گراد دو تفاوت عمده دارد: (۱) شدت جذب گروه هیدروکسیل در سطح دمایی 150 درجه سانتی‌گراد نسبت به سطح دمایی 120 درجه سانتی‌گراد کمتر است زیرا در سطح دمایی 150 درجه سانتی‌گراد گروه‌های هیدروکسیل بیشتری از چوب در واکنش با انیدرید درگیر می‌شوند. (۲) در دمای 150 بیشتر ساختار B تشکیل می‌شود و در این ساختار، بند دوگانه مالئیک‌انیدرید واکنش داده از دو سمت به‌صورت متقارن بوده و انتظار داریم در مقایسه با ساختار A که در دمای 120 تشکیل می‌شود، از شدت جذب کمتری برخوردار باشد. شدت جذب بند دوگانه کربن-کربن در عدد موج 820 cm^{-1} در سطح دمایی 150 درجه سانتی‌گراد نسبت به سطح دمایی 120 درجه سانتی‌گراد کمتر است. از آنجایی که شدت جذب یک پیوند به قطبیت آن بستگی دارد، هر چه پیوندی متقارن‌تر باشد و یا به عبارتی قطبیت کمتری داشته باشد، شدت جذب کمتری خواهد داشت (۱۵). همان‌طور که در شکل نشان داده شده است در دمای 150 درجه سانتی‌گراد، با تشکیل ساختار B، بند دوگانه مالئیک‌انیدرید واکنش داده از دو سمت به‌صورت متقارن قرار دارد که

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

در مقایسه با ساختار A که در دمای ۱۲۰ تشکیل می‌شود، از شدت جذب کمتری در عدد موج cm^{-1} ۸۲۰ برخوردار می‌باشد (شکل ۶I).

نتایج نشان داد که طی فرآیند غوطه‌وری - خشک کردن با گذشت زمان، شدت پیک مربوط به گروه کربونیل کاهش می‌یابد که این مسئله با نتایج افت وزنی مطابقت دارد و همچنین شدت بند دوگانه هم کم می‌شود (شکل ۶II).

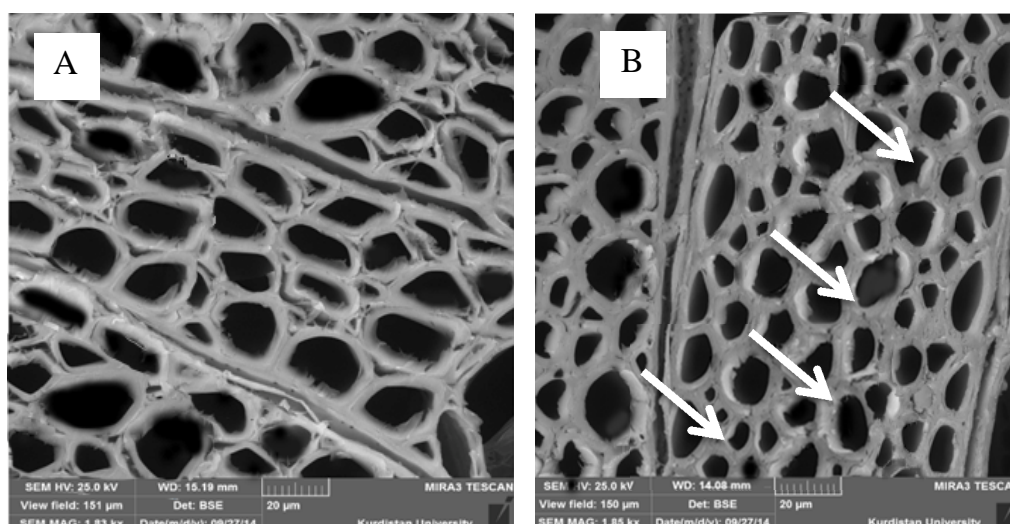


شکل ۶- سطح شاهد (A)، تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در سطوح ۴- 120°C (B)، ۸- 120°C (C)، ۴- 150°C (D)، ۸- 150°C (E)

(الف و ب: به ترتیب قبل و پس از آزمون دوره‌ای غوطه‌وری - خشک کردن)

Figure 6. Control (A), treated with maleic anhydride in levels; 120°C -4h (B), 120°C -8h (C), 150°C -4h (D), 150°C -8h (E).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار چوب: نتایج آزمون‌های فیزیکی نشان داد که اثر زمان بر واکنش اصلاح معنی‌دار نبود و دمای بالاتر به اصلاح کارآمدتر منتهی شد. بر این اساس، سطح دمایی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴ ساعت به‌عنوان سطح بهینه اصلاح تعیین گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های شاهد و تیمار شده در شکل ۷ نشان داده شده‌است. شکل ۷A سطح متخلخل تشکیل شده از حفرات و فضاها بین سلولی در چوب شاهد را نشان می‌دهد. براساس شکل ۷B، مولکول‌های مالئیک‌انیدرید با ورود به ترکیب دیواره سلولی، موجب واکنش‌دهی و حجیم‌شدگی آن شدند و این امر منتهی به حفظ ساختار متخلخل در چوب تیمار شده با مالئیک‌انیدرید گردید. لی و همکاران (۲۰۱۰) نیز گزارش کردند که بخش عمده گروه‌های مالئیک‌انیدرید وارد ساختار دیواره سلولی چوب شدند و بنابراین ساختار چوب تیمار شده همچنان متخلخل باقی‌ماند (۹).



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM): سطح شاهد (A)، سطح تیمار شده با مالئیک‌انیدرید ۴h-
۱۵۰°C (B)

Figure 7. Scanning Electron Microscope pictures: Control (A), treated level with maleic anhydride 150°C-4h.

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی ریخت‌شناسی نشان داد که در چوب تیمار شده علی‌رغم افزایش وزن و بهبود اثر ضدواکنش‌دهی، به‌علت ورود بخش اعظم مولکول‌های مالئیک‌انیدرید به دیواره سلولی، ساختار متخلخل

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

چوب حفظ گردید. اعمال تیمار، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های تیمار شده گردید. افزایش زمان واکنش تیمار از ۴ به ۸ ساعت، تفاوت معنی‌داری در صفات اندازه‌گیری شده ایجاد نکرد و این امر در طیف FTIR نیز تأیید گردید، ولیکن افزایش دما بهبود معنی‌داری در واکنش تیمار به همراه داشت. در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان اظهار داشت که افزایش دما در واکنش تیمار با مالئیک انیدرید، با تشکیل ساختار پایدارتر در برابر هیدرولیز، به تثبیت کارآمد منتهی خواهد شد.

منابع

1. Bodirlau, R., Teaca, C.A., and Spiridon, T. 2008. Chemical modification of Beech wood: Effect on thermal stability. *Bioresources*. 3: 3.789-800.
2. Chauhan, S.S., Aggarwal, P., Karmarkar, K., and Pandey, K.K. 2001. Moisture adsorption behaviour of esterified rubber wood (*Hevea brasiliensis*). *Holz als Roh- und Werkstoff*. 59: 250-253.
3. Doost Hosseini, K., Ghorbani Kokandeh, M., Mohammad ali Beyk, S., and Karimi, A.N. 2012. Investigation on the effect of acetylation and the type of resin on the fire resistance of one and three layered poplar particleboard. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*. 18: 4.31-45. (In Persian)
4. Ghorbani Kookandeh, M., Taghiyari, H.R., and Siahposht, H. 2014. Effects of heat treatment and impregnation with zinc-oxide nanoparticles on physical, mechanical, and biological properties of beech wood. *Wood Science and Technology*. 45: 727-736.
5. Hill, C.A.S., and Papadopoulos, A.N. 2002. The pyridine catalysed acylation of sapwood and phenolic model compounds with carboxylic acid anhydrides. Determination of activation energies and entropy of activation. *Holzforchung* 56: 150-156.
6. Iwamoto, Y., and Itoh, T. 2005. Vapor phase reaction of wood maleic anhydride (I): Dimensional Stability and durability of treated wood. *Journal Wood Science*. 51: 595-600.
7. Iwamoto, Y., Itoh, T., and Minato, K. 2005. Vapor phase reaction of wood maleic anhydride (II): mechanism of dimensional stabilization. *Journal Wood Science*. 51: 601-606.
8. Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y., and Liu, Y. 2011. Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in-suit polymerization of monomers. *International Biodeterioration and Biodegradation*: 1-6.
9. Li, Y., Liu, Y., Xiang, X.M., and Xiang, F.H. 2010. Improvement of durability of wood by maleic anhydride. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 41.

10. Li, Y., Dong, X., Liu, Y., Li, J., and Wang, F. 2011. Improvement of decay resistance of wood via combination treatment on wood cell wall: Swell-bonding with maleic anhydride and graft copolymerization with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 65: 1087-1094
11. Matsuda, H., Ueda, M., and Mori, H. 1988. Preparation and crosslinking of oligoesterified woods based on maleic anhydride and allyl glycidyl ether. *Wood science and thecnology*. 22: 21-32.
12. MoradiMalek, B., Ghorbani Kookande, M., Taghiyari, H.R., and Mirshokraie, S.A. 2013. Effects of silver nanoparticles and fungal degradation on density and chemical composition of heat-treated poplar wood (*Populous Euroamerica*). *European Journal of Wood and Wood Products, Holzals Roh- und Werkstoff*. 71: 4. 491-495.
13. Nagaveni, H.C., Vijayalakshmi, G., and Chauhan, S.S. 2005. Decay resistance of esterified and oligo- esterified rubberwood (*Hevea Brasiliensis*). *Journal of Tropical Forest Science*. 17: 4. 588-595.
14. Papadopoulos, A.N. 2005. Moisture adsorption isotherms of two esterified Greek hardwoods. *Holzals Roh- und Werkstoff*. 63: 123-128.
15. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., and Vyvyan, J.A. 2008. Introduction to spectroscopy. Brooks Cole, USA, 745p.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (3), 2016

<http://jwfst.gau.ac.ir>

Determination the optimal conditions of poplar wood treatment with maleic anhydride and physical characteristics of the product

A. Nikkhah Shahmirzadi¹, *M. Ghorbani² and S.M. Amininasab³

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

²Associate Prof., Dept., of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources,
Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran,

³Assistance Prof., Dept., of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Kurdistan

Received: 05/13/2015 ; Accepted: 10/12/2015

Abstract

Background and objectives: Wood treatment with chemicals, especially maleic anhydride, with reducing the number of hydroxyl groups and swelling the cell wall, can be the result of reducing the moisture absorption and dimensional changes. Little evidence is presented about the effect of different conditions on wood treatment reaction with anhydrides. It is likely that the increase in a reaction temperature or time of treatment, with improvement in the hydroxyl groups substitution of the wood cell wall, has a favorable effect on the physical properties of wood. This research was conducted to determine the optimum conditions of temperature and time of treatment with Maleic anhydride and physical properties of treated poplar wood.

Materials and methods: Test specimens were prepared according to ASTM-D4446-05 standard. Preparations maleic anhydride solution was done with a concentration of 20% w / v in acetone as a solvent. Specimens were impregnated with maleic anhydride using vacuum-pressure method with experimental cylinder. For determination of optimum level of temperature and time, treated specimens were heated in an oven for two period time of 4 and 8h and two temperature levels of 120 and 150°C Then, treated specimens were subjected to soaking-drying test. Finally, samples weighing and weight gain due to reaction with maleic anhydride and hydroxyl groups substitution was determined. In order to determine the optimal level of treatment, the samples were tested in four consecutive soaking-drying cycles. In each cycle, weight change and hydroxyl groups substitution were measured. At each stage of soaking- drying cycle, physical properties were

*Corresponding author: ghorbani_mary@yahoo.com

measured. Also, to evaluate the chemical structure and morphology of control and treated samples, the spectroscopy test and electron microscopy images were used.

Results: SEM images with cell wall swelling in treatment with maleic anhydride confirmed the reaction. Changes in weight gain, substitution of hydroxyl groups, water absorption and dimensional stability subjected to soaking-drying test were determined. Based on the results, the effect of reaction time on the measured properties was not significant. After Soaking-drying cycles, the higher reaction temperature with formation a more stable structure against hydrolysis, resulted to retain the weight gain of the treatment. In the fourth period of immersion, the highest substitution of hydroxyl groups, hydrophobicity and anti-swelling efficiency of treated specimens was observed at 150°C. Water absorption of specimens treated with maleic anhydride at 150°C decreased 61.76% compared with the control.

Conclusion: Based on morphology, in treated wood, despite the increase in weight and improved anti-swelling effect, due to the entrance of maleic anhydride molecules into the cell wall, porous structure was maintained. Treatment improves hydrophobicity and dimensional stability of the treated samples. Increase reaction time treatment from 4 to 8 hours, did not cause significant differences in the measured properties, and this was confirmed in the FTIR spectrum, but a rise in temperature by effect on the connection method to polymer constituent of the wood cell wall, resulted in significant improvements in treatment reaction. In a general, conclusion can be stated that the increase in temperature of the treatment reaction with maleic anhydride, with forming more stable structure against hydrolysis, will lead to efficient stabilization.

Keywords: Chemical modification, OH groups substitution, Poplar, Maleic anhydride