



دانشگاه گوارش و فناوری چوب

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و هفتم، شماره دوم، ۱۳۹۹

۱۱۵-۱۳۰

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

DOI: 10.22069/jwfst.2020.17682.1852

خواص آب‌گریزی چوب عامل‌دار شده با انیدرید فتالیک در مقایسه با انیدرید استیک

آوا خدابخش‌ی کولایی^۱، *اصغر طارمیان^۲، داوود افهامی سیسی^۳ و علی عبدالخانی^۴

^۱ کارشناس ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران،

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران،

^۳ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۰۵

چکیده

سابقه و هدف: ویژگی‌های آب‌دوستی چوب یکی از عوامل محدودکننده برای کاربرد چوب در برخی مصارف به‌ویژه در فضای باز است. برای حفاظت چوب در مقابل جذب رطوبت از روش‌های پوشش‌دهی، اشباع با مواد شیمیایی آب‌گریز مختلف و یا روش‌های اصلاحی می‌توان استفاده کرد. در این پژوهش، تأثیر اصلاح شیمیایی چوب با استفاده از جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های عاملی حلقوی (گروه فتالات) و زنجیر خطی کوتاه (گروه استیل) بر خواص آب‌گریزی آن بررسی شد.

مواد و روش‌ها: از قسمت برون‌چوب دو گونه صنوبر دلتوئیدس (*Populus deltoids*) و نوئل (*Picea abies*)، نمونه‌هایی با قطر ۴۸ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر تهیه شد. قبل از عملیات اصلاح، نمونه‌ها با استفاده از حلال ترکیبی استون و اتانول (۱:۲ حجم/حجم) به مدت ۸ ساعت عصاره‌گیری شدند. فرایند اشباع با محلول انیدرید استیک و انیدرید فتالیک به روش خلاء و فشار در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۲۴ ساعت انجام شد. بعد از فرایند اصلاح، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت با استن و سپس به مدت ۴۸ ساعت با آب مقطر آبشویی شدند. پس از عملیات آبشویی، نمونه‌ها در آن در دمای $20 \pm 1.03^\circ\text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت خشک و توزین شدند. مقدار افزایش وزن (WPG)، ویژگی‌های فیزیکی چوب‌های اصلاح‌شده شامل رطوبت تعادل کاهش یافته (EMC_R)، کارایی ضد رطوبت (MEE) و ترشوندگی با آزمون دینامیک زاویه تماس قطره آب به روش Sessile Drop اندازه‌گیری شد و با استفاده از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز تجهیز شده با بازتابش کلی کاهش یافته (ATR-FTIR) تغییرات شیمیایی ایجادشده بررسی شد.

یافته‌ها: بر اساس مطالعات ATR-FTIR، پیک مشاهده‌شده در عدد موجی $1746-1732\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) تشکیل اتصالات استری در نمونه‌های اصلاح‌شده با هر دو نوع انیدرید را تأیید می‌کند. نتایج نشان داد که اصلاح هر دو گونه چوبی با انیدرید استیک در مقایسه با انیدرید فتالیک در مدت زمان مشابه واکنش منجر به WPG و کارایی ضد رطوبت بیش‌تر می‌شود و الگوی تغییرات آن‌ها با مدت زمان واکنش متأثر از گونه بود. دستیابی به WPG کم‌تر در فرایند اصلاح با فتالات می‌تواند ناشی از بزرگ‌تر بودن گروه عاملی فتالات در مقایسه با گروه عاملی استیل و بالطبع غیرقطبی‌تر بودن آن و نیز هیدرولیز پیوند استر حاصل از واکنش انیدرید فتالیک با گروه هیدروکسیل چوب در اثر آبشویی باشد. با این وجود، در

* مسئول مکاتبه: tarmian@ut.ac.ir

WPG تقریباً برابر، تفاوتی بین کارایی ضد رطوبت چوب‌های اصلاح‌شده با دو نوع انیدرید مشاهده نشد. در فرایند استیلاسیون، چوب نوئل در مقایسه با چوب صنوبر بهتر اصلاح شد ولی در فرایند اصلاح با فتالات، تفاوتی بین دو گونه چوبی مشاهده نشد. نتایج آزمون ترشوندگی نشان داد که مقدار زاویه تماس در چوب نوئل پس از اصلاح با هر دو نوع انیدرید، افزایش یافت. درحالی‌که در چوب صنوبر، فقط نمونه اصلاح‌شده با انیدریدفتالیک با WPG زیاد، زاویه تماس بیش‌تری در مقایسه با نمونه شاهد داشت. نتایج هم‌چنین نشان داد که در مقایسه با فرایند استیلاسیون، مقدار WPG چوب اصلاح‌شده با انیدریدفتالیک کم‌تر تحت تأثیر مدت زمان واکنش بود. این مسأله می‌تواند ناشی از واکنش‌پذیری کم‌تر گروه فتالیک با چوب در مقایسه با گروه استیل باشد.

نتیجه‌گیری: تفاوتی بین کارایی ضد رطوبت چوب اصلاح‌شده با انیدرید زنجیر خطی کوتاه (انیدریداستیک) در مقایسه با انیدرید حلقوی (انیدریدفتالیک) در WPG مشابه وجود نداشت که بیانگر عدم تأثیرگذاری نوع انیدرید بر این ویژگی فیزیکی چوب است. هم‌چنین، مقدار ترشوندگی سطح این نوع چوب‌های اصلاح‌شده علاوه بر مقدار جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند تابعی از عوامل دیگر مانند کیفیت و نفوذپذیری سطح باشد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح چوب، انیدریداستیک، انیدریدفتالیک، خواص آبگریزی

مقدمه

جذب رطوبت توسط چوب و به دنبال آن وقوع تغییرات ابعادی، یکی از عوامل مهم محدودکننده کاربرد چوب در فضای باز است. برای غلبه بر این نقطه ضعف می‌توان از روش‌های پوشش‌دهی، اشباع چوب با مواد شیمیایی آب‌گریز و یا روش‌های مختلف اصلاح استفاده کرد. طبق تعریف ارائه شده توسط هیل (۲۰۰۶) اصلاح چوب را می‌توان بهبود ویژگی‌های چوب با استفاده از روش‌های شیمیایی، فیزیکی و یا بیولوژیکی دانست (۵). اصلاح چوب به دو روش فعال^۱ (مانند روش‌های اصلاح شیمیایی، حرارتی و آنزیمی) از طریق تغییر در ساختار شیمیایی چوب و انفعالی^۲ (اصلاح با روش اشباع و آغشتگی برای مثال با مونومر و سپس پلیمریزاسیون آن و حجیم کردن دیوار سلولی و یا پر کردن منافذ دیوار سلولی و حفرات سلولی) بدون تغییر ساختار شیمیایی آن صورت می‌گیرد. اغلب روش‌های اصلاح فعال به‌طور معمول مستلزم واکنش شیمیایی بین عامل

اصلاح‌کننده و گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای چوب است.

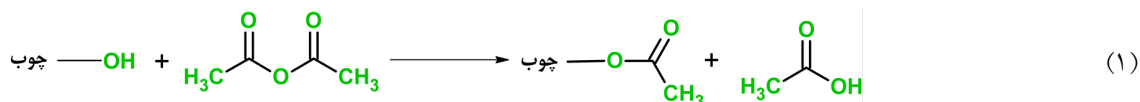
اصلاح شیمیایی چوب از طریق جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای دیواره سلولی با عامل اصلاح‌کننده می‌تواند موجب افزایش مقاومت چوب در برابر آب، پوسیدگی و هوازدگی شود (۵). در این نوع روش‌های اصلاح، میزان اصلاح شیمیایی چوب به مقدار دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب، فشار، دما و مدت زمان اصلاح و نوع کاتالیزور بستگی دارد (۵). میزان واکنش توسط عوامل واکنش‌کننده چوب مانند پیریدین به‌واسطه افزایش دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب ارتقا پیدا می‌کند. پیریدین علاوه بر این که یک حلال واکنش‌کننده می‌باشد، یک کاتالیزور برای واکنش استری‌کردن نیز می‌باشد.

در بین روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی چوب، استیلاسیون سابقه طولانی‌تری داشته و طبق نظر راول این روش اولین بار در سال ۱۹۲۸ ابداع شده است. براین اساس، واکنش انیدریداستیک با گروه‌های

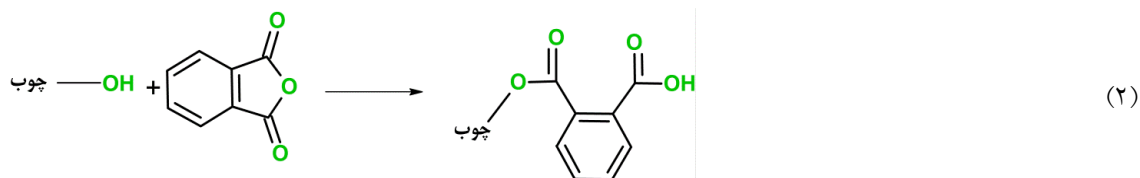
1- Active

2- Passive

اسید استیک به عنوان یک ماده جانبی به وجود می آید (۲ و ۹).



انیدرید فتالیک ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$) است که طی آن انیدرید فتالیک با گروه های هیدروکسیل بسیارهای چوب واکنش می دهد. انیدرید فتالیک یک انیدرید حلقوی آروماتیک است و برای واکنش با چوب به علت جامد بودن آن نیاز به حلال و اکشیده کننده مانند استن است. در اثر این واکنش محصول جانبی تولید نمی شود و فقط گروه های هیدروکسیل لیگنوسولوزی چوب با گروه های کربوکسیلیک انیدرید فتالیک با پیوند کووالانسی بر اساس رابطه ۲ اصلاح می شوند (۵).



بی شکل سلولز و همی سلولزها تحت عنوان پدیده استخوانی شدن^۱ نیز در این مسأله دخیل هستند (۱۳-۱۴). چانگ و چانگ (۲۰۰۲) دریافتند که در میزان گروه های هیدروکسیل مشابه جایگزین شده، چوب هگزانویل دار شده در مقایسه با چوب استیل دار شده از کارایی ضد رطوبت بهتری برخوردار است و علاوه بر میزان جایگزینی گروه های هیدروکسیل، حجم و اندازه مولکول های گروه عاملی نیز در کارایی ضد رطوبت چوب اصلاح شده مؤثر است (۴). نتایج پژوهش های پاپادوپولوس و همکاران (۲۰۰۳) بر روی اثر اندازه مولکولی مواد اصلاح کننده با انواع

هیدروکسیل بسیارهای دیواره سلول انجام گرفته و در اثر این واکنش، یک اتصال استری بین بسیارهای چوب و انیدرید استیک شکل می گیرد و در پایان،

عواملی مانند نمونه چوبی (ابعاد نمونه، رطوبت چوب، گونه چوبی و ...)، بستر واکنش (عوامل و اکشیده کننده مانند پیریدین)، متغیرهای واکنش (مدت زمان و دما) در واکنش انیدرید استیک با چوب اثرگذار می باشند (۲، ۳، ۵، ۷ و ۱۰). نتایج پژوهش های متعدد بیانگر آن است که اصلاح به روش استیلاسیون موجب کاهش جذب رطوبت و ترشوندگی چوب و بهبود پایداری ابعاد و مقاومت به پوسیدگی آن می شود (۶، ۸، ۱۳ و ۱۵). یکی دیگر از روش های اصلاح شیمیایی چوب با استفاده از

در هر دو روش اصلاح شیمیایی چوب، به علت جایگزینی گروه های هیدروکسیل با گروه های عاملی استیل و فتالات و کاهش میزان گروه های هیدروکسیل چوب از میزان آبدوستی آن کاسته می شود (۱۱، ۱۲ و ۱۵). با این وجود، برخی پژوهش های اخیر بیانگر آن است که ویژگی های آبدوستی چوب تنها توسط گروه های هیدروکسیل آن کنترل نمی شود و عوامل دیگری مانند حجم شدگی دیواره سلولی و یا پر شدن نانومافذ دیواره سلولی، جمع شدگی غیرقابل بازگشت میکروفیبریل های سلولزی و سفتی غیرقابل بازگشت ماده زمینه همی سلولز طی خشک شدن چوب و همچنین تشکیل اتصالات هیدروژنی در ناحیه

1- Hornification

پارس شیمی تهیه شد. به منظور اشباع نمونه‌ها با انیدرید استیک، ابتدا خلاء اولیه ۰/۶ بار به مدت ۳۰ دقیقه اعمال شد. سپس انیدرید استیک به درون سیلندر وارد شد و نمونه‌ها تحت فشار ۴ بار به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. پس از این مدت و قطع فشار، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت دیگر تحت فشار اتمسفری درون مخزن اشباع باقی ماندند (۱). در پایان اشباع، نمونه‌های اشباع‌شده درون فویل آلومینیومی پیچیده شدند. سپس، برای مدت زمان‌های واکنش متفاوت (۱، ۲، ۴ و ۲۴ ساعت) در آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا واکنش استیلاسیون صورت پذیرد. بعد از فرایند استیلاسیون، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت با استن و سپس ۴۸ ساعت با آب مقطر آبشویی شدند (۱۷). پس از عملیات آبشویی و به منظور محاسبه درصد افزایش وزن (WPG) (۱)، نمونه‌ها در آن در دمای 103 ± 2 °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و با ترازوی با دقت یک‌صدم توزین شدند. مقدار WPG با رابطه ۳ محاسبه شد:

$$WPG(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن، W_0 و W_1 به ترتیب وزن خشک نمونه‌های چوبی بر حسب گرم به ترتیب قبل و بعد از اصلاح می‌باشند. **اصلاح با انیدریدفتالیک:** انیدریدفتالیک [$C_6H_4(CO)_2O$] مورد استفاده در این پژوهش با جرم مولی ۱۴۸/۱ گرم بر مول به صورت پودر (با خلوص ۹۹/۹ درصد) در یک بسته یک کیلوگرمی ساخت شرکت Merck آلمان تهیه شد. همه مراحل اصلاح نمونه‌ها با انیدرید فتالیک با روش اصلاح با انیدرید استیک مشابه بود با این تفاوت که به علت پودری بودن ماده انیدرید فتالیک قبل از وارد کردن آن به داخل سیلندر، انیدریدفتالیک با غلظت ۱۰ درصد وزنی در استن و با هم زدن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد.

انیدریدهای خطی با طول زنجیر متفاوت مانند استیک، پروپوینیک، بوتریک، هگزانوئیک و والریک بر مقدار جذب رطوبت در برون‌چوب کاج نشان داد که اصلاح چوب با هر پنج نوع انیدرید، علی‌رغم مقدار جایگزینی متفاوت در گروه‌های هیدروکسیل، تأثیر مشابهی بر جذب کل رطوبت و نیز بر جذب رطوبت به صورت تک لایه و چندلایه در چوب اصلاح‌شده دارند (۱۰). یکی از سؤال‌های مهم پژوهش حاضر این است که مقدار گروه‌های هیدروکسیل چوب تا چه حد در ویژگی‌های آبدوستی چوب تأثیرگذار است و کدامیک از روش‌های عامل‌دار کردن با مولکول‌های حلقوی (فتالات) یا زنجیر خطی کوتاه (استیل) در شرایط واکنش مشابه در کاهش ویژگی‌های آبدوستی چوب با موفقیت بیش‌تری همراه است. از طرفی، تفاوت در اثرات احتمالی نوع انیدرید بر این ویژگی فیزیکی چوب شاید متأثر از گونه چوبی باشد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها و فرآیند اصلاح چوب: برای انجام این پژوهش از دو گونه صنوبر دلتوئیدس (*Populus deltoides*) و نوئل (*Picea abies*) استفاده شد. نمونه‌هایی با قطر ۴۸ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر از قسمت برون‌چوب هر دو گونه تهیه شد. در ابتدا نمونه‌ها با استفاده از حلال ترکیبی استون و اتانول (۲:۱، حجم/حجم) به مدت ۸ ساعت عصاره‌گیری شدند (۱) و سپس به منظور اندازه‌گیری وزن خشک آن‌ها قبل از اصلاح، در داخل آن معمولی در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و در ادامه با استفاده از ترازوی با دقت یک‌صدم توزین شدند.

اصلاح با انیدریداستیک: انیدریداستیک [$(CH_3CO)_2O$] مورد استفاده در این پژوهش با جرم مولی ۱۰۲/۰۹ گرم بر مول (درصد خلوص ≥ 98 درصد) از کارخانه

اندازه قطره آب ۴ میکرومتر و سرعت قطره‌گذاری بر روی سطح کم‌تر از ۱ ثانیه بود. زاویه تماس قطره از صفر تا ۹۰ ثانیه و با ۲ قطره برای هر نمونه اندازه‌گیری شد.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز (ATR – FTIR): به‌منظور بررسی و ردیابی واکنش‌های شیمیایی و اثرات متقابل بین ماده اصلاح‌کننده و چوب از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز تجهیز شده با بازتابش کلی کاهشیافته (ATR – FTIR) مدل TEMSOR II ساخت شرکت BRUKER آلمان واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان در محدوده عدد موجی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ و قدرت تفکیک 4 cm^{-1} استفاده شد. نرمال‌سازی طیف‌ها به روش تصحیح خط مبنا^۱ و نرمال‌سازی min-max انجام شد.

روش تجزیه و تحلیل آماری: نمونه‌برداری مطابق با طرح کاملاً تصادفی انجام شد. از نرم‌افزار SPSS با استفاده از آزمون چند دامنه دانکن برای مقایسه بین میانگین‌ها داده‌ها و معنی‌داری آن‌ها در سطح اعتماد ۹۵ درصد استفاده شد. برای انجام عملیات اصلاح برای هر تیمار از پنج تکرار استفاده شد. اندازه‌گیری WPG و کارایی ضد‌رطوبت با پنج تکرار و آزمون ترشوندگی (زاویه تماس) و طیف‌سنجی مادون‌قرمز با دو تکرار برای هر تیمار انجام شد.

نتایج و بحث

درصد افزایش وزن (WPG): شکل ۱ نتایج درصد افزایش وزن نمونه‌های صنوبر و نونل اصلاح‌شده با انیدریداستیک را در مدت زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۲۴ ساعت نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در اثر اصلاح چوب صنوبر با انیدریداستیک، وزن نمونه‌ها در دامنه ۸/۰۷ الی ۱۵/۵۳ درصد افزایش یافته است. اگرچه با افزایش مدت زمان واکنش از ۱ ساعت به ۴ ساعت

اندازه‌گیری رطوبت تعادل (EMC_R) کاهش‌یافته و کارایی ضد رطوبت: برای اندازه‌گیری رطوبت تعادل نمونه‌های شاهد و اصلاح شده، نمونه‌هایی با قطر ۱۸mm با مته گردبر تهیه و به‌مدت ۲۴ ساعت در آون دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت یک‌صدم گرم اندازه‌گیری شد. پس از آن نمونه‌ها برای مدت ۲۱ روز در اتاق کلیما با رطوبت نسبی ۶۵ درصد و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و وزن تر آن‌ها پس از طی این مدت اندازه‌گیری شد. در نهایت میزان رطوبت تعادل کاهشیافته نمونه‌ها EMC_R با استفاده از رابطه ۴ محاسبه شد:

$$EMC_R = EMC \times \left(1 + \frac{WPG}{100}\right) \quad (4)$$

به‌طوری‌که مقدار EMC بر اساس رابطه ۵ به‌دست می‌آید:

$$EMC (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (5)$$

که در آن، W_t وزن تر (ثانویه) نمونه بعد از قرار گرفتن در اتاق کلیما و W_0 وزن خشک‌شده در آون و WPG درصد افزایش وزن نمونه‌ها در اثر اصلاح است. در نهایت، مقدار کارایی ضد رطوبت از رابطه ۶ استفاده شد:

$$MEE (\%) = \frac{E_u - E_m}{E_u} \times 10 \quad (6)$$

که در آن، E_u و E_m به‌ترتیب رطوبت تعادل چوب شاهد و اصلاح شده است.

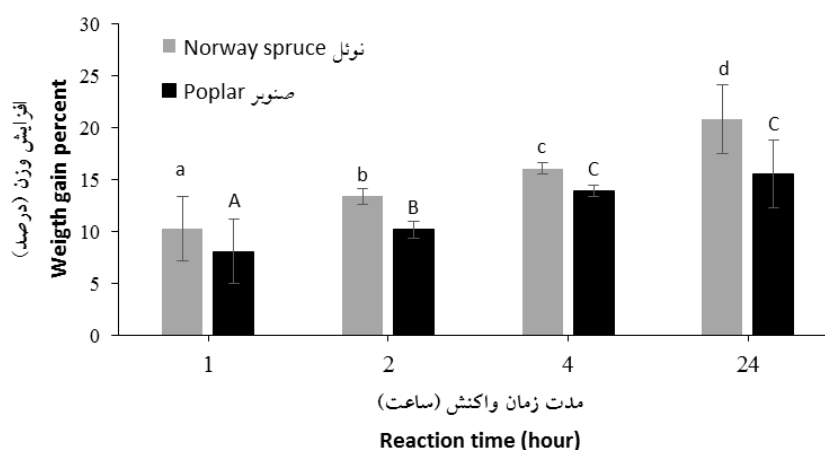
ترشوندگی (زاویه تماس قطره آب): میزان ترشوندگی و تغییرات زاویه تماس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس ساخت کشور ایران موجود در آزمایشگاه سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی کرج به روش Sessile Drop اندازه‌گیری شد.

1- Base line correction

این است که هرچه گروه‌های هیدروکسیل چوب بیشتر در دسترس باشند، به‌علت واکنش بیشتر این گروه‌های عاملی با گروه‌های استیل، درصد افزایش وزن نمونه‌ها پس از اصلاح بیشتر می‌شود (۱۲). نتایج پژوهش‌های طارمیان (۲۰۱۷) نیز نشان داد که مقدار دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل در چوب نوئل بیشتر از چوب راش است (۱۶). این مسأله می‌تواند ناشی از تفاوت در نوع و مقدار بسپارهای دیوارسلولی (به‌ویژه پلی‌ساکاریدها) در بین گونه‌های چوبی باشد (۱۶). هیل (۲۰۰۶) بیان داشت که حتی در مقادیر بالای WPG (در حدود ۲۵ درصد) هنوز هم مقادیر زیادی از گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس چوب بدون جایگزینی باقی می‌مانند (۵)؛ بنابراین، عاملی که شدت واکنش را تعیین می‌کند، تعداد گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس نبوده بلکه عدم توانایی دیوار سلول در مقابل واکنش شدن طی فرایند اصلاح است؛ به‌عبارت دیگر، تغییر در برخی از ویژگی‌های چوب اصلاح‌شده تابعی از میزان پر شدن دیوارسلولی^۱ است و تأثیر میزان جایگزینی گروه هیدروکسیل کم‌تر است (۵، ۱۳ و ۱۴).

به‌طور معنی‌داری بر مقدار WPG نمونه‌ها افزوده شد ولی با افزایش مدت زمان واکنش از ۴ ساعت به ۲۴ ساعت تفاوت معنی‌داری بین درصد افزایش وزن نمونه‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد مشاهده نشد. نتایج هم‌چنین نشان داد که اصلاح چوب نوئل با انیدریداستیک در مقایسه با چوب صنوبر تأثیر بیشتری بر WPG نمونه‌ها داشت و وزن نمونه‌های نوئل بعد از اصلاح به مقدار ۱۰/۲۶-۲۰/۷۸ درصد افزایش یافت. آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه مقدار WPG نمونه‌های نوئل اصلاح‌شده را در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار نشان داد و بررسی آزمون دانکن مقدار WPG این نمونه‌ها را در چهار گروه طبقه‌بندی کرد. WPG نمونه‌های نوئل با افزایش مدت زمان واکنش به‌طور معنی‌داری افزایش یافت و با افزایش مدت زمان واکنش از ۱ ساعت به ۲۴ ساعت ۱۰/۵۲ درصد به WPG این نمونه‌ها افزوده شد.

در فرایند اصلاح با انیدریداستیک، درصد افزایش وزن می‌تواند نشانه‌ای از میزان استیلاسیون باشد (۱۲)، بنابراین بر اساس یافته‌های این پژوهش می‌توان گفت که میزان استیلاسیون چوب متأثر از گونه بوده و مقدار آن در گونه نوئل بیشتر از صنوبر بود. اعتقاد بر

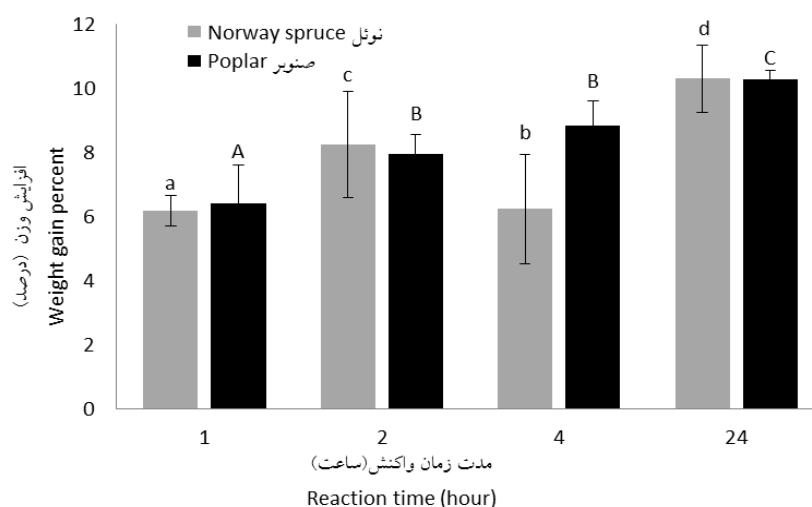


شکل ۱- درصد افزایش وزن صنوبر و نوئل پس از اصلاح با انیدریداستیک در مدت زمان‌های متفاوت واکنش.

Figure 1. WPG of poplar and Norway spruce after modification with anhydride acetic over different reaction times.

ضمن این که در مقایسه با فرایند استیلاسیون، افزایش مدت زمان واکنش در فرایند اصلاح با انیدرید فتالیک با هدف افزایش واکنش پذیری و جایگزینی بیش تر گروه های هیدروکسیل چوب با گروه عاملی فتالات با موفقیت کمتری همراه بود. این مسأله می تواند ناشی از بزرگتر بودن گروه عاملی فتالات در مقایسه با گروه عاملی استیل و بالطبع غیرقطبی تر بودن آن باشد که منجر به واکنش پذیری کم تر گروه فتالیک با چوب در مقایسه با گروه استیل می شود. از طرفی، ممکن است پیوند استر حاصل از واکنش انیدرید فتالیک با گروه هیدروکسیل چوب در اثر آسویی دستخوش هیدرولیز قرار گرفته و منجر به کاهش WPG شده باشد.

شکل ۲ نتایج درصد افزایش وزن نمونه های صنوبر و نوئل اصلاح شده با انیدرید فتالیک را در زمان های ۱، ۲، ۴ و ۲۴ ساعت نشان می دهد. همان طوری که ملاحظه می شود WPG نمونه های صنوبر بعد از اصلاح در دامنه ۶/۴۱-۱۰/۲۶ درصد بود. با افزایش مدت زمان واکنش نیز از ۱ به ۲۴ ساعت ۳/۸۶ درصد به WPG افزوده شد. WPG نمونه های اصلاح شده نوئل نیز در دامنه ۶/۱۷-۱۰/۳۲ درصد متغیر بود. بر خلاف فرایند استیلاسیون، تفاوت چندانی بین WPG گونه های صنوبر و نوئل پس از اصلاح با انیدرید فتالیک مشاهده نشد. در مجموع نتایج این پژوهش نشان داد که میزان جایگزینی گروه های هیدروکسیل در دسترس هر دو نوع چوب با گروه عاملی فتالات کم تر از گروه عاملی استیل بود،



شکل ۲- درصد افزایش وزن صنوبر و نوئل پس از اصلاح با انیدرید فتالیک در مدت زمان های متفاوت واکنش.

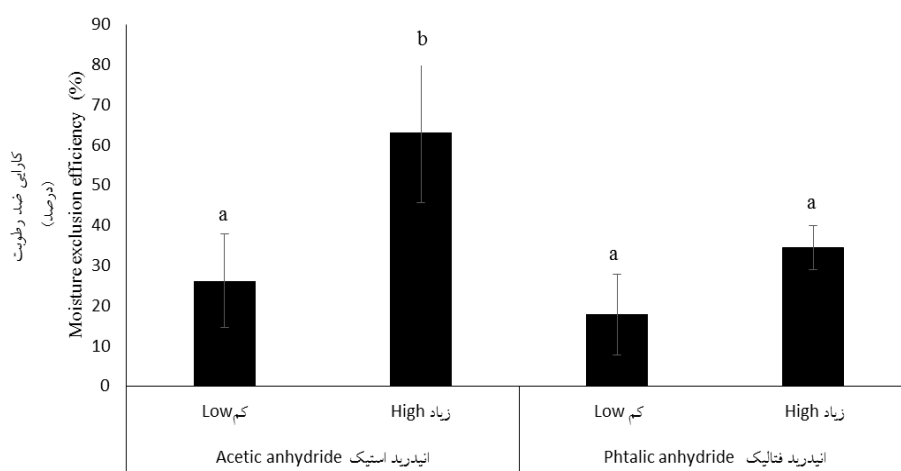
Figure 2. WPG of poplar and Norway spruce after modification with anhydride phthalic over different reaction times.

ضد رطوبتی معادل ۶۳ درصد به صورت معنی داری عملکرد بهتری از سایر تیمارها داشتند. این مسأله بیانگر رطوبت پذیری کم تر این نوع چوب های اصلاح شده در اثر جایگزینی بیش تر گروه های هیدروکسیل است. برخلاف فرایند استیلاسیون،

کارایی ضد رطوبت: همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود نمونه های نوئل اصلاح شده با انیدرید استیک با WPG زیاد، کارایی ضد رطوبت بهتری نسبت به نمونه های اصلاح شده با WPG کم تر دارند. نمونه های نوئل اصلاح شده با WPG زیاد با میانگین کارایی

اصلاح با فتالات، چوب نوئل اصلاح شده با انیدریداستیک کارایی ضد رطوبت بیشتری داشت. به عبارت دیگر، کارایی ضد رطوبت بیش تر چوب نوئل اصلاح شده با انیدریداستیک با WPG زیاد در مقایسه با چوب نوئل اصلاح شده با انیدریدفتالیک ناشی از دستیابی به مقدار WPG بیش تر در فرایند استیلاسیون است و نه نوع انیدرید.

افزایش مقدار WPG تأثیر معنی داری بر کارایی ضد رطوبت نمونه‌های نوئل اصلاح شده با انیدرید فتالیک نداشت. نتایج نشان داد که در WPG تقریباً برابر، تفاوت معنی داری بین کارایی ضد رطوبت نمونه نوئل اصلاح شده با انیدریداستیک و نمونه اصلاح شده با انیدریدفتالیک وجود ندارد ولی در مدت زمان مشابه واکنش (۲۴ ساعت) به علت دستیابی به WPG بیش تر در فرایند استیلاسیون در مقایسه با فرایند

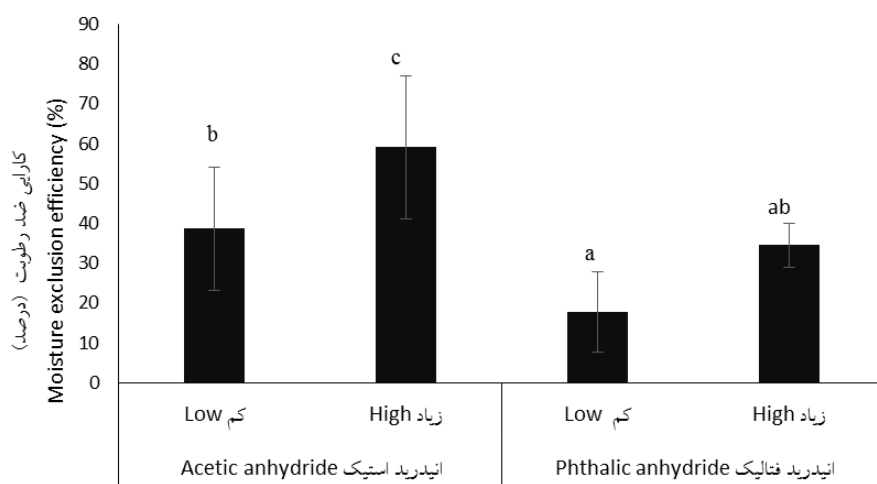


شکل ۳- کارایی ضد رطوبت چوب نوئل اصلاح شده با انیدریدفتالیک و انیدریداستیک با افزایش وزن کم و زیاد.

Figure 3. Moisture exclusion efficiency of Norway spruce wood modified by acetic anhydride and phthalic anhydride with high and low WPG.

چوب نوئل، در افزایش وزن تقریباً مشابه، تفاوت معنی داری بین کارایی ضد رطوبت نمونه‌های صنوبر اصلاح شده با انیدریداستیک و انیدریدفتالیک مشاهده نشد. نتایج برخی پژوهش‌های نیز بیانگر این مسأله است که در ویژگی‌های جذب و دفع رطوبت چوب اصلاح شده، اندازه مولکول‌های گروه عاملی جایگزین شده با گروه‌های هیدروکسیل چندان تأثیرگذار نیست (۱۰).

شکل ۴ نتایج اندازه‌گیری کارایی ضد رطوبت را در گونه صنوبر اصلاح شده با دو ماده انیدریداستیک و انیدریدفتالیک نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در سطح اطمینان ۹۵ درصد اختلاف معنی داری بین کارایی ضد رطوبت نمونه‌های صنوبر وجود داشت. نمونه صنوبر اصلاح شده با انیدریداستیک با WPG زیاد با مقدار کارایی ضد رطوبتی ۵۹ درصد به صورت معنی داری نسبت به سایر تیمارها عملکرد بهتری در این خصوص داشت. مشابه نتایج به دست آمده برای



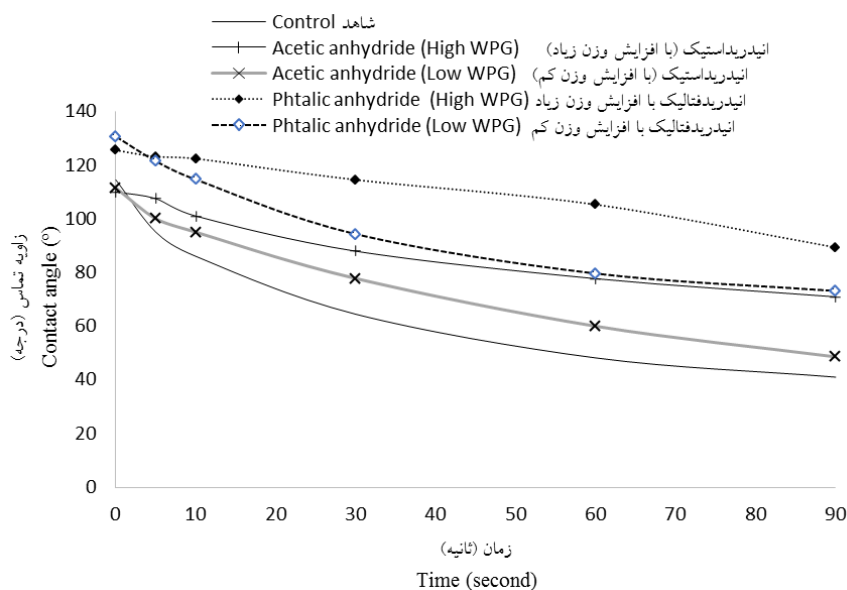
شکل ۴- کارایی ضد رطوبت چوب صنوبر اصلاح شده با انیدرید فتالیک و انیدرید استیک با درصد افزایش وزن کم و زیاد.

Figure 4. Moisture exclusion efficiency of poplar wood modified by acetic anhydride and phthalic anhydride with high and low WPG.

WPG کم، زاویه تماس کمتری در مقایسه با نمونه شاهد داشتند. مشاهدات مقدم و همکاران (۲۰۱۶) نیز بر روی کاج زردجنوبی نشان داد، با افزایش مقدار WPG، بر آب‌گریزی سطح چوب اصلاح شده افزوده می‌شود. البته باید یادآور شد که اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب بر روی سطح چوب صرفاً انعکاس‌دهنده میزان آب‌گریزی آن نیست و عوامل متعدد دیگری مانند میزان نفوذپذیری و پرزدار بودن و زبری سطح نیز در مقدار زاویه تماس تأثیرگذار هستند (۸). در مجموع می‌توان گفت که به‌علت بزرگ‌تر بودن گروه فتالیک نسبت به گروه استیل و بالطبع غیرقطبی‌تر بودن آن، واکنش‌پذیری گروه فتالیک کم‌تر از گروه استیل بوده و موجب شده است که فرایند اصلاح اغلب در سطح نمونه‌ها صورت پذیرد. در نتیجه، در هر دو گونه چوبی صنوبر و نوئل، نمونه‌های اصلاح شده با انیدرید فتالیک با WPG زیاد، زاویه تماس بیش‌تری در مقایسه با سایر نمونه‌ها داشتند.

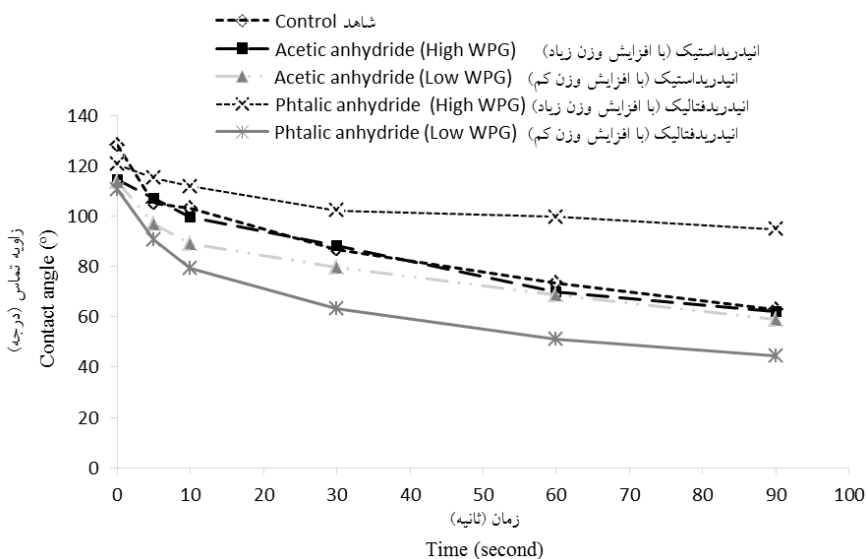
ترشوندگی: میزان تغییرات زاویه تماس در چوب‌های نوئل و صنوبر شاهد و اصلاح شده با انیدرید استیک و فتالیک به‌ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ ارائه شده است. نتایج نشان داد که در نمونه‌های فتالیک‌دار شده با WPG زیاد زاویه تماس از ۱۰ ثانیه تا ۹۰ ثانیه بسیار متمایز از دیگر نمونه‌ها عمل کرد و بیش‌ترین زاویه تماس را داشتند. کم‌ترین مقدار زاویه تماس نیز مربوط به نمونه شاهد نوئل بود. در مجموع، در چوب نوئل پس از اصلاح با هر دو نوع انیدرید، صرف‌نظر از مقدار WPG مقدار زاویه تماس به‌طور محسوسی افزایش یافت.

همانند چوب نوئل، در چوب صنوبر نیز بیش‌ترین زاویه تماس مربوط به چوب‌های فتالیک‌دار شده با WPG زیاد بود. برخلاف انتظار، تفاوتی بین زاویه تماس نمونه شاهد صنوبر و نمونه اصلاح شده با انیدرید استیک با WPG زیاد مشاهده نشد. هم‌چنین، نمونه‌های صنوبر اصلاح شده با هر دو نوع انیدرید با



شکل ۵- زاویه تماس نمونه‌های نوئل شاهد و اصلاح‌شده با انیدریداستیک و انیدریدفتالیک در بازه زمانی ۰ تا ۹۰ ثانیه.

Figure 5. Contact angle of control Norway spruce in comparison with those modified by acetic anhydride and phtalic anhydride from 0 to 90 seconds.



شکل ۶- زاویه تماس نمونه‌های صنوبر شاهد و اصلاح‌شده با انیدریداستیک و انیدریدفتالیک در بازه زمانی ۰ تا ۹۰ ثانیه.

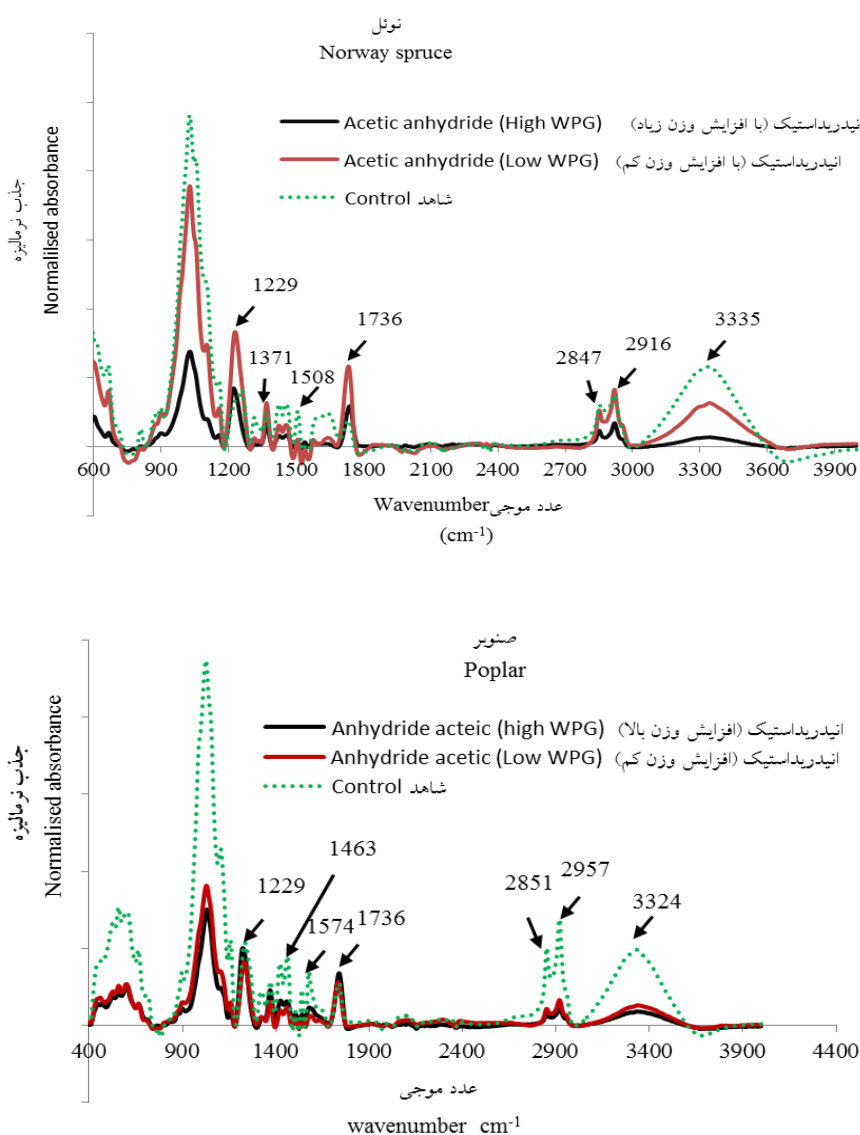
Figure 6. Contact angle of control poplar wood in comparison with those modified by acetic anhydride and phtalic anhydride from 0 to 90 seconds.

استیلاسیون در عدد موجی 1736 cm^{-1} که ناشی از ارتعاش کششی گروه کربونیل ($C=O$) است بیانگر تشکیل اتصالات استری بعد از اصلاح است (۲ و ۹). یادآور می‌شود که جذب در عدد موجی 1706 cm^{-1} و 1716 cm^{-1} نیز در نمونه‌های اصلاح‌شده با

طیف‌سنجی مادون‌قرمز: نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده با استفاده از انیدریداستیک و انیدریدفتالیک به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. افزایش شدت جذب مشاهده‌شده در نمونه‌های اصلاح‌شده به روش

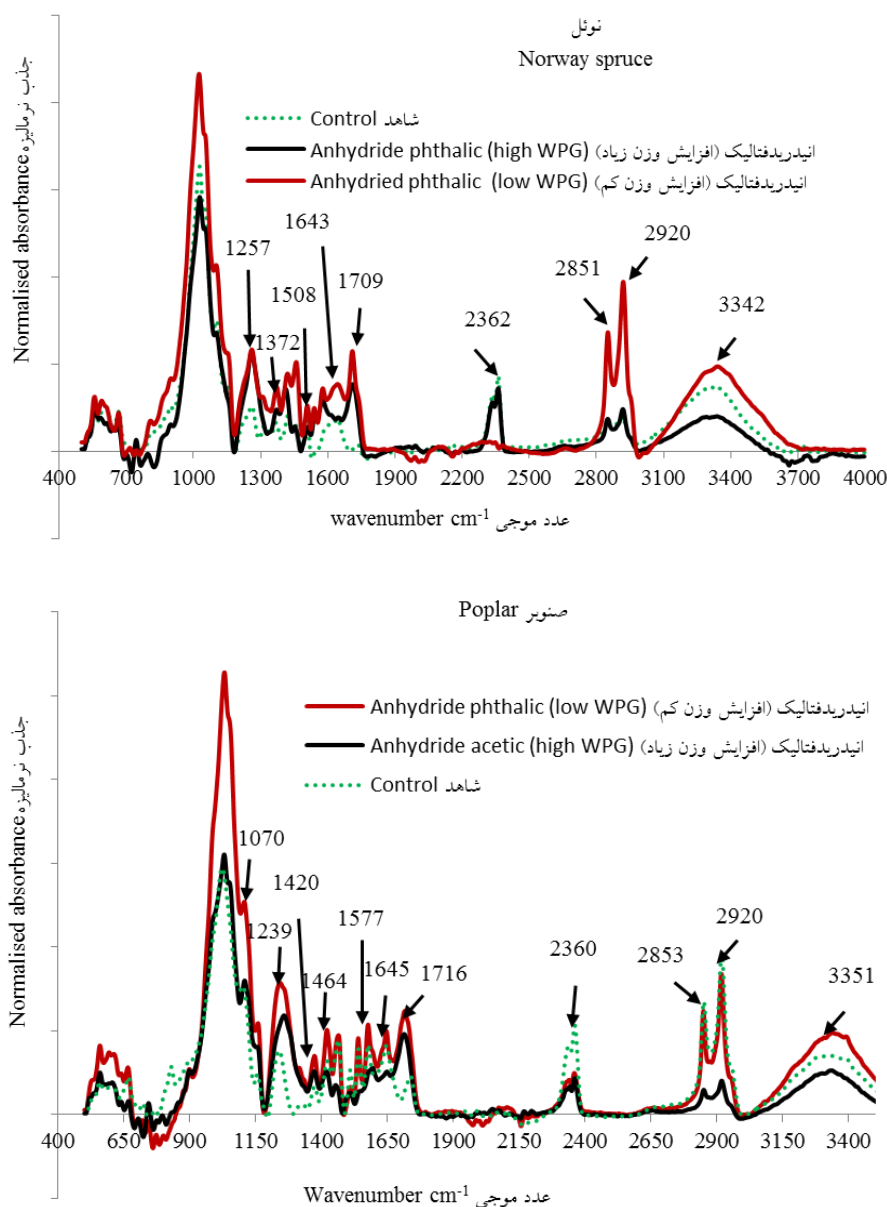
و 1643 cm^{-1} و تغییر شکل C-H در سلولز و همی سلولز در اعداد موجی $1371-1372 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن کربوکسیلات COO در دامنه اعداد موجی $2360-2362 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش کششی گروه C-H در اعداد موجی 2851 cm^{-1} ، 2847 cm^{-1} ، 2916 cm^{-1} ، 2920 cm^{-1} ، 2853 cm^{-1} و 2957 cm^{-1} و ارتعاش کششی C-O در لیگنین و زایلان در اعداد موجی 1229 cm^{-1} و 1239 cm^{-1} .

انیدریدفتالیک مشاهده شد که بیانگر حضور گروه کربونیل در این نمونه‌ها است. سایر پیک‌های مشاهده در طیف نمونه‌ها عبارت‌اند از پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در دامنه اعداد موجی cm^{-1} $3350-3315$ ، ارتعاش کششی نامتقارن C-O در دامنه عدد موجی $1222-1260 \text{ cm}^{-1}$ ، پیک‌های مربوط به ارتعاش حلقه آروماتیک لیگنین در اعداد موجی 1645 cm^{-1} ، 1577 cm^{-1} ، 1508 cm^{-1} ، 1574 cm^{-1}



شکل ۷- طیف سنجی مادون قرمز چوب نوتل و صنوبر شاهد و استیل دار شده.

Figure 7. ATR-FTIR spectra of control and acetylated poplar and Norway spruce wood.



شکل ۸- طیف‌سنجی مادون‌قرمز چوب نونل و صنوبر شاهد و اصلاح‌شده با انیدریدفتالیک.

Figure 8. ATR-FTIR spectra of control poplar and Norway spruce wood and those modified by phthalic anhydride.

WPG بیشتر است. هم‌چنین، پیوند استر حاصل از واکنش انیدریدفتالیک با گروه هیدروکسیل چوب ممکن است در اثر آبشویی دستخوش هیدرولیز قرار گرفته باشد که در نتیجه منجر به کاهش درصد افزایش وزن به‌دست آمده، می‌شود. به‌طورکلی، فرایند استیلاسیون در مقایسه با فرایند اصلاح با انیدریدفتالیک در شرایط مشابه مدت زمان واکنش

نتیجه‌گیری کلی

در روش اصلاح چوب با انیدریدهای زنجیرخطی کوتاه مانند انیدریداستیک در مقایسه با انیدریدفتالیک در شرایط مشابه واکنش (دما و مدت زمان واکنش) به‌دلیل جایگزینی بیشتر گروه‌های هیدروکسیل با گروه استیل در مقایسه با گروه فتالات و نیز احتمالاً درجه متفاوت پرشدگی نانومافذ دیوار سلولی، مقدار

در این نوع چوب‌های اصلاح‌شده با انیدریدهای مختلف با روش‌های مناسب مانند روش تبادل دوتریمی و نیز میزان میکروتخلخل و درجه پرشدگی نانومنافذ دیوار سلولی آن‌ها اندازه‌گیری شود. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیک قطره آب نیز نشان داد که مقدار زاویه تماس بر روی چوب‌های اصلاح‌شده صرفاً متأثر از شیمی سطح و آبگریزی آن نیست و میزان کیفیت سطح این نوع چوب‌ها نیز مهم است؛ بنابراین، پیشنهاد می‌شود در پژوهش‌های بعدی مقدار زبری سطح این نوع چوب‌های اصلاح‌شده به‌ویژه در گونه‌هایی مانند صنوبر اندازه‌گیری شود.

منجر به کاهش بیش‌تر مقدار رطوبت تعادل در هر دو گونه چوبی نوئل و صنوبر شد و با کارایی ضد رطوبت بیش‌تری همراه بود. با این وجود، در مقدار WPG تقریباً برابر، تفاوتی بین کارایی ضد رطوبت چوب‌های اصلاح‌شده با دو نوع انیدرید مشاهده نشد؛ بنابراین، تغییر در این ویژگی فیزیکی چوب پس از اصلاح، متأثر از نوع انیدرید نبود. همچنین، کارایی هر دو روش اصلاح و الگوی تغییرات مقدار WPG و خواص آب‌گریزی آن‌ها با مدت زمان واکنش متأثر از گونه چوبی بود. پیشنهاد می‌شود برای درک بهتر و دقیق‌تر از رفتار جذب و دفع رطوبت چوب‌های اصلاح‌شده، میزان دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل

منابع

1. Beck, G., Thybring, E.E., and Thygesen, L.G. 2018. Brown-rot fungal degradation and de-acetylation of acetylated wood. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 135: 62-70.
2. Bodirlau, R., Teaca, C.A., and Spiridon, I. 2008. Chemical modification of beech wood: Effect on thermal stability. *BioResources*. 3: 3. 789-800.
3. Çetin, N.S., Özmen, N., and Birinci, E. 2011. Acetylation of wood with various catalysts. *J. of Wood Chemistry and Technology*. 31: 2. 142-153.
4. Chang, H.T., and Chang, S.T. 2002. Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresource Technology*. 85: 2. 201-204.
5. Hill C.A.S. 2006. Wood modification-chemical, thermal and other processes. John Wiley and Sons Ltd, West Sussex, UK. 239p.
6. Huang, X., Kocafe, D., Kocafe, Y., and Pichette, A. 2018. Combined effect of acetylation and heat treatment on the physical, mechanical and biological behavior of jack pine (*Pinus banksiana*) wood. *European J. of Wood and Wood Products*. 76: 2. 525-540.
7. Jebrane, M., Pichavant, F., and Sèbe, G. 2011. A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride. *Carbohydrate Polymers*. 83: 2. 339-345.
8. Moghaddam, M.S., Wålinder, M.E., Claesson, P.M., and Swerin, A. 2016. Wettability and swelling of acetylated and furfurylated wood analyzed by multicycle Wilhelmy plate method. *Holzforchung*. 70: 1. 69-77.
9. Mohebbi, B. 2010. Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation. *J. of Agricultural Science and Technology*. 10: 253-259.
10. Papadopoulos, A.N., Hill, C.A.S., and Gkaraveli, A. 2003. Determination of surface area and pore volume of holocellulose and chemically modified wood flour using the nitrogen adsorption technique. *Holz als Roh-und Werkstoff*. 61: 6. 453-456.
11. Passarini, L., Zelinka, S.L., Glass, S.V., and Hunt, C.G. 2017. Effect of weight percent gain and experimental method on fiber saturation point of acetylated wood determined by differential scanning calorimetry. *Wood Science and Technology*. 51: 6. 1291-1305.

12. Popescu, C.M., Hill, C.A.S., Curling, S., Ormondroyd, G., and Xie, Y. 2014. The water vapour sorption behaviour of acetylated birch wood: how acetylation affects the sorption isotherm and accessible hydroxyl content. *J. of Materials Science*. 49: 2362–2371.
13. Ramsden, M.J., Blake, F.S.R., and Fey, N.J. 1997. The effect of acetylation on the mechanical properties, hydrophobicity and dimensional stability of *Pinus sylvestris*. *Wood Science and Technology*. 31: 2. 97-104.
14. Rautkari, L., Hill, C.A.S., Curling, S., Jalaludin, Z., and Ormondroyd, G. 2013. What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content. *J. of Material Science*. 48: 6352-6356.
15. Rowell, R.M. 2014. Acetylation of wood—A review. *International J. of Lignocellulosic Products*. 1: 1. 1-27.
16. Tarmian, A. 2017. Effect of species on the hydroxyl accessibility of wood: results obtained by deuterium exchange. *Forest and Wood Products*. 70: 2. 353-360. (In Persian)
17. Thybring, E.E., Piqueras, S., Tarmian, A., and Burget, I. 2020. Water accessibility to hydroxyls confined in solid wood cell walls. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03182-x>



Hydrophobic properties of wood functionalized by phthalic and acetic anhydrides

A. Khodabakhshi Koulaei¹, *A. Tarmian², D. Efhamisisi³ and A. Abdulkhani⁴

¹M.Sc., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources,
University of Tehran, Karaj, Iran,

^{2,4}Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources,
University of Tehran, Karaj, Iran,

³Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources,
University of Tehran, Karaj, Iran

Received: 02.17.2020; Accepted: 05.25.2020

Abstract

Background and Objectives: Hygroscopic nature of wood is one of the limiting factors for some outdoor applications. Coating, impregnation with various hydrophobic chemicals or modification methods can be applied to protect the wood against moisture absorption. In this study, the effect of chemical modification of wood by substituting hydroxyl groups with long and cyclic functional group (phthalate) and short group (acetyl) on its hygroscopic properties was investigated.

Materials and Methods: Sapwood specimens of poplar (*Populus deltoides*) and Norway spruce (*Picea abies*) with 48 mm in diameter and 5 mm in thickness were cut. The specimens were extracted for 8 hours prior to modification using acetone/ethanol (2:1, v/v) solution. The specimens were then pressure treated with acetic anhydride and phthalic anhydride at 120 °C for 1, 2, 4 and 24 hours. After modification, the specimens were first washed with acetone for 48 hours and then washed with distilled water for 48 hours. After leaching, the specimens were dried in an oven at 103±2 °C for 24 h and weighed. Weight percent gain (WPG), physical properties of the modified wood including reduced equilibrium moisture content (EMC_R), moisture exclusion efficiency (MEE) and wettability by Sessile Drop method were measured and the chemical changes were also evaluated by infrared spectroscopy test (ATR-FTIR).

Results: ATR-FTIR studies showed that the peak observed at 1732-1746 cm⁻¹ which is related to the stretching vibration of carbonyl group (C=O) confirms the formation of ester bonds within both types of modified woods. The results showed that modification with acetic anhydride in comparison with phthalic anhydride at the same reaction time led to a higher WPG and lower MEE. Less WPG obtained by modification with phthalic anhydride can be due to the larger size and more non-polarity of the phthalate group compared to the acetyl group, as well as the hydrolysis of the ester bond between the phthalate and hydroxyl groups caused by leaching. However, there was no difference between the anti-moisture exclusion efficiencies of the woods modified by two types of anhydrides at the same WPG. In the acetylation process, modification of Norway spruce was more successful than that of poplar, whereas the wood species showed no difference in the modification with phthalic anhydride. The results of the wettability test showed that the contact angle of the Norway spruce increased after modification by both types of the anhydrides. However, in poplar wood, only the specimen modified by phthalic anhydride at high WPG had a higher contact angle than the control specimen. Results

*Corresponding author: tarmian@ut.ac.ir

also showed that compared to the acetylation process, WPG of the wood modified by phthalic anhydride was less affected by increasing the reaction time. This may be due to the lower reactivity of the phthalic group with wood compared to the acetyl group.

Conclusion: There was no difference between the anti-moisture exclusion efficiencies of woods modified by short-chain anhydride (acetic anhydride) and the cyclic anhydride (phthalic anhydride) at the same WPG, which indicates that the type of anhydride does not affect this physical property of wood. Our results showed that wettability of the modified woods can be a function of other factors such as surface quality and permeability in addition to the amount of hydroxyl group substitution.

Keywords: Acetic anhydride, Hydrophobic properties, Phthalic anhydride, Wood modification