



دانشگاه علم و فناوری ساری

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و هشتم، شماره دوم، ۱۴۰۰

۵۹-۷۳

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

DOI: 10.22069/jwfst.2021.18478.1894

ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و ریز ساختاری چوب‌پلیمر اصلاح‌شده با ترکیبات سیلانی

زهرا عباسی^۱، مریم قربانی^۲، رثوفه عابدینی^{۳*} و سیدمجتبی امینی‌نسب^۴

^۱دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

^۲دانشیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

^۳استادیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

^۴استادیار گروه شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۲۷

چکیده

سابقه و هدف: یکی از انواع روش‌های بهبود خواص زیستی و مکانیکی چوب، اشباع آن با مونومر است. متیل‌متاکریلات یکی از متداول‌ترین مونومرهای وینیلی است که کاربرد گسترده‌ای در تهیه کامپوزیت‌های چوب‌پلیمر دارد؛ اما برخی مونومرهای وینیلی، غیرقطبی هستند و بدون اثر محسوس بر گروه‌های هیدروکسیل چوب، صرفاً حفرات سلولی و دیگر فضاهای خالی چوب را به‌صورت فیزیکی پر می‌کنند؛ بنابراین، چوب‌پلیمر حاصل به‌رغم کاهش سرعت جذب آب، همچنان آب‌دوست باقی می‌ماند. تشکیل پیوند بین مونومرهای غیرقطبی و گروه‌های هیدروکسیل چوب از طریق اعمال اصلاح ترکیبی و تأثیر بر ساختار شیمیایی چوب، بهبود ویژگی‌های فیزیکی را محسوس‌تر خواهد نمود. پژوهش حاضر با هدف بررسی اثر اصلاح دیواره‌ای با ترکیبات سیلانی (تترااتوکسی‌سیلان و وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان) بر خواص فیزیکی، ساختار شیمیایی و آناتومی چوب اصلاح‌شده با پلیمر متیل‌متاکریلات انجام شد.

مواد و روش‌ها: اشباع چوب صنوبر در یک فرایند حلال-فشار دومارحله‌ای، نخست با ترکیب سیلانی و متعاقباً مونومر متیل‌متاکریلات در حضور آغازگر بنزوئیل‌پراکساید انجام شد. برای اصلاح دیواره‌ای، نمونه‌های اشباع‌شده با تترااتوکسی‌سیلان در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس نمونه‌های اصلاح دیواره‌ای شده با متیل‌متاکریلات اشباع شدند. در خصوص نمونه‌های حاوی سیلان وینیلی، اصلاح با ترکیب سیلانی و مونومر وینیلی هم‌زمان انجام شد. جذب آب و تغییرات ابعاد، ساختار شیمیایی و آناتومی چوب‌پلیمر حاصل به‌ترتیب طی آزمون غوطه‌وری در آب، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی گردید.

* مسئول مکاتبه: r.abedini@sanru.ac.ir

یافته‌ها: تغییرات طیف زیرقرمز تبدیل فوریه مؤید اصلاح دیواره سلولی چوب توسط ترکیبات سیلانی بود. اصلاح چوب با تلفیق تتراتوکسی‌سیلان/وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/متیل‌متاکریلات به بیش‌ترین افزایش در شدت پیک گروه کربونیل انجامید. حضور پلیمر متیل‌متاکریلات در حفرات سلولی و افزایش مقدار آن در ساختار چوب اصلاح دیواره‌ای شده به‌وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تأیید شد. اصلاح با ترکیب سیلانی به بهبود نرخ تبدیل مونومر به پلیمر انجامید که این بهبود در اصلاح با ترکیب وینیلی سیلان محسوس‌تر بود. سطح حاوی وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، علی‌رغم واکنش‌پذیری کم‌تر، به‌دلیل امکان بسپارش و برقراری پیوند با متیل‌متاکریلات، افزایش وزن بیش‌تری را در نمونه اصلاح تلفیقی نشان داد. کارایی آب‌گریزی نمونه‌های حاوی متیل‌متاکریلات با افزایش زمان غوطه‌وری در آب کاهش یافت که این تنزل در تلفیق با اصلاح دیواره‌ای کم‌تر شد. بیش‌ترین اثر ضدواکسیدگی در نمونه‌های اصلاح تلفیقی تتراتوکسی‌سیلان/وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/متیل‌متاکریلات به دست آمد.

نتیجه‌گیری: تلفیق اصلاح دیواره‌ای چوب با ترکیبات سیلانی و اشباع حفرات سلولی با متیل‌متاکریلات سبب افزایش سازگاری پلیمر با دیواره سلول و هم‌چنین اشغال حفرات و فضاهای خالی درون‌چوب توسط پلیمر گردید. اصلاح با هر دو ترکیب سیلانی/پلیمر متیل‌متاکریلات بیش‌ترین بهبود را در ویژگی‌های فیزیکی چوب‌پلیمر ایجاد کرد. وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در مقایسه با تتراتوکسی‌سیلان به بهبود محسوس‌تر خواص فرآورده چوب‌پلیمر حاصل انجامید.

واژه‌های کلیدی: اصلاح چوب، ترکیبات سیلانی، کامپوزیت چوب‌پلیمر، متیل‌متاکریلات

مقدمه

چوب به‌عنوان یک پلیمر طبیعی، به‌دلیل نسبت بالای مقاومت به وزن، ساختار متخلخل، فراوانی و ظاهر زیبا، از دیرباز ماده اولیه‌ای مهم و ضروری برای بشر بوده است (۱). این فرآورده زیستی علی‌رغم محاسن فوق، دارای منافذ متعدد در مقیاس ماکرو و میکرومتری و گروه‌های هیدروکسیل فراوان در ترکیبات اصلی دیواره می‌باشد که به آب‌دوستی و متعاقباً تغییر ابعاد آن می‌انجامد (۲). مسدود کردن گروه‌های واکنشی هیدروکسیلی چوب، پر کردن منافذ چوب و کاهش جذب رطوبت، ویژگی‌های فیزیکی و دوام طبیعی چوب را بهبود می‌بخشد (۳). یکی از انواع روش‌های بهبود خواص چوب، اشباع آن با مونومر و ساخت چوب‌پلیمر است (۴، ۵). انواع

مختلف مونومرهای وینیلی مانند متیل‌متاکریلات (۲)، استایرن (۶)، وینیل‌استات (۷)، آکریلونیتریل (۸) برای تهیه فرآورده چوب‌پلیمر به‌کار گرفته شده است. متیل‌متاکریلات یکی از متداول‌ترین مونومرهای وینیلی است که به دلیل شفافیت و نرخ تبدیل بالا مونومر به پلیمر، کاربرد گسترده‌ای در تهیه کامپوزیت‌های چوب‌پلیمر دارد (۹). علی‌رغم خواص مطلوب فوق، برخی مونومرهای وینیلی غیرقطبی هستند و بدون اثر محسوس بر گروه‌های هیدروکسیل چوب، صرفاً فضاهای خالی چوب را به‌صورت فیزیکی پرمی‌کنند (۲) به همین جهت پلیمرهای حفره‌ای نامیده می‌شوند. فرآورده حاصل اگر مدت طولانی در معرض رطوبت قرار گیرد، ممکن است پس از مدتی میزان واکسیدگی آن به اندازه چوب‌های تیمار نشده گردد

پژوهش حاضر با هدف مقایسه اثر اصلاح با جفت‌کننده‌های تتراتوکسی‌سیلان و تری‌اتوکسی وینیل‌سیلان در تلفیق با مونومر حفره‌ای متیل‌متاکریلات بر ویژگی‌های فیزیکی و ساختار شیمیایی و آناتومی چوب صنوبر انجام گردید.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی: در پژوهش حاضر از گونه صنوبر دلتوئیدس (*Populus deltoides*) استفاده شد. برای تعیین خواص فیزیکی، نمونه‌هایی به ابعاد $20 \times 20 \times 20$ میلی‌متر بر اساس استاندارد ASTM-D4446، از ناحیه برون‌چوب با ۵ تکرار تهیه شدند. تیمارها به شاهد (Control) و اصلاح با متیل‌متاکریلات/آغازگر بنزوئیل‌پراکساید (MMA/B)، ترکیب سیلانی تتراتوکسی‌سیلان/متیل‌متاکریلات (TEOS/MMA/B)، ترکیب سیلانی وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/متیل‌متاکریلات (VTEOS/MMA/B) و تلفیق تتراتوکسی‌سیلان/وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/ متیل‌متاکریلات (TEOS/VTEOS/MMA/B) گروه‌بندی شدند. در تمامی سطوح اصلاح آغازگر بنزوئیل‌پراکساید برای شروع واکنش پلیمر شدن به محلول‌ها اضافه شد. **آماده‌سازی محلول اصلاح:** محلول‌های تتراتوکسی‌سیلان با جرم مولکولی $208/33$ گرم بر مول و وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان با جرم مولکولی $190/31$ گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان هرکدام به غلظت ۲۰ درصد وزنی/حجمی در اتانول به‌عنوان حلال آماده گردیدند. محلول حاوی هردو ترکیب سیلانی نیز از ۱۰ درصد وزنی هر ترکیب تهیه شدند. بنزوئیل‌پراکساید با دانسیته $22/19$ گرم بر سانتی‌متر مکعب ساخت شرکت مرک آلمان به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن به میزان ۲ درصد وزنی مونومر به هر محلول اضافه شد. سطح تلفیقی TEOS/VTEOS/MMA/B، حاوی ۱۰ درصد وزنی

(۱۰). تشکیل پیوند بین مونومرهای غیرقطبی و گروه‌های هیدروکسیل چوب از طریق اعمال اصلاح ترکیبی، بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی را محسوس‌تر خواهد نمود (۶، ۱۱). این امکان وجود دارد که بتوان تیمارهای دیواره‌ای را با حفره‌ای تلفیق کرد و چوب‌پلیمری ساخت که خواص هردو نوع را دارا باشد. اختلاط مونومرهای حفره‌ای با دیواره‌ای، هم‌چنین اضافه نمودن سازگارکننده‌های سیلانی به مونومرهای واکنش‌دهنده و تیمار چوب‌پلیمر حفره‌ای با آن به‌عنوان چوب‌پلیمر ترکیبی می‌تواند موجب پایداری بیش‌تر ابعاد گردد (۹). عوامل جفت‌کننده سیلانی به‌طور گسترده برای اصلاح سطح بین مواد غیرمشابه مانند الیاف شیشه و رزین‌های گرم‌انرم یا گرم‌سخت، استفاده می‌گردند (۶، ۴). تتراورتوسیلیکات که به نام تتراتوکسی‌سیلان نیز شناخته می‌شود در واکنش با رطوبت یا آب، هیدرولیز می‌شود. محصول جانبی این واکنش هیدرولیز، اتانول می‌باشد. این ترکیب می‌تواند به‌راحتی به داخل دیواره سلولی چوب نفوذ کرده و با گروه‌های هیدروکسیلی موجود در چوب وارد واکنش شده و اتصال عرضی در ساختار برقرار نماید (۱۲). ترکیب تری‌اتوکسی‌وینیل‌سیلان در واکنش تراکمی با گروه‌های هیدروکسیلی موجود در چوب، به کاهش ن‌پذیری آن می‌انجامد.

حضور آغازگر بنزوئیل‌پراکساید (B) نقش مهمی در شروع و ادامه واکنش پلیمر شدن ایفا می‌کند. استفاده از بنزوئیل‌پراکساید در تهیه چوب پلیمر نسبت به سایر آغازگرها متداول‌تر است. بنزوئیل‌پراکساید به فرمول $(C_6H_5CO)_2O_2$ ، در اثر تجزیه حرارتی رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند. رادیکال به وجود آمده با مونومر وینیلی واکنش می‌دهد. رادیکال جدید حاصل در واکنش انتشار شرکت می‌کند و متعاقباً زنجیره پلیمر تشکیل می‌گردد (۱۳).

$$\text{Uptake} = \frac{M_t - M_c}{V} \quad (۲)$$

که در آن، Uptake جذب (kg/m^3)، M_t وزن تر نمونه بعد از اشباع (kg)، M_c وزن خشک نمونه قبل از اشباع (kg) و V حجم خشک قبل از اشباع (m^3).

$$P = \frac{x d}{d_{od}} - 1 \quad (۳)$$

که در آن، P ماندگاری (kg/m^3)، x اختلاف حجم نمونه قبل و بعد از اشباع (cm^3)، d دانسیته خشک چوب پلیمر (g/cm^3) و d_{od} دانسیته خشک چوب شاهد (g/cm^3).

$$C = \frac{W_{wpc} - W_c}{W_t - W_c} \times 100 \quad (۴)$$

که در آن، C نرخ تبدیل مونومر به پلیمر (%)، W_c وزن خشک نمونه قبل از اشباع (g)، W_{wpc} وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (g) و W_t وزن تر نمونه بعد از اشباع (g).

$$F_p = \frac{d_{cw} d_{od} P}{x d_{cw} d_p - d_{od} d_p} \quad (۵)$$

که در آن، F_p فضای پر شده توسط پلیمر (%)، d_{cw} دانسیته دیواره سلولی (g/cm^3)، d_{od} دانسیته خشک چوب شاهد (g/cm^3)، x اختلاف حجم نمونه قبل و بعد از اشباع (cm^3)، p ماندگاری (g/cm^3)، d_p دانسیته پلیمر (g/cm^3).

$$F_v = 1 - F_p \quad (۶)$$

که در آن، F_p فضای پر شده توسط پلیمر F_v فضای پر نشده توسط پلیمر.

از دو ترکیب سیلانی/مونومر وینیلی متیل متاکریلات/آغازگر بنزوئیل پراکساید به میزان ۲ درصد وزنی مونومر آماده شد. مونومر متیل متاکریلات با دانسیته ۰/۹۴ گرم بر سانتی متر مکعب نیز از شرکت دایجونگ کره جنوبی با درجه خلوص ۹۹ درصد تهیه شد.

اصلاح و اشباع نمونه‌ها: در اصلاح تلفیقی، پس از اشباع نمونه‌ها با تتراآتوکسی سیلان به روش خلاء-فشار در سیلندر آزمایشگاهی، نمونه‌ها در آن تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار داده شدند و متعاقباً به صورت پیچیده در فویل، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفتند تا اصلاح دیواره با ترکیبات سیلانی انجام شود. در مرحله بعد، اشباع نمونه‌های سطح VETOS/MMA/B با وینیل تری‌اتوکسی سیلان و متیل متاکریلات به صورت هم‌زمان به همان روش خلاء-فشار در سیلندر آزمایشگاهی انجام شد. جهت اشباع با مونومر متیل متاکریلات نیز نمونه‌ها با مونومر حاوی آغازگر بنزوئیل پراکساید، اشباع شدند. پس از اتمام فرایند اشباع، نمونه‌ها از سیلندر خارج و توزین گردیدند. سپس نمونه‌ها به صورت پیچیده در فویل در دمای ۹۰ درجه به مدت ۲۴ قرار گرفتند تا عمل پلیمریزاسیون انجام شود. در خاتمه، همه نمونه‌ها بدون فویل در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند و متعاقباً توزین و اندازه‌گیری ابعاد خشک انجام شد. جذب (۶)، افزایش وزن (۱۲) و ماندگاری، براساس روابط ۱ تا ۳ و نرخ تبدیل مونومر متیل متاکریلات به پلیمر (۷)، فضای پر شده و تخلخل (۶)، طبق روابط ۴ تا ۶ تعیین گردیدند.

$$\text{WPG} = \left(\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right) \times 100 \quad (۱)$$

که در آن، WPG افزایش وزن (%)، W_2 وزن خشک نمونه بعد از اصلاح (g)، W_1 وزن خشک نمونه قبل از اصلاح (g).

الک ۸۰ مش عبور داده شد. سپس مقداری از آرد چوب‌های هر نمونه توسط دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل‌فوری ساخت شرکت Agilent آمریکا، مدل Cary 630, 2017 بررسی و نتایج در طول‌موج $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

ریزنگار میکروسکوپ الکترونی روبشی-گیسل میدانی (FE-SEM): ریخت‌شناسی ساختار چوب با استفاده از دستگاه ساخت شرکت TSCAN کشور جمهوری چک و مدل MIRA3 انجام شد. در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، سطوح نمونه‌ها به‌منظور بهبود وضوح تصاویر، با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد.

تجزیه و تحلیل داده‌ها: برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS (16.0) و آزمون آنالیز واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چنددامنه‌ای دانکن انجام گردید.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR): شکل ۱ طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. پیک عدد موج 3340 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل چوب می‌باشد که کم‌ترین و بیش‌ترین شدت آن به ترتیب مربوط به نمونه‌های اصلاح تلفیقی TEOS/VTEOS/MMA/B و شاهد بود. کاهش شدت این پیک در اصلاح تلفیقی نشان‌دهنده درگیر شدن گروه‌های هیدروکسیل چوب بعد از فرآیند پلیمری شدن می‌باشد. شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل در سطح VTEOS/MMA/B کم‌تر از TEOS/MMA/B مشاهده شد، زیرا وینیل تری‌اتوکسی‌سیلان به دلیل جرم مولکولی کم‌تر

اندازه‌گیری خواص فیزیکی: برای انجام آزمون فیزیکی، نمونه‌ها پس از محاسبه وزن و حجم خشک، در آب غوطه‌ور گردیدند و در زمان‌های مختلف، وزن و حجم تر آن‌ها اندازه‌گیری و در پایان غوطه‌وری طولانی مدت، جذب آب (۲)، کارایی آب‌گریزی (۱۲)، تغییرات ابعاد و کارایی ضدواکسیدگی (۲) آن‌ها از روابط ۷ تا ۱۰ محاسبه گردید:

$$W_A = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (7)$$

که در آن، W_A جذب آب (%)، W_2 وزن تر بعد از غوطه‌وری در آب (g)، W_1 وزن خشک قبل از غوطه‌وری در آب (g).

$$WRE = \left(\frac{W_{ac} - W_{at}}{W_{ac}} \right) \times 100 \quad (8)$$

که در آن، WRE کارایی آب‌گریزی (%)، W_{ac} جذب آب نمونه شاهد (%)، W_{at} جذب آب نمونه اصلاح‌شده (%).

$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (9)$$

که در آن، S واکسیدگی حجمی (%)، V_2 حجم نمونه پس از غوطه‌وری در آب (cm^3)، V_1 حجم نمونه قبل از غوطه‌وری در آب (cm^3).

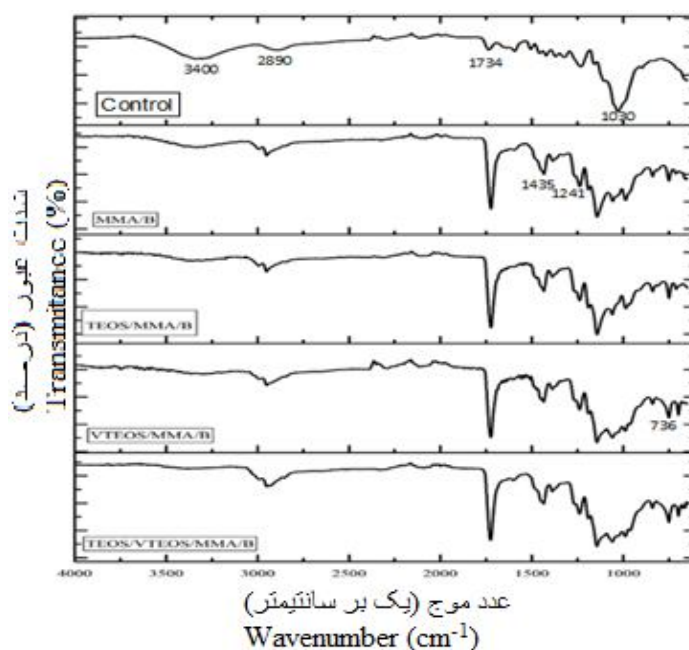
$$ASE = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad (10)$$

که در آن، ASE کارایی ضدواکسیدگی (%)، S_1 واکسیدگی حجمی نمونه اصلاح‌شده (%)، S_2 واکسیدگی حجمی نمونه شاهد (%).

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR): ساختار شیمیایی نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل‌فوریه بررسی شد. آرد چوب حاصل از آسیاب نمونه‌های چوبی، از

بنزوئیل پراکساید، می‌تواند در واکنش بسپارش به همراه منومر متیل متاکریلات شرکت کند. پیک ناحیه 1435cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-H آلیفاتیک می‌باشد که در همه سطوح حاوی متیل متاکریلات و ترکیب سیلان وینیلی مشاهده می‌گردد. پیک ناحیه 1241cm^{-1} مربوط به پیوند C-O استری (۱۴) مربوط به سلولز، همی سلولز و لیگنین است که شدت آن با اضافه شدن این گروه‌ها در نمونه‌های حاوی متیل متاکریلات افزایش یافت. پیک 1030cm^{-1} در تیمارهای حاوی مونومرهای سیلانی، مربوط به پیوند Si-O می‌باشد که با ارتعاشات کربن-اکسیژن (C-O) همپوشانی پیدا کرده است (۱۶). در سطوح حاوی بنزوئیل پراکساید به دلیل حضور حلقه بنزن در بنزوئیل پراکساید، پیکی در ناحیه 736cm^{-1} مشاهده می‌شود.

(۱۹۰/۳۱ گرم بر مول) و امکان نفوذ بیشتر، دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل بیشتری را در ساختار چوب میسر می‌سازد که بر اساس نتایج طیف‌سنجی، احتمالاً این امر به تسهیل اصلاح منجر شد. پیک ناحیه 2890cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد (۱۴) که شدت آن متعاقب اصلاح افزایش یافت. افزایش شدت این پیک را می‌توان به اضافه شدن بخش‌های هیدروکربنی پلیمرهای متیل متاکریلات و وینیل تری اتوکسی سیلان به ساختار چوب نسبت داد. پیک ناحیه 1734cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل چوب است (۲، ۱۵) که در نمونه‌های حاوی مونومر متیل متاکریلات در مقایسه با شاهد افزایش یافت که علاوه بر کربونیل چوب، شاهد افزایش استری متیل متاکریلات را نیز دارا می‌باشد. وینیل تری اتوکسی سیلان، در حضور آغازگر

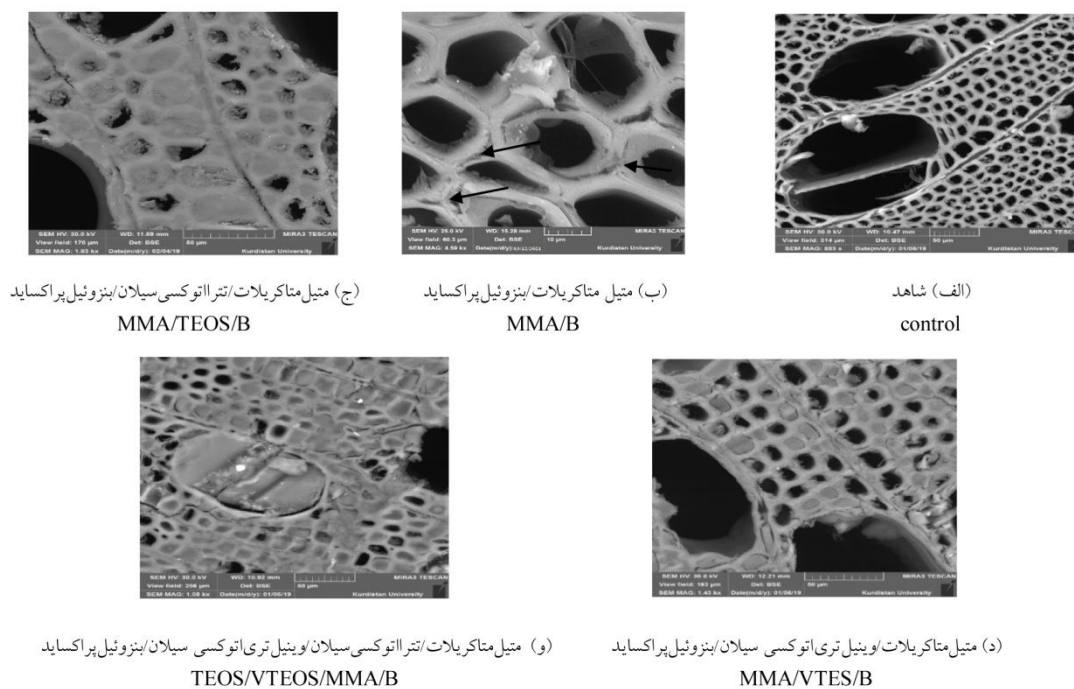


شکل ۱- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز سطوح مختلف شاهد و تلفیقی: شاهد (Control) و سطوح اصلاح شده: متیل متاکریلات (MMA)، تتر اتوکسی سیلان/متیل متاکریلات/بنزوئیل پراکساید (TEOS/MMA/B)، وینیل تری اتوکسی سیلان/متیل متاکریلات/بنزوئیل پراکساید (VTEOS/MMA/B)، تتر اتوکسی سیلان/ وینیل تری اتوکسی سیلان/متیل متاکریلات/بنزوئیل پراکساید (TEOS/VTEOS/MMA/B).

Figure 1. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) of control and modified level: control, modified with MMA/B, TEOS/MMA/B, VTEOS/MMA/B and TEOS/VTEOS/MMA/B.

شبکه‌ای، توانایی برقراری اتصال با مونومر متیل‌متاکریلات را ندارد و صرفاً با کاهش قطبیت ساختار چوب، به امتزاج‌پذیری فیزیکی بهتر دیواره اصلاح‌شده با پلیمر متیل‌متاکریلات می‌انجامد. وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان از طریق گروه‌های سیلانی می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلول واکنش جانشینی دهد و در حضور آغازگر نیز از انتهای پیوند دوگانه با مونومرهای وینیلی واکنش دهد (۴، ۱۱، ۱۷) و بدون فاصله مشهودی، به دیواره سلولی متصل شود (شکل ۲(د)). در اصلاح تلفیقی، سیلان وینیلی امکان برقراری پیوند بین ساختار شبکه‌ای ناشی از اصلاح با تتراتوکسی‌سیلان و پلیمر متیل‌متاکریلات را مهیا می‌کند و فضاهای خالی حفرات و دیواره‌های سلولی چوب پرمی‌گردد (شکل ۲(و)).

ریزساختار چوب: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل‌میدانی نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده در شکل ۲ نشان داده شد. در شکل ۲(الف)، ساختار چوب شاهد به صورت کاملاً متخلخل مشاهده می‌شود. پلیمر متیل‌متاکریلات، دیواره‌های سلول‌های چوبی را پوشاند و سبب پر شدن نسبی حفرات سلولی چوب صنوبر گردید (شکل ۲(ب)). متیل‌متاکریلات، به‌عنوان مونومر وینیلی، با دیواره‌های سلول چوب واکنش شیمیایی نمی‌دهد که این امر به برهمکنش ضعیف بین پلیمر و دیواره سلولی چوب و پرشدگی کم‌تر حفرات سلولی منتهی می‌شود (۴). شکل ۲(ج) نشان‌دهنده حضور بیش‌تر متیل‌متاکریلات در ساختار چوب اصلاح‌شده با تتراتوکسی‌سیلان می‌باشد. تتراتوکسی‌سیلان علی‌رغم تشکیل ساختار

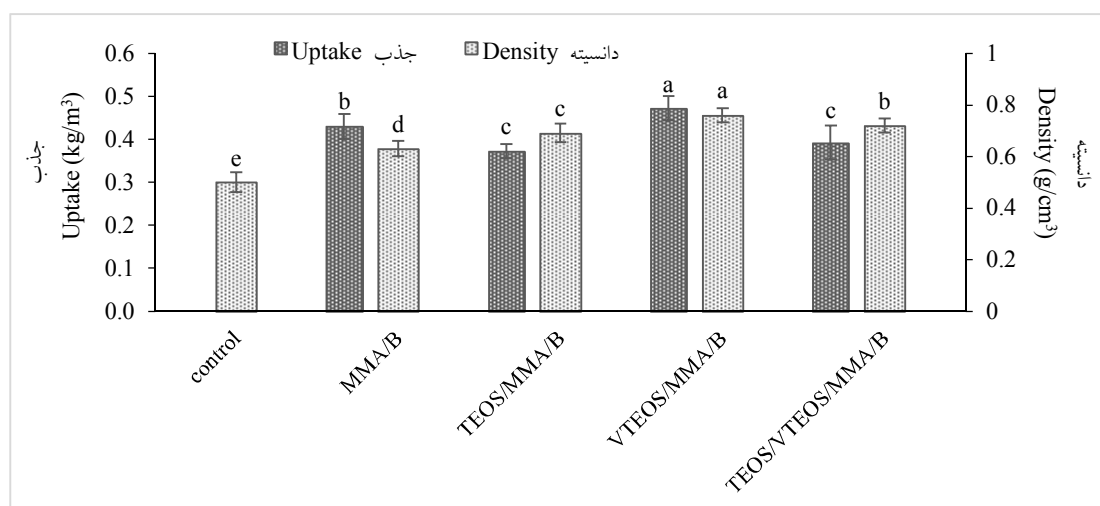


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از سطوح شاهد و اصلاح‌شده.

Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of control and modified levels.

با امکان برقراری پیوند با پلیمر، ورود دو ترکیب وینیلی و آکریلاتی هم‌زمان انجام گرفت. همچنین، مونومر وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، به دلیل حضور گروه‌های وینیلی، در حضور آغازگر در واکنش پلیمریزه شدن به همراه مونومر متیل‌متاکریلات شرکت می‌کند. بسیاری از مونومر متیل‌متاکریلات درون حفره سلول با افزایش دانسیته (شکل ۳)، به کاهش تخلخل و نفوذپذیری چوب انجامید (۱۸). ترکیب سیلانی افزایش وزن ناشی از اصلاح را در مقایسه با اصلاح مونومر آکریلاتی منفرد افزایش داد که این بهبود در اصلاح با VTEOS/MMA محسوس‌تر بود. تترائتوکسی‌سیلان، به دلیل وزن مولکولی بیشتر از سیلان وینیلی و تشکیل ساختار شبکه‌ای، به حجیم‌شدگی بیشتر دیواره ساختار چوب (۱۲) و دانسیته کم‌تر منتهی شد.

اثر اصلاح بر ویژگی‌های فیزیکی فرآورده جذب مونومر و دانسیته: بر اساس نتایج، بیش‌ترین جذب مونومر متیل‌متاکریلات در اصلاح تلفیقی VTEOS/MMA/B اندازه‌گیری شد، اما بین سطح VTEOS/TEOS/MMA/B و TEOS/MMA/B اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد (شکل ۳). افزودن ترکیب وینیلی به مونومر متیل‌متاکریلات به افزایش جذب محلول وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان/متیل‌متاکریلات انجامید. این امر را می‌توان به وزن مولکولی کم‌تر وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در مقایسه با متیل‌متاکریلات نسبت داد که توانایی ورود به منافذ ریز چوب را دارد. اصلاح با تترائتوکسی‌سیلان، به دلیل عدم برقراری اتصال با پلیمر، به صورت مجزا انجام شد و همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌شود، به حجیم‌شدگی دیواره و متعاقباً، جذب مقدار کم‌تر مونومر انجامید. در اصلاح با وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان،



شکل ۳- اثر سطوح مختلف اصلاح بر جذب مونومر و دانسیته.

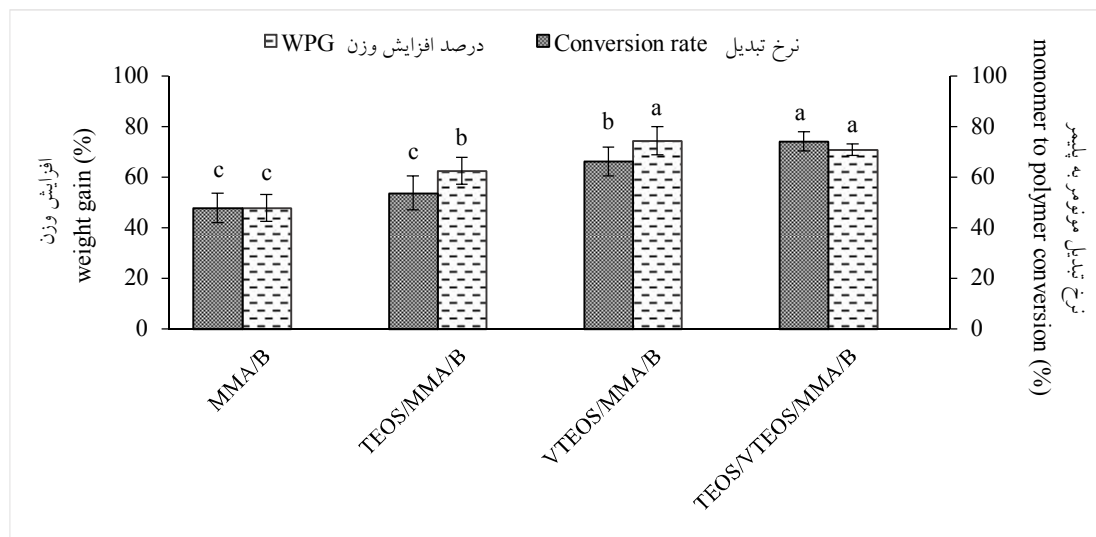
Figure 3. Effect of different modification level on monomer uptake and density.

تترائتوکسی‌سیلان، علی‌رغم واکنش‌پذیری بیشتر با دیواره سلولی در مقایسه با وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، به افزایش وزن و نرخ تبدیل کم‌تر در چوب پلیمر انجامید. این امر می‌تواند به برقراری پیوند بین ترکیب

نرخ تبدیل مونومر به پلیمر و افزایش وزن: حضور ترکیب سیلانی به بهبود نرخ تبدیل مونومر به پلیمر انجامید که این بهبود در اصلاح با ترکیب وینیلی‌سیلان محسوس‌تر بود (شکل ۴). اصلاح

ساختار چوب، در کنار وینیل تری اتوکسی سیلان با امکان برقراری پیوند با مونومر متیل متاکریلات، به افزایش وزن و نرخ تبدیل مونومر به پلیمر انجامید.

وینیلی سیلان و مونومر متیل متاکریلات و تشکیل کوپلیمر نسبت داده شود (۷، ۱۹، ۲۰) در سطح تلفیقی، حضور تتراتوکسی سیلان با غیرقطبی تر کردن

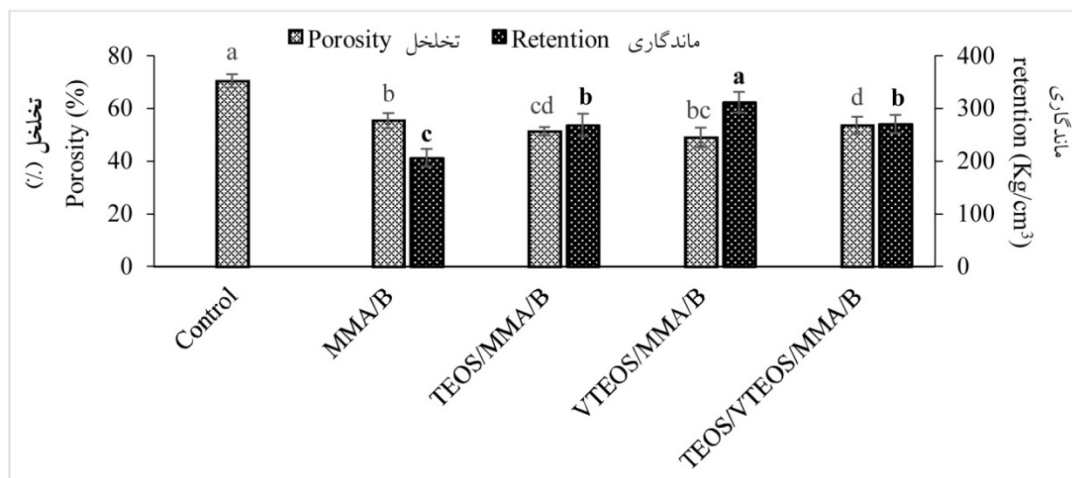


شکل ۴- اثر سطوح مختلف اصلاح بر نرخ تبدیل مونومر به پلیمر و افزایش وزن نمونه‌ها.

Figure 4. Effect of different level of modification on monomer to polymer conversion rate (c) and weight gain percentage (WPG) of samples.

مقدار ۴۸/۸۹ درصد، با بیشترین ماندگاری به مقدار ۳۱۱/۳۶ کیلوگرم بر مترمکعب گزارش گردید. بین تخلخل سایر اصلاح‌های تلفیقی با نمونه حاوی مونومر متیل متاکریلات اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد.

ماندگاری و تخلخل: نمونه‌های حاوی مونومر، تخلخل بیشتر و ماندگاری کمتری نسبت به سطوح تلفیقی نشان دادند (شکل ۵)، زیرا مونومرهای وینیلی تنها در حفره سلولی پلیمر می‌شوند (۲). کمترین تخلخل در سطح VTEOS/MMA/B به



شکل ۵- اثر سطوح مختلف اصلاح بر میزان ماندگاری اصلاح‌کننده‌ها و تخلخل نمونه‌های اصلاح‌شده.

Figure 5. Effect of different modification level on retention of modifying agents and porosity of modified samples.

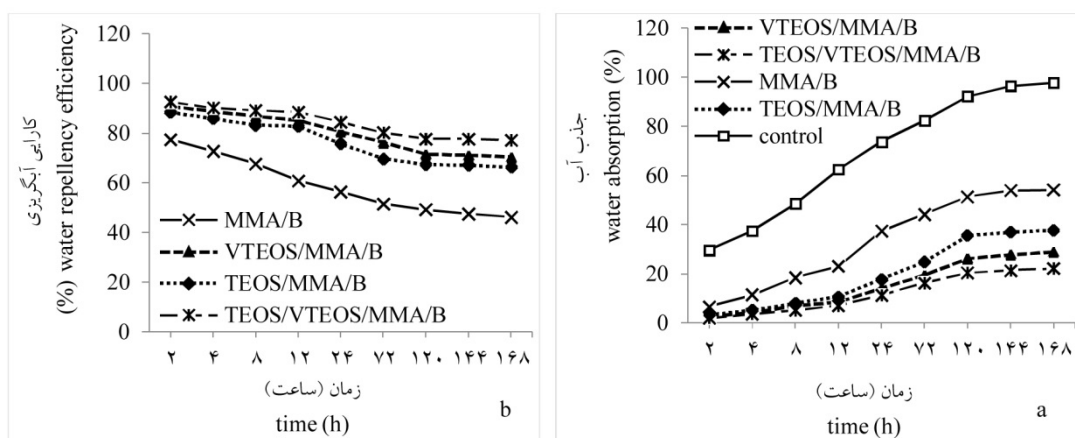
جریان رطوبت را کند می‌کند و پس از مدتی، کارایی آب‌گریزی کاهش و تغییرات ابعاد افزایش می‌یابد (۱۰، ۱۱).
 ۴. نپذیری چوب‌پلیمرها با واکنش یک واکنشگر با گروه‌های آزاد هیدروکسیل کاهش می‌یابد (۱۱).

اصلاح گروه‌های هیدروکسیل با ترکیبات سیلانی و حجیم‌شدگی دیواره سلولی به کاهش جذب مولکول‌های آب انجامید (۱۲، ۱۸). ترکیبات سیلانی از طریق ایجاد اتصالات عرضی Si-O با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی سبب حجیم‌شدگی دیواره و پرفشاری حفره و دیواره سلولی می‌شود (۱۲). جذب آب متعاقب اصلاح دیواره‌ای با تتراتوکسی سیلان بیش‌تر از سیلان وینیلی بود. این امر را می‌توان به ساختار آب‌گریز و غیرقطبی پیوند دوگانه وینیل نسبت داد (۲۱)، درحالی‌که پیوندهای تتراتوکسی سیلان قطبی و قابل‌هیدرولیز می‌باشند (۱۲). کارایی آب‌گریزی نمونه‌های حاوی متیل‌متاکریلات با افزایش زمان غوطه‌وری در آب کاهش یافت که این تنزل در تلفیق با اصلاح دیواره‌ای کم‌تر شد. این حجیم‌شدگی توانایی دیواره سلولی به تغییرات ابعاد را کاهش و ثبات ابعاد نمونه‌های چوبی را افزایش می‌دهد (۲۲).

حضور اصلاح‌کننده دیواره‌ای منجر به بهبود سازگاری بین پلیمر و دیواره سلول، ایجاد سطح یکنواخت‌تر و در نتیجه کاهش تخلخل و افزایش ماندگاری گردید. اصلاح با سیلان وینیلی با جذب، دانسیته، افزایش وزن و نرخ تبدیل بالاتر به افزایش معنی‌دار ماندگاری و کاهش تخلخل در مقایسه با تتراتوکسی سیلان منتهی شد.

جذب آب و تغییر ابعاد در آزمون غوطه‌وری طولانی‌مدت: پلیمر متیل‌متاکریلات در ساختار متخلخل چوب به کاهش معنی‌دار جذب آب در مقایسه با نمونه‌های شاهد انجامید (شکل ۶). پس از ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری، بیش‌ترین و کم‌ترین کارایی آب‌گریزی به ترتیب در اصلاح تلفیقی MMA/B و VTEOS/TEOS/MMA/B به مقدار ۷۷/۱۲ و ۴۶/۲۱ درصد اندازه‌گیری شد (شکل ۶). کاهش کارایی آب‌گریزی نمونه چوب‌پلیمر، واکنش‌دهی حجمی در پایان دوره غوطه‌وری را افزایش داد (شکل ۷).

پلیمر متیل‌متاکریلات در داخل دیواره قرار نمی‌گیرد و صرفاً به‌عنوان یک مانع فیزیکی در چوب،

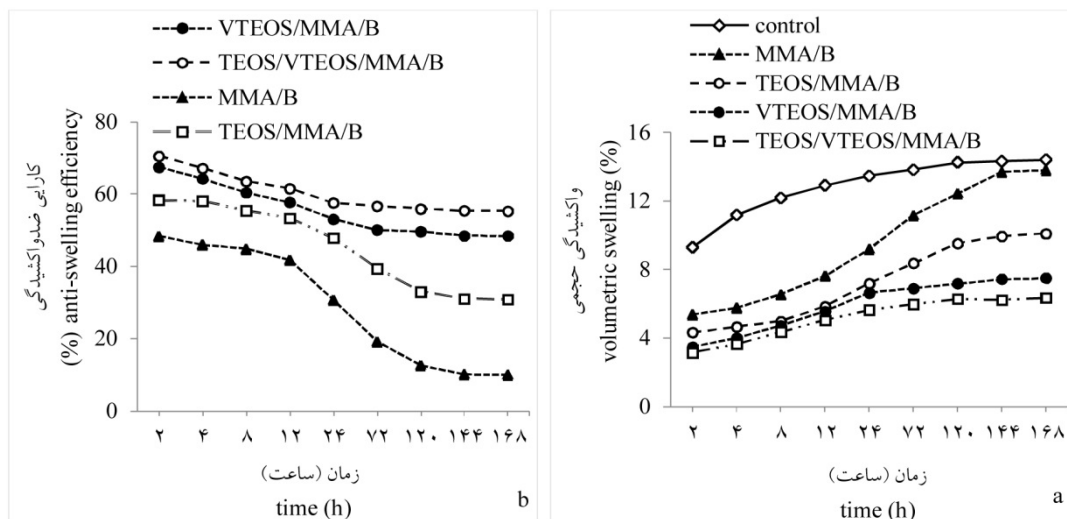


شکل ۶- اثر سطوح مختلف اصلاح بر جذب آب (a) و کارایی آب‌گریزی (b) نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده طی آزمون غوطه‌وری طولانی‌مدت.

Figure 6. Effect of different level of modification on water absorption (a) and water repellency efficiency (b) of control and modified samples during long term emersion test.

واکشیدگی با کاهش اندازه منافذ و تغییر ابعاد ثانویه در آب، موجب بهبود پایداری ابعاد می‌گردد (۲۳).

به صورت تئوری، دیواره سلولی چوب اصلاح شده به واسطه جذب ماده شیمیایی واکشیده می‌شود و این



شکل ۷- اثر سطوح مختلف اصلاح بر واکشیدگی حجمی (a) و کارایی ضد واکشیدگی (b) نمونه‌های شاهد و اصلاح شده طی آزمون غوطه‌وری.

Figure 7. Effect of different level of modification on volumetric swelling (a) and anti-swelling efficiency (b) of control and modified samples during long term emersion.

فضاهای خالی درون چوب توسط پلیمر گردید. نتایج طیف مادون قرمز تبدیل فوریه، اصلاح دیواره سلولی چوب توسط ترکیبات سیلانی را تأیید نمود. پرشدن فضای خالی و تشکیل پیوند شیمیایی بین چوب اصلاح شده و پلیمر از طریق جفت‌کننده‌های سیلانی، به کاهش جذب آب و بهبود ثبات ابعاد چوب صنوبر منتهی شد. وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، علی‌رغم واکنش‌پذیری کم‌تر، به دلیل امکان بسپارش و برقراری پیوند با متیل‌متاکریلات به بهبود محسوس‌تر ویژگی‌های چوب در مقایسه با تترائوکسی‌سیلان انجامید.

در مقایسه اثر دو ترکیب سیلانی در تثبیت ابعاد چوب پلیمر، کارایی وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان بهتر از تترائوکسی‌سیلان بود. ترکیب وینیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان علاوه بر اصلاح دیواره، از طریق برقراری پیوندهای عرضی با زنجیر پلیمر متیل‌متاکریلات و پر کردن فضای خالی بین پلیمر و دیواره سلولی چوب، خصوصیات چوب پلیمر را بهبود بخشید (۲۴).

نتیجه‌گیری

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان نمود که تلفیق اصلاح دیواره‌ای با ترکیبات سیلانی و اشباع حفرات سلولی با متیل‌متاکریلات سبب افزایش سازگاری پلیمر با دیواره سلول و اشغال حفرات و

منابع

1. Abbasi, Z., Ghorbani, M., Abedini, R., and Amininasab, S.M. 2019. Comparing the effect of modification with different silane compounds on the chemical structure and physical properties of poplar wood. *Iranian J. of Wood and Paper Industries*. 10: 2. 223-235. (In Persian)
2. Devi, R.R., Ali, I., and Maji, T.K. 2003. Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a cross linker: effect on dimensional stability and strength property. *BioResource Technology*. 88: 3. 185-188.
3. Donath, S., Militz, H., and Mai, C. 2004. Wood modification with alkoxy-silanes. *Wood Science and Technology*. 38: 7. 555-566.
4. Devi, R.R., and Maji, T.K. 2007. Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood-polymer composites. *J. of Polymer Composites*. 28: 1-5.
5. Donath, S., Militz, H., and Mai, C. 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforchung*. 60: 1. 40-46.
6. Ellis, W.D. 1994. Moisture sorption and swelling of wood-polymer composites. *Wood and Fiber Science*. 26: 3. 33-341.
7. Ellis, D.W. 2000. Wood-polymer composites: review of processes and properties, molecular crystals and liquid crystals science and technology. Section A. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 353: 1. 75-84.
8. Ghorbani, M., Nikkhah Shahmirzadi, A., and Amininasab, S.M. 2017. Physical and morphological properties of combined treated wood polymer composites by maleic anhydride and methyl methacrylate. *Wood Chemistry and Technology*. 37: 6. 443-450.
9. Ghorbani, M., Asghari Aghmashadi, Z., Amininasab, S.M., and Abedini, R. 2019a. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites. *J. of Applied Polymer Science*. 136: 1-6.
10. Ghorbani, M., Asghari Aghmashadi, Z., Amininasab, S.M., and Abedini, R. 2019b. Effect of different coupling agents on the thermal, mechanical and biological behavior of vinyl acetate-wood polymer composite. *Holzforchung*. 73: 10. 967-973.
11. Ghorbani, M., Poorzahed, N., and Amininasab, S.M. 2020. Morphological, physical, and mechanical properties of silanized wood-polymer composite. *J. of Composite Materials*. 54: 11. 1403-1412.
12. Heydari, F., Ghorbani, M., and Zabihzadeh, S.M. 2016. Effects of maleic anhydride and glycidyl methacrylate on morphological and physical properties of styrene wood-polymer. *Forest and wood products*. 69: 2. 361-374. (In Persian)
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 J.* 2: 2. 1-11.
14. Li, Y.F., Liu, Y.X., Wang, X.M., Wu, Q.L., Yu, H.P., and Li, J. 2010b. Wood-polymer composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood. *Applied Polymer Science*. 119: 6. 3207-3216.
15. Li, Y., Liu, Y., Li, J., Lv, D., and Fan, X. 2010c. Fabrication of a novel wood-based composite by in-situ polymerization of functional monomers. In: *Proceedings of the 2010 international conference on measuring technology and mechatronics automation*, Changsha, China, pp. 208-211.
16. Li, Y. 2011. Wood-polymer composites. In: P. Tesinova (eds). *Advances in composite materials-analysis of natural and man-made materials*. InTech Publication. Croatia, pp. 229-284.
17. Li, Y., Wu, Q., Li, J., Liu, Y., Wang, X.M., and Liu, ZH. 2012. Improvement of dimensional stability of wood via combination treatment: swelling with maleic anhydride and grafting with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate. *Holzforchung*. 66: 1. 59-66.
18. Mai, C., and Militz, H., 2004. Modification of wood with silicon compounds. *Inorganic silicon compounds*

- and sol-gel systems: a review. *Wood Science and Technology*. 37: 5. 339-348.
19. Nachtigall, S.M., Cerveira, G.S., and Rosa, S.M. 2007. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polymer Testing J*. 26: 5. 619-628.
20. Omidvar, A. 2010. Wood polymer composite. Gorgan Agricultural Sciences and Natural Resources University press. 127p. (In Persian)
21. Shah, G.B., Fuzail, M., and Anwar, J. 2004. Aspects of the cross linking of polyethylene with vinyl Silane. *J. of Applied Polymer Science*. 92: 6. 3796-3803.
22. Siuda, J., Perdoch, W., Mazela, B., and Zborowska, M. 2019. Catalyzed reaction of cellulose and lignin with methyltrimethoxysilane FT-IR, ¹³C NMR and ²⁹Si NMR studies. *Materials*. 12: 12. 1-15.
23. Sobhani Oskouie, F., Ghorbani, M., and Amininasab, S.M. 2016. The effects of modification with silan compound on physical properties of poplar wood (*Populus Deltoids*). *Iranian J. of Wood and Paper Science Research*. 31: 3. 458-471.
24. Yap, M.C.S., Que, Y.T., and Chiaz. L.H.L. 1991. FTIR characterization of tropical wood-polymer composites. *J. of Applied Polymer Science*. 43: 2083-2090.



Physicochemical and microscopic properties of wood polymer modified with silane compounds

Z. Abbasi¹, M. Ghorbani², R. Abedini^{*3} and S.M. Amininasab⁴

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

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

³Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran,

⁴Assistant Prof., Dept. of Chemistry, Kurdistan University, Sanandaj, Iran

Received: 05.02.2021; Accepted: 07.18.2021

Abstract

Background and Objectives: Impregnation of wood with monomers is one of the methods to improve biological and mechanical properties of wood. Methymetacrylate (MMA) is a common kind of vinyl monomers that applied broadly in wood polymer composite manufacturing. But vinyl monomers are non-polar and exclusively fill cell lumens and other void spaces, without significant effect on hydroxyl groups of wood. Therefore, despite reducing water absorption rate, the resultant wood polymer still remains hydrophil. Bonding formation between non-polar monomers and hydroxyl groups of wood through incorporated modification, probably will improve physical and mechanical properties of wood. This research performed with the purpose of investigation the effect of cell wall modification with tetraethoxy Silane (TEOS) and vinyltriethoxy silan (VTEOS) on physical properties, chemical and microscopic structure of methymetacrylate wood polymer.

Materials and Methods: Modification of poplar wood was performed by a double process vacuum/pressure, initially with TEOS and subsequently with VTEOS/MMA at presence of benzyl peroxide as initiator. At first, samples were impregnated with TEOS, and cell wall modification performed at 120 °C. Then cell wall modified samples were impregnated with MMA. In combined level, modified samples with TEOS, were impregnated simultaneously with MMA/VTEOS. Water absorption and dimensional change, chemical and microscopic structure of result wood polymer, were respectively investigated by immersing samples in water, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM).

Results: Changes in FTIR spectra confirmed wood cell wall modification with Silane compounds. Modification with TEOS/VTEOS/MMA induced the highest intensity of carbonyl peak. Presence of MMA in cell lumen and increase of its presence in structure of cell wall modified wood confirmed by SEM. Modification with Silane compounds enhanced monomer to polymer conversion rate which was more significant in vinyl Silane compound. Vinyltriethoxy Silane containing level, in spite of lower reactivity, indicated higher weight gain due to possibility of polymerization and bound formation with MMA. Water repellent efficiency of MMA containing samples were reduced with increasing immersion time in water, which cell wall modification with silane compounds decreased this reduction. The highest anti-swelling efficiency were observed in TEOS/VTEOS/MMA modification level.

*Corresponding author: r.abedini@sanru.ac.ir

Conclusion: Incorporation of cell wall modification with Silane compounds and impregnation of lumens with MMA, increased compatibility of polymer with cell wall, and also cell lumens occupied with polymer. Modification with both two Silane compounds and MMA had highest enhancement in physical properties of wood polymer composite. VTEOS in comparison to TEOS, induced significant enhancement in properties of result wood polymer composite.

Keywords: Methylmetacrylate, Silane compounds, Wood modification, Wood polymer composite

