

## بررسی هوازدگی در چوب راش استیله شده با استفاده از طیف سنجی و میکروسکوپ الکترونی

ملیحه اختری<sup>۱\*</sup> و مهدی عارف خانی<sup>۲</sup>

\*۱- مسئول مکاتبات، استادیار صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بجنورد پست الکترونیک: akhtari121@yahoo.com

۲- کارشناسی ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، مربی سازمان فنی و حرفه‌ای استان خراسان شمالی

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۸۸

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۸۸

### چکیده

در این مطالعه چوب راش استیله شده را تحت شرایط هوازدگی مصنوعی (تسریع شده) در زمانهای ۱۵۰، ۳۰۰ و ۴۵۰ ساعت قرار داده سپس سطح چوب از نظر تغییرات ترکیبات شیمیایی با استفاده از طیف‌سنجی FTIR و از نظر تغییرات ساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) تجزیه و تحلیل شده است. نتایج نشان داد که هوازدگی بر گروههای عاملی در سطح چوب تأثیر گذاشته و به ساختار پلیمری سطح چوب صدماتی وارد کرده و باعث ایجاد تغییرات شیمیایی و فیزیکی در چوب شده است. بیشترین تغییرات مربوط به گروههای عاملی لیگنین و ساختار آروماتیکی آن می‌باشد. تصاویر SEM نشان می‌دهند که ظهور تخریب‌های سطحی متناسب با زمان قرار گرفتن در شرایط هوازدگی است و در نهایت استیلایون چوب تا حدود زیادی ثبات ابعادی چوب را بالا برده و سطح چوب را در برابر هوازدگی تحت تأثیر نور و آب محافظت می‌کند.

**واژه های کلیدی:** چوب راش، استیلایون، هوازدگی مصنوعی، میکروسکوپ الکترونی (SEM)، طیف‌سنجی FTIR، تغییرات فیزیکی و تغییرات شیمیایی.

### مقدمه

چوب ساختار سه بعدی دارد و یک ماده مرکب پلیمری است که از سلولز، همی سلولز و لیگنین ساخته شده است. این پلیمرها دیواره سلولی را تشکیل می‌دهند و عهده‌دار بیشتر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چوب هستند. هنگامیکه چوب در معرض عوامل طبیعی (مانند هوا، آب و نور) و آلودگی‌های ایجاد شده به دست بشر (مانند گازهای سمی SO<sub>2</sub>، O<sub>3</sub>، بارانهای اسیدی و...) قرار می‌گیرد، یک سری تغییرات پیچیده فیزیکی و شیمیایی در آن اتفاق می‌افتد که به آن فرایند هوازدگی می‌گویند. این فرایند

مخرب اغلب باعث تغییر رنگ و تخریب فیزیکی در سطح چوب شده و شکاف و ترکهایی در سطح چوب پدیدار می‌نماید. در کنار تغییرات فیزیکی، بعضی از مواد پلیمری تشکیل دهنده چوب تجزیه شده و ماهیت شیمیایی در لایه‌های سطحی تغییر می‌کند. وقتی چوب در هوای آزاد قرار می‌گیرد، تحت تأثیر تجزیه فتوشیمیایی قرار می‌گیرد که این واکنشها عمدتاً در لیگنین صورت می‌گیرد و اشعه فرابنفش تغییرات رنگی را افزایش می‌دهد. چون لیگنین در چوب همانند یک چسب عمل می‌کند و الیاف را بهم متصل می‌کند، وقتی تجزیه شود سطح چوب از نظر مقدار

چوب و بهبود پایداری ابعاد آن، به عنوان نقطه آغازی در اصلاح شیمیایی چوب صورت پذیرفت. بررسی های Kalnins (۱۹۸۴) بر روی تأثیر اشعه قرمز و اشعه فرابنفش بر روی چوب اصلاح شده نشان داد که چوبهای استیل دار شده در برابر امواج مرئی و نامرئی مقاومت نوری دارند اما تغییرات رنگی ناچیزی در سطح آنها ایجاد می شود. Sudiyani و همکاران (۲۰۰۲ و ۱۹۹۶) چوب شب‌خسب و Sugi را با انیدریداستیک، اکسید پروپیلن، پارافرمالدئید، دی متیل‌سول دی هیدروکسی اتیلن اوره (DMDHEU) و رزین فنل فرمالدئید (PF) تیمار کردند و هوازگی آنها را بدنال یک سال قرار گرفتن در هوای آزاد مورد ارزیابی قرار دادند. آنها گزارش کردند که بهترین بهبود در چوب اصلاح شده با PF و بدنال آن چوب اصلاح شده با انیدریداستیک بوده است و نتیجه گرفتند که اصلاح دیواره سلولی مانند استیلاسیون، بنزیلاسیون و غیره و پرکردن حفره‌ها (Lumen Filling) با متیل متاآکریلات می‌تواند چوب را در برابر تخریب UV محافظت نمایند. Evans (۲۰۰۰)، تأثیر هوازگی بر چوبهای استیل دار شده با درجه های مختلف درصد استیلاسیون (درصد افزایش وزن (WPG)) را مورد بررسی قرار داد و نتیجه گرفت که با افزایش WPG در چوب اصلاح شده، مقاومت به هوازگی افزایش می‌یابد. Sundell (۲۰۰۱) به این نتیجه رسید که در بین روشهای مختلف اصلاح شیمیایی چوب، به نظر می‌رسد استیلاسیون بهترین روش باشد که در آن گروههای استیل جایگزین گروههای هیدروکسیل در بخشهای آروماتیک و آلیفاتیک لیگنین می‌شوند. در استیلاسیون چوب، گروه هیدروکسیل فنولیک تبدیل به گروه استیل می‌شود و در نتیجه بر اثر تابش نور، از تشکیل رادیکالهای فنوکسی جلوگیری

سلولز غنی تر شده و سلولز که حساسیت کمتری در برابر تخریب بر اثر پرتوهای فرابنفش دارد، به مرور زمان تضعیف شده و طی بارندگی از سطح چوب شسته می‌شود. گرچه پژوهش‌های بسیاری برای یافتن راه‌حل مناسب برای افزایش دوام چوب در برابر عوامل مخرب انجام شده و این پژوهشها به نتایج خوبی منجر شده‌اند، اما بسیاری از مواد حفاظتی پیشنهادی از لحاظ زیست‌محیطی و سلامت انسان مورد تأیید نیستند. پس برای اجتناب از آثار سوء مواد روشهای مذکور، می‌بایست روند تحقیقات همسو با مسائل زیست‌محیطی باشد. استیله کردن چوب و مواد مرکب یکی از روشهای اصلاح شیمیایی دوستدار طبیعت است که بر روی بسیاری از ویژگیهای کاربردی این فرآورده‌ها تأثیر مثبت دارد و مسائل و عوارض مواد حفاظتی خطرناک را ندارد. چوب و مواد لیگنوسلولزی استیل‌دار شده امکان کاربرد این فرآورده‌ها را در طیف وسیع‌تری مهیا می‌کنند که قبلاً به دلایل فنی امکان‌پذیر نبوده است. برای مثال، در مصارف بیرون ساختمان می‌توان از چوبهای استیل‌دار شده استفاده کرد که نه تنها در برابر جذب رطوبت مقاوم هستند بلکه می‌توانند در برابر تخریب فتوشیمیایی دوام بیاورند و تغییر رنگ ندهند و در عین حال مقاومت مکانیکی خود را نیز حفظ کنند. هر ساله مبالغ زیادی در جهت حفاظت سطح چوبهاییکه در معرض عوامل آب و هوایی قرار می‌گیرند، صرف می‌شود و یا تلاش‌هایی در جهت بازیابی چوبهایی که در معرض هوازگی قرار گرفته‌اند می‌شود. این اهمیت دارد که اطلاعات زیادی درباره جزئیات ساز و کار فرایند هوازگی جمع‌آوری شود.

نخستین تلاش‌ها برای استیله کردن چوب توسط Tarkow و Stamm (۱۹۴۷) و Goldstein و همکاران (۱۹۶۱) با هدف کاهش آبدوستی (جذب رطوبت) توسط

برش‌های اولیه به صورت گرده‌بینه آماده و به مدت ۳ ماه نگهداری شدند تا رطوبت آنها به رطوبت تعادل محیط نزدیک شود. بعد یک گرده‌بینه به طور تصادفی انتخاب و در نهایت نمونه‌های مورد نیاز به ابعاد  $150 \times 75 \times 5$  mm (ابعاد مورد نیاز برای دستگاه هوازدگی مصنوعی) تهیه شد. برای هر تیمار پنج تکرار در نظر گرفته شد. همچنین ماده شیمیایی مورد نیاز (انیدریداستیک) به میزان ۱۵۰ لیتر از صنایع شیمیایی اصفهان تهیه گردید. آزمایشهای مربوط به استیلاسیون، طیف سنجی و میکروسکوپ الکترونی در آزمایشگاه تخصصی واحد علوم تحقیقات تهران و آزمایش هوازدگی مصنوعی در شرکت ایتراک (زیر نظر شرکت ایران خودرو) انجام شده است.

#### فرایند استیله کردن (Acetylation)

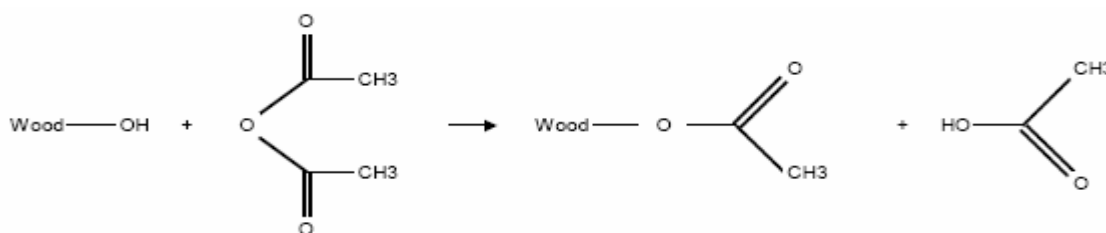
استیله کردن یکی از مهمترین روشهای اصلاح شیمیایی است که در آن گروههای استیلی (به عنوان بنیان آب‌گریز) یک ماده شیمیایی استیل‌دار مانند انیدریداستیک یا اسید استیک با گروههای هیدروکسیلی (به عنوان بنیان آب‌دوست) پسمارهای دیواره سلولی جایگزین می‌شود (شکل ۱). در اثر جایگزینی، ساختار شیمیایی پسمارهای مزبور تغییر می‌یابد و گروههای هیدروکسیل در بخشهای آروماتیک و آلیفاتیک لیگنین با گروههای استیل جایگزین شده و با تغییر گروه هیدروکسیل فنولی با گروه استیل، از تشکیل رادیکالهای فنوکسی در زمان تابش اشعه جلوگیری می‌شود و این باعث کاهش حساسیت چوب به تخریب نوری می‌شود. همچنین چوب استیل‌دار شده در شرایط رطوبتی بالا ثبات ابعاد دارد.

می‌شود و این باعث کاهش حساسیت چوب به تخریب نور می‌شود. بررسی‌های Mohebbi و Militz (۲۰۰۳) نشان می‌دهد که استیلاسیون تا بالای ۱۰-۸ درصد در گونه راش اروپا، فعالیت قارچ رنگین‌کمان را به شدت محدود می‌کند و افزایش شدت تیمار تا بیش از ۱۰ درصد عملاً فعالیت این قارچ را متوقف می‌سازد. زیرا به‌رغم رشد ریشه‌های قارچ در درون حفره‌های سلولی، پسمارهای دیواره‌های سلولی در دسترس قارچ قرار ندارند و بدین ترتیب قارچها بر اثر فقدان مواد غذایی، از گرسنگی می‌میرند. Williams (۲۰۰۵) در طی هوازدگی در هوای آزاد، آب به طور مکانیکی سطح را می‌ساید و فراورده‌های تخریب را شستشو می‌دهد. احتمالاً آب همی‌سلولزها (به‌خصوص در سطح) را هیدرولیز می‌کند. زمانی که لیگنین تخریب می‌شود همی‌سلولزها در برابر هیدرولیز آسیب‌پذیرتر می‌شوند.

این تحقیق به بررسی میزان تغییرات ترکیبات شیمیایی و تغییرات ساختار بیولوژیکی چوب یک گونه مهم پهن برگ داخلی (راش *Fagus orientalis Lipsky*) استیل‌دار شده طی هوازدگی می‌پردازد. به این منظور از هوازدگی مصنوعی استفاده شده است، زیرا قابل کنترل و قابل تکرار است و ارتباط خوبی با هوازدگی طبیعی دارد. طیف‌سنجی FTIR یک روش سریع و آسان برای تعیین چگونگی ساختار شیمیایی چوب و تغییر آنهاست و از مزایای آن این است که با مقادیر بسیار کم ماده جواب می‌دهد، ماده اصلی از بین نمی‌رود (آزمون غیر مخرب) و سرعت عمل بالایی دارد.

#### مواد و روشها

چوب (راش ایرانی) مورد نیاز در این تحقیق از جنگل شنود سیاهکل تهیه شده است که پس از انجام



شکل ۱- واکنش چوب با انیدرید استیک

### استیله کردن نمونه‌های آزمونی

ابتدا نمونه‌های چوبی راش را بوسیله آب گرم (۷۵ °C) آب‌شوئی کرده، بعد در اتو خشک کرده و وزن خشک نمونه‌ها را قبل از استیله شدن بدست آورده و دسیکاتور را ۲-۳ بار بوسیله استون شستشو داده و نمونه‌های چوبی را داخل دسیکاتور محتوی انیدریداستیک قرارداد، سپس به مدت نیم ساعت خلا (۰/۵ at) وارد کرده و به مدت ۲۴ ساعت به همین حالت گذاشتیم؛ پس از گذشت ۲۴ ساعت نمونه‌ها را خارج کرده و داخل فویل آلومینیومی پیچیده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۲۰ °C در اتو قرار داده تا انیدریداستیک کاملاً در دیواره سلولی تثبیت شود (درجه حرارت بیشتر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد باعث افت همی سلولزها می‌شود). نمونه‌های استیله شده را آب‌شوئی کرده تا انیدریداستیک اضافی خارج شود و بوی انیدریداستیک از بین برود. نمونه‌ها را به مدت ۲۴ ساعت در اتو با درجه حرارت ۱۰۵ °C قرار داده تا وزن خشک نمونه‌ها بعد از استیلاسیون بدست آید. با داشتن وزن خشک نمونه‌ها قبل و بعد از استیلاسیون می‌توان افزایش وزن (WG) (% نمونه‌ها یا درصد استیلاسیون را با استفاده از فرمول زیر محاسبه کرد.

$$\text{درصد افزایش وزن} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

(Weight gain)

W<sub>2</sub>: وزن خشک نمونه‌ها پس از استیلاسیونW<sub>1</sub>: وزن خشک نمونه‌ها قبل از استیلاسیون

### هوازذگی مصنوعی نمونه‌های آزمونی

برای انجام فرایند هوازذگی کامل (نور + آب) نمونه‌ها در دستگاه هوازذگی مصنوعی Atlas Xenon test Beta تحت شرایط دمای ۴۰-۵۰ °C، رطوبت نسبی ۵۰٪ و نمونه‌ها تحت تابش اشعه UV (۳۰۰ nm) و اشعه مرئی (۷۵۰ nm) قرار گرفتند و هر ۱۰۲ دقیقه تابش اشعه حدود ۱۸ دقیقه بارش (اسپری آب) برای دوره‌های زمانی مورد نظر (۳۰۰ و ۱۵۰ ساعت) تعیین شده است. عملکرد و طرز کار دستگاه با توجه به استاندارد D 27 5439 می‌باشد. پس از هوازذگی، نمونه‌ها برای مراحل طیف‌سنجی و میکروسکوپ الکترونی آماده شدند.

### طیف‌سنجی FTIR

با توجه به اینکه تأثیر هوازذگی بیشتر در سطح نمونه‌ها می‌باشد، برای طیف‌سنجی FTIR، حدود ۲mm از سطح نمونه‌های خشک شده تراشیده تا آسیاب و از یک الک 40mesh عبور داده شد. سپس قرصهای کوچکی از پودر چوب و KBr (هیچ جذب و نشری ندارد) تهیه کرده و با استفاده از طیف‌سنج Bruker Vectra 22 FTIR مجهز به ثبت کننده Dura Sample IR II TM در قدرت تفکیک طیفی ۴ cm<sup>-1</sup> و ۲۴  $\frac{\text{scan}}{\text{min}}$  مورد بررسی قرار گرفتند.

مشاهده می شود که در اطراف ناحیه  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ، نویزها افزایش یافته که احتمالاً به علت وجود آب اضافی در نمونه های در تماس با بخار آب در طیف سنجی بوده است. جذب  $1507 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط با ارتعاشات ساختار آروماتیکی لیگنین می باشد. تغییر شکل C-H در لیگنین و کربوهیدراتها در امواج با طول موج  $1460 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات ساختار آروماتیکی لیگنین در  $1425 \text{ cm}^{-1}$  خود را نشان داده است. جذب در  $1375 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به خمش C-H در سلولز و تغییر شکل C-H در لیگنین می باشد و جذب مربوط به حلقه سیرنجیل با کشش C-O در لیگنین در طول موج  $1330 \text{ cm}^{-1}$  اتفاق می افتد. جذب در  $1250 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط با خمش در صفحه OH سلولز است و استراحت حلقه گوآیاسیل با کشش C-O مربوط به حلقه گوآیاسیل در  $1275 \text{ cm}^{-1}$  و کشش C-O در سلولز و همی سلولزها در  $1035 \text{ cm}^{-1}$  و تغییر شکل در صفحه C-H آروماتیکی، نوع گوآیاسیل و تغییر شکل C-O و الکل نوع اول در  $1030 \text{ cm}^{-1}$  اتفاق می افتد. در ناحیه  $896 \text{ cm}^{-1}$  تغییر شکل C-H در سلولز به وقوع می پیوندد.

## میکروسکوپ الکترونی (SEM)<sup>1</sup>

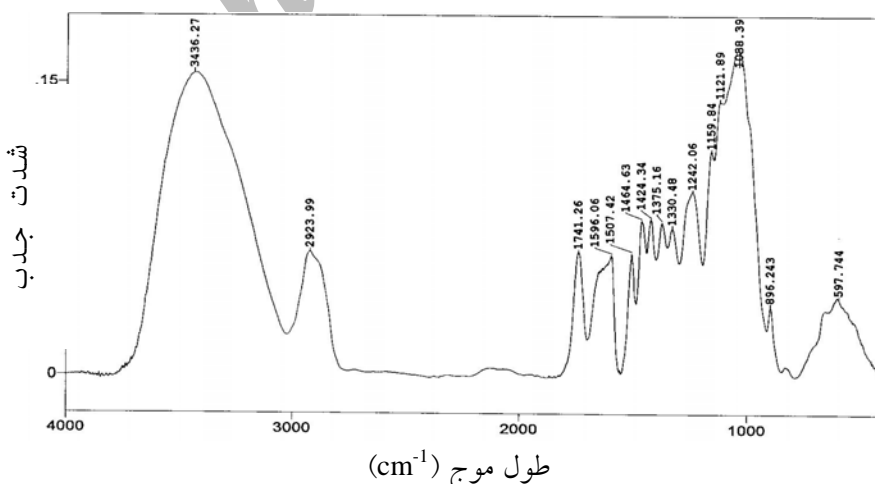
برای بررسی تغییرات ساختاری نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی مدل Leo 440 I استفاده شد. نمونه های به ابعاد  $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}$  تهیه کرده و سطح نمونه ها بوسیله لایه نازکی از طلا پوشش داده شد.

## نتایج

### طیف سنجی FTIR

#### طیف سنجی FTIR در چوب تیمار نشده

طیف FTIR چوب راش (شکل ۲) نشان می دهد که یک جذب کششی O-H خیلی قوی و گسترده در  $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$  متمرکز شده است و یک جذب دوتائی از ارتعاشات کششی C-H در  $2922 \text{ cm}^{-1}$  متمرکز شده است. محدوده  $1740-1720 \text{ cm}^{-1}$  کشش C=O غیر مزدوج و مرتبط با گروه های کربونیل، آلدهید و کتون موجود در لیگنین و همی سلولزها (زیلان) می باشد. جذب در حدود  $1660 \text{ cm}^{-1}$  احتمالاً مربوط به دیگر ترکیبات دارای گروه های کربونیل در چوب و  $\text{H}_2\text{O}$  جذب شده در سلولز را نشان می دهد. در بسیاری از طیف های FTIR

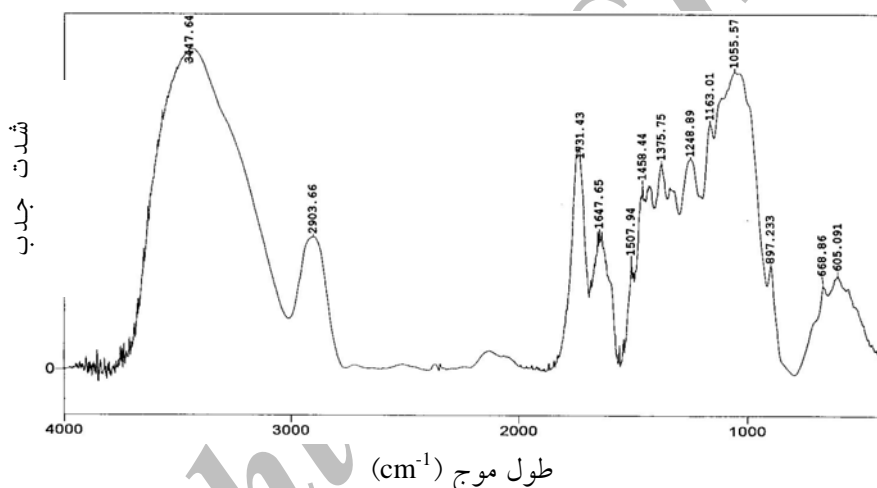


شکل ۲- طیف سنجی FTIR، بین  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$  چوب راش

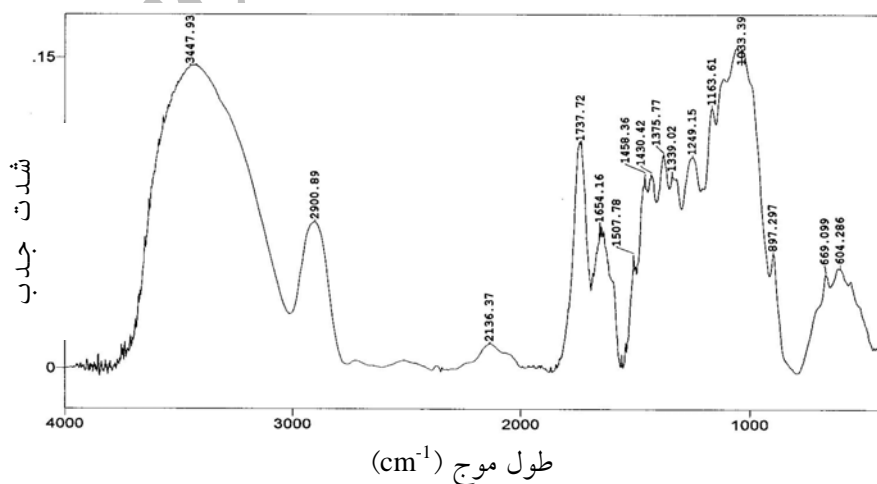
### طیف سنجی FTIR هوازدگی کامل (نور و آب) در چوب تیمار نشده

طیف FTIR چوب راش هوازده شده طی ۱۵۰ ساعت (شکل ۳) نشان می‌دهد که شدت جذب در  $1647\text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته که مربوط به  $\text{H}_2\text{O}$  جذب شده در سلولز می‌باشد. همچنین شدت جذب در پیوندهای  $1507\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات ساختار آروماتیکی لیگنین) و  $1458\text{ cm}^{-1}$  (تغییر شکل C-H در لیگنین و کربوهیدراتها) و  $1330\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش  $\text{C}_1\text{-O}$  در مشتقات سیرنجیل لیگنین) به شدت کاهش پیدا کرده و شدت

جذب در  $1375\text{ cm}^{-1}$  (خمش C-H در سلولز و لیگنین) تا حدودی افزایش یافته و پیوندها با طول موج  $1055\text{ cm}^{-1}$  تقریباً استوار باقی مانده است. با افزایش زمان هوازدگی تا ۳۰۰ ساعت (شکل ۴) یک ناپدیدشدگی مجازی در پیوند  $\text{cm}^{-1}$   $1457$  و جذب  $1510\text{ cm}^{-1}$  آروماتیکی بوجود آمده است که با کاهش شدت جذب  $1600\text{ cm}^{-1}$  و کاهش در مقاومت نسبی جذب کربونیل همراه هستند. با افزایش مدت زمان هوازدگی در نواحی کششی پیوندهای C-H و O-H تغییرات قابل توجهی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۳- طیف سنجی FTIR، بین  $5000\text{ cm}^{-1}$  -  $500\text{ cm}^{-1}$  چوب راش هوازده شده با نور و آب (۱۵۰ ساعت)

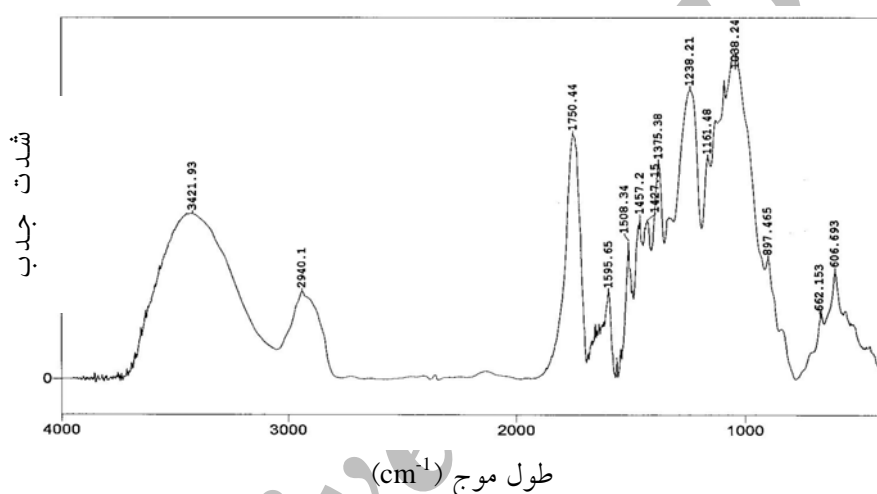


شکل ۴- طیف سنجی FTIR، بین  $5000\text{ cm}^{-1}$  -  $500\text{ cm}^{-1}$  چوب راش هوازده شده با نور و آب (۳۰۰ ساعت)

### طیف‌سنجی FTIR در چوب استیله شده

از مقایسه بین طیف IR نمونه‌های شاهد استیل‌دار شده (شکل ۵) و استیل‌دار نشده (شکل ۲) تفاوت‌های آشکاری مشاهده می‌شود. همانطور که انتظار می‌رود، در نمونه‌های استیل‌دار شده پیوند جذب کربونیل قویتری در  $1750\text{ cm}^{-1}$  ایجاد شده است. همچنین، جذب‌ها در  $1375$  و  $1238\text{ cm}^{-1}$  پیک قویتری را نشان می‌دهند که به طور

آشکار می‌توان آن را به حضور گروه‌های استیل جایگزین با بسیاری از گروه‌های O-H موجود در پلیمرهای چوب نسبت داد. پیوند کششی O-H ( $3439\text{ cm}^{-1}$ ) از نظر شدت و عرض کاهش یافته و شدت پیک در ناحیه C-H نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی جدید متصل به پیوند C-H می‌باشد.

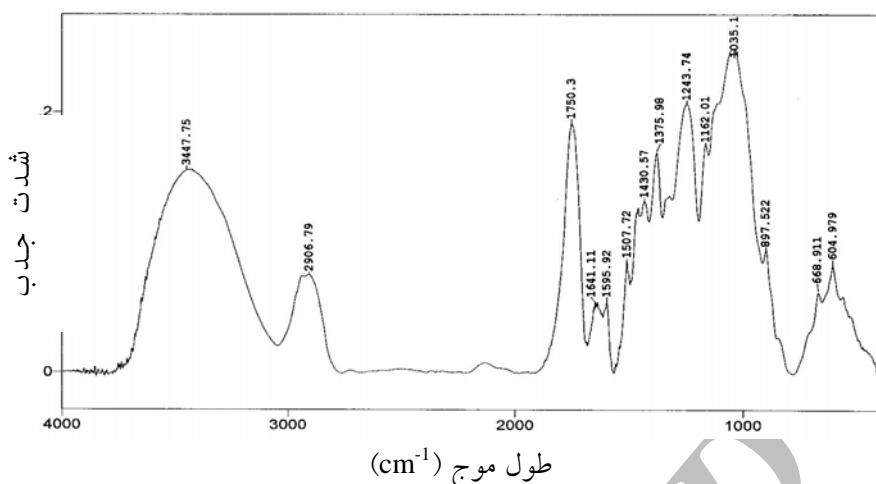


شکل ۵- طیف‌سنجی FTIR، بین  $5000$ – $4000\text{ cm}^{-1}$  چوب راش استیله شده

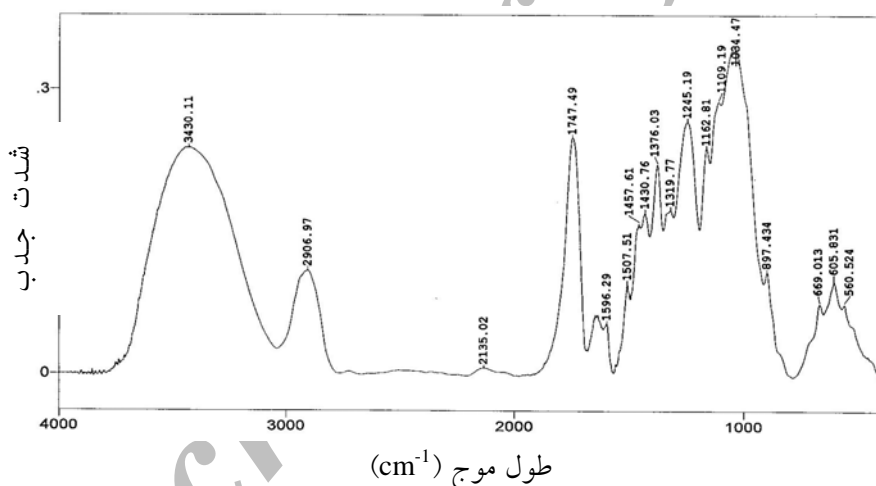
کاهش پیدا کرده، همچنین جذب پیک  $1507\text{ cm}^{-1}$  کاهش پیدا کرده و پیک‌های مربوط به جذب‌های حدود  $1600\text{ cm}^{-1}$  تقریباً مخفی شده و به طور کلی شدت جذبها در محدوده  $1700$ – $1000\text{ cm}^{-1}$  نسبتاً افت داشته‌اند (شکل ۷). هریک از تغییرات بوجود آمده در شدت جذبها، بعلت مستتر شدن گروه‌های اصلی در اثر حضور جذب‌های کربونیل می‌باشد. در ناحیه طول موج بالاتر، پیوند کششی O-H ( $3421\text{ cm}^{-1}$ ) تقریباً تغییر نکرده و شدت جذب C-H در  $2906\text{ cm}^{-1}$  متقارن تر شده است.

### ج- طیف‌سنجی FTIR هوازگی کامل (نور و آب) در چوب تیمار نشده

پس از ۱۵۰ ساعت هوازگی کامل، یک پیک جدید در ناحیه  $1641\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به جذب گروه‌های اشباع نشده می‌باشد، ایجاد شده است و شدت پیک در  $1425\text{ cm}^{-1}$  (تغییر شکل C-H در لیگنین) و  $1457\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش ساختار آروماتیکی لیگنین) تا حدودی کاهش پیدا کرده است (شکل ۶). اما پس از ۳۰۰ ساعت هوازگی کامل، شدت پیک ایجاد شده در ناحیه  $1641\text{ cm}^{-1}$  و  $1596$



شکل ۶- طیف‌سنجی FTIR، بین  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  چوب راش استیله شده و هوازده شده با نور و آب (۱۵۰ ساعت)



شکل ۷- طیف‌سنجی FTIR، بین  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  چوب راش استیله شده و هوازده شده با نور و آب (۳۰۰ ساعت)

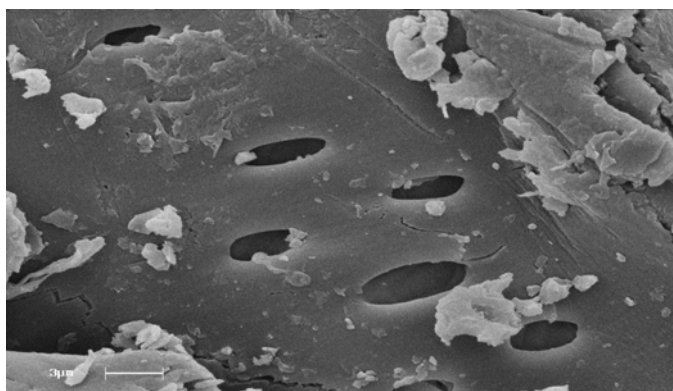
هاله‌ای می‌باشند. دهانه این منافذ تقریباً گرد و قرینه است و لبه‌ها و کناره‌های آنها سالم و بدون عیب می‌باشد.

تجزیه و تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی

- چوب راش تیمار نشده

شکل ۸ تصویر SEM چوب راش را نشان می‌دهد، همانطور که مشاهده می‌شود دیواره آوندی دارای منافذ



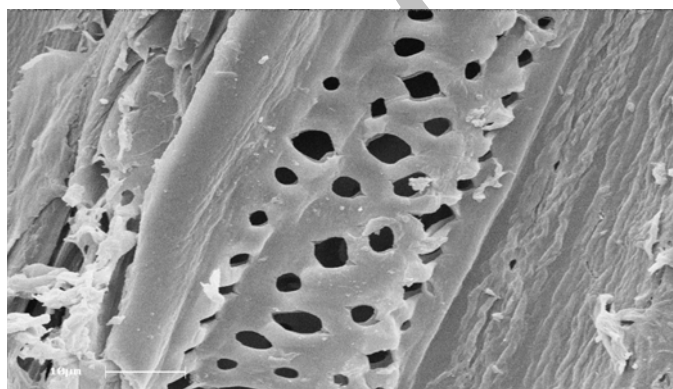


شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش

نسبت به سطح نمونه شاهد، تغییرات فیزیکی در سطح چوب ایجاد شده است و ترک‌های ریزی در منافذ آوندی ایجاد شده است.

هوازگی در چوب راش تیمار نشده

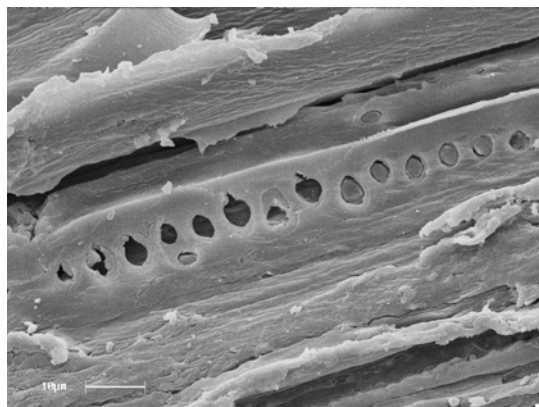
شکل ۹ نمای سطحی چوب راش هوازده شده طی ۱۵۰ ساعت را نشان می‌دهد، همانطور که مشاهده می‌شود



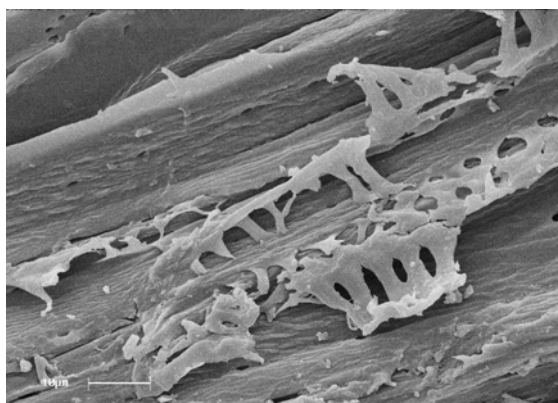
شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش، طی ۱۵۰ ساعت هوازگی کامل

افزایش پیدا کرده است (شکل ۱۰- الف) و متعاقباً در دیواره منافذ نیز ترک‌هایی ایجاد شده است. به طوری که منجر به پاره شدن تیغه منفذدار نرده ای در آوندهای کوچکتر شده است (شکل ۱۰- ب).

شکل ۱۰ ریز نگار سطح چوب راش هوازده شده طی ۳۰۰ ساعت را نشان می‌دهد. مقدار تغییرات فیزیکی در کل سطح چوب افزایش یافته و عمق ترک‌های ایجاد شده در جهت میکروفیبریل‌ها در لایه S<sub>۲</sub> در طول فیبر



(ب)



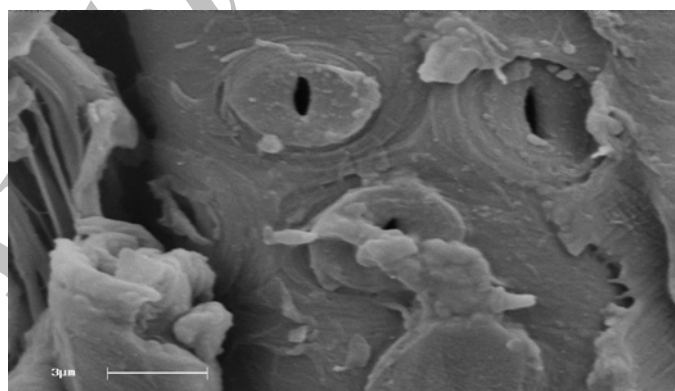
(الف)

شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش در طی ۳۰۰ ساعت هوازدهی کامل

حجم مواجه می‌شوند. Sander و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند که دیواره سلولی بر اثر استیله شدن متورم و حفره‌های سلولی کوچکتر می‌شوند و میزان افزایش حجم با شدت تیمار رابطه مستقیمی دارد، یعنی هرچه ماده واکنش یافته بیشتر باشد، دیواره سلولی نیز حجیم‌تر خواهد بود.

#### چوب راش استیله شده

دیواره منافذ آوندی در چوب راش پس از فرایند استیلاسیون متورم شده و ضخامت دیواره آن افزایش یافته و قطر منفذ آن کاهش می‌یابد (شکل ۱۱). در واقع یکی از مهمترین و شاخص‌ترین اثرهای استیله کردن، تورم و افزایش حجم ماده استیله شده است. پس از واکنش چوب و جایگزینی گروه‌های استیل، دیواره‌های سلولی با افزایش

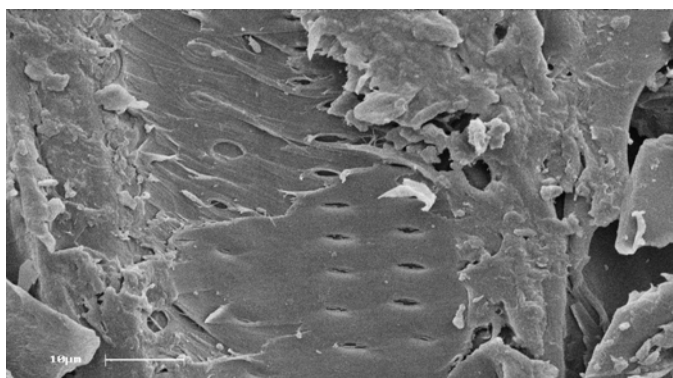


شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش استیله شده

## هوازدهی در چوب راش استیله شده

شکل ۱۲ نمای سطح شعاعی چوب راش استیله شده پس از ۱۵۰ ساعت هوازدهی کامل را نشان می دهد. میزان تغییرات فیزیکی در سطح نسبت به سطح نمونه شاهد

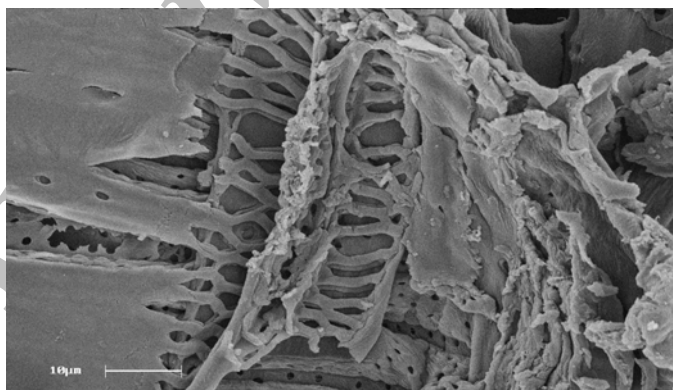
هوازده شده بسیار کمتر است و تقریباً سطح یکنواخت تری دارند و دیواره منافذ آوندی تقریباً تغییر پیدا نکرده است.



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش استیله شده در طی ۱۵۰ ساعت هوازدهی کامل ( $10\mu\text{m}$ )

شکل ۱۳ سطح شعاعی چوب راش استیله شده، پس از ۳۰۰ ساعت هوازدهی کامل را نشان می دهد. در مقیاس بزرگتر ترک های ریز تا حدودی در سطح مشاهده می

شود و در مقیاس کمتر روزه های هلالی تقریباً تغییری پیدا نکرده اما در تیغه آوندی نردبانی در بخش هایی پارگی مشاهده می گردد.



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شعاعی چوب راش استیله شده در طی ۳۰۰ ساعت هوازدهی کامل ( $10\mu\text{m}$ )

## نتیجه گیری

هوازدهی بوسیله نور، رطوبت و فاکتورهای دیگری مانند درجه حرارت و آلودگی های جوی بوجود می آید.

نفوذ اشعه UV در چوب در حدود  $75\mu\text{m}$  از سطح چوب می باشد و می توان گفت هوازدهی عملکرد سطحی دارد. مطالعه در زمینه عملکرد هوازدهی چوب توسط

روی هوازدهی گونه پهن برگ انجام دادند، نتیجه گرفتند که بلوط سفید و افرای سخت نسبت به سپیدار لرزان و صنوبر زرد مقاومت بیشتری در برابر هوازدهی دارند، زیرا آنها دانسیته بیشتری دارند. پهن برگان و سوزنی برگان نسبت سلولز به لیگنین متفاوتی دارند و ساختار لیگنین آنها نیز متفاوت است. پهن برگان لیگنین کمتری دارند و در مقایسه با سوزنی برگان گروههای فنولی دی متوکسی بیشتری دارند و ممکن است این گروهها تأثیر زیادی بر ممانعت از تشکیل رادیکالهای آزاد طی فرایند فتوشیمیایی اولیه داشته باشند. در نمونه چوب استیل دار شده، پیک مشاهده شده در  $1736 \text{ cm}^{-1}$  قویتر شده و پیک مربوط به پیوند O-H ( $3439 \text{ cm}^{-1}$ ) از نظر شدت و پهنا کاهش یافته است که علت آن حضور گروههای استیل و جایگزینی آنها با بسیاری از گروههای OH موجود در پلیمرهای چوب است. به طور کلی تغییرات در شدت پیکهای هوازدهی در چوبهای استیل دار شده نسبت به نمونههای شاهد (فقط استیل شده) کمتر از تغییرات ایجاد شده در طیفهای بدست آمده از هوازدهی نمونههای شاهد است. در نتیجه می توان گفت استیل کردن چوب می تواند مقاومت چوب را در برابر هوازدهی تا حدودی افزایش دهد. ساختار حفرات آوندی نمونه شاهد (هوازده نشده) تقریباً دارای دهانه ای دایره ای و قرینه است و لبه های آنها سالم و بدون عیب هستند اما با هوازدهی، ترک هایی در دیواره آنها ایجاد می شود. ظهور تخریب های سطحی متناسب با زمان قرار گرفتن در شرایط هوازدهی است. با افزایش مدت زمان هوازدهی ساختار پونکتواسیون ها و منافذ در هم آمیخته می شود و شکاف های بزرگ در چوب تشکیل می شود. در نمونه های تیمار نشده، ترک های بسیار بزرگی در طول فیبر مشاهده می شود، در صورتی که در نمونه های

محققان زیادی و با استفاده از روشهای مختلف آزمایشگاهی شامل روشهای نوری، پرتو مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی و اسپکتروسکوپی رزونانس چرخش الکترونی (ESR) انجام شده است. نظر عموم بر این است که این فرایند بر پایه اشعه UV بنا شده است و اصولاً یک عملکرد سطحی می باشد. در این مطالعه بسیار آشکار است که هوازدهی بر گروههای عاملی در سطح چوب تأثیر می گذارد. گروههای رنگ ساز جاذب اشعه UV چوب در لیگنین وجود دارد و دیگر ترکیبات پلی فنولی و ترکیبات پلی ساکارییدی نقش کمتری در جذب اشعه UV دارند و همان طور که در طیف های بدست آمده از هوازدهی با نور تنها (اشعه UV) مشاهده شد، بیشترین تغییرات مربوط به گروههای عاملی لیگنین و ساختار آروماتیکی آن می باشد. از مقایسه شدت طیفها و تصاویر SEM بدست آمده از نمونه های چوب استیل شده و استیل نشده پس از هوازدهی می توان گفت که استیل سیون چوب می تواند سطح چوب را در برابر هوازدهی (نور و آب) محافظت کند (Rowell و همکاران ۱۹۹۳). چوب یک جذب کننده اشعه UV خوبی است و در اثر تابش اشعه UV، گروههای کروموفوری (رنگی) در آن ایجاد می شود. Lin (۱۹۸۲) معتقد بود که لیگنین در حالت طبیعی دارای مقدار کمی کینون متاید است که ممکن است کروموفورهای فعال مهمی برای جذب UV باشند. گسسته های فتوشیمیایی پیوند C-C مجاور با گروههای کربنیل در اثر هوازدهی باعث کوچک شدن و محلول در آب شدن ترکیبات شیمیایی شده و آنها را قابل آب شوئی می کند. فرایند هوازدهی ارتباط زیادی با دانسیته و ساختار مورفولوژیکی چوب دارد، تا به ترکیبات شیمیایی چوب، به طوری که Anderson و همکارانش طی مطالعه ای که بر

- acetylated to different weight gains; wood science and technology 34(2);p 151-165.
- Horn, B.A., Qiu, J., Owen, N.L., and Feist, W.C;(1992). FT-IR Studies of weathering effects in western redsedar and southern pine.In:Chemical Modification of Cellulose, FRI Bull. 176. Forest Research, Institute, Rotorua, New Zealand, pp. 67-76.
- Hrvoje Turkulin;(2004).SEM methods in surface research on wood, 26-7/04/2004,COST E 18 Final seminar
- Kalnins;(1984) Photochemical degradation of acetylated , methylated , Phenyl hydrazine-modified and Acc-treated, journal of Applied polymer Science;1984.29;p 105-115
- Lin,S,Y;(1982).Photochemical reaction mechanism of lignin. Forest Products Industries,Dep.of Forestry National Taiwan Univ.1(2):2-19
- Mohebbi B;(2003)Biological attack of acetylated wood ;thesis; Gottinge University; Gottingen:P 147
- Rowell R.M ;1986: A simplified procedure for the acetylation of Hard wood and soft wood flakes for flake board production ; journal of wood chemistry and technology ; 6(3);p 421- 448
- Rowell R.M., Lichtenberg R.S. & Larsson P. 1993, Stability of acetylated wood to environmental changes. Wood & Fiber Science 1993 25(4), 359-364
- Sudiyani, Y., Immura, Y., and Takahashi, M. (1996). Weathering effects on several properties of chemically modified wood. Proceedings: Annual Meeting of the Japan Wood Res. Soc., 46 , Kumamoto, April,1996 ,Wood Research No. 83:55-58.
- Sudiyani, Y., Fujita, M., and Immura, Y;(2002). Deposition of PF-resin on lumen surfaces and its effect on wood structure during weathering. Abstracts, 5th Pacific Wood Anatomy Conference, Yogyakarta, IAWA J. 23(4):477-478
- Sundell P . De.& M. meier ;(2001) Influence of acetylation on discoloration and weathering of (coated) wood ; cost E 18 Meeting ; Paris ; June 2001.
- Wang, S.Y. and Lin, S.J. (1991). The effect of outdoor environmental exposure on the main components of wood. Mokuzai Gakkaishi 37(10):954-963 .
- Williams, R. Sam;(2005) Weathering of Wood, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites , edited by Roger M. Rowell. ,USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.
- تیمار شده ترکها کوچکتر، باریکتر و پراکنده تر هستند. هوازدهی باعث فروپاشی سریعتر و توسعه منافذ هاله‌ای، تفکیک دیواره تراکتید های چوب تابستانه در لایه میانی و ایجاد ترک‌های کوچک در جهت میکروفیبریل‌های لایه S<sub>2</sub> در دیواره سلولی می‌شود. در چوب تیمار شده که ثبات ابعاد بیشتری نسبت به چوب تیمار نشده دارد همین عامل باعث می‌شود که بتواند ترکهای میکروسکوپی و ماکروسکوپی وسیع را محدود سازد. متلاشی شدن کامل سلولها، افت اجزای آنها و ایجاد ترک می‌تواند یک عامل اصلی برای رشد قارچ‌های تخریب کننده چوب باشند (Hrvoje Turkulin, 2004).

### منابع مورد استفاده

- پارسا پژوه، داود، شواین گروبر، ۱۳۷۲، اطلس چوب های شمال ایران، انتشارات دانشگاه تهران.
- حسینی، سید ضیاء الدین، ۱۳۷۹، مرفولوژی الیاف در چوب و خمیر کاغذ، انتشارات دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.
- محبی، بهبود، ۱۳۸۳، استیلاسیون چوب و مواد لیگنوسلولزی، دومین همایش علمی دانشگاه و صنعت چوب خراسان ۲۵-۲۲ اردیبهشت.
- میر شکرایی، سید احمد، یاوری، ۱۳۷۱، کاربرد طیف‌سنجی در شیمی آلی، انتشارات دانشگاه پیام نور.
- میر شکرایی، سید احمد، ۱۳۷۱، مبانی و کاربردهای شیمی چوب، انتشارات نشر دانشگاهی
- Anderson, E.L., Pawlak, Z., Owen, N.L., and Feist, W.C;(1991a).Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. Applied Spectroscopy 45(4):641-647 .
- Evans, P.D. and Banks, W.B;(1988).Degradation of wood surfaces by water: changes in mechanical properties of thin wood strips. Holz als Roh- und Werkstoff 46(11):427-435.
- Evans PD, AFA. Wallis& NL .Owen;(2000). weathering of chemically modified of scote pine

## Investigation effect of Weathering on Acetylated Beech Wood by FTIR Spectroscopy and Electron Microscopic

Akhtari, M.\*<sup>1</sup> and Arefkhani, M.<sup>2</sup>

1\*- Corresponding author, Assistant Prof. Wood and Paper of Islamic Azad University- Bojnourd Branch

E-mail: akhtari121@yahoo.com

2-Coach of wood technology ,Technical and Vocation Training Organization (North khorasan)

Received: Jan. 2009

Accepted: May, 2010

### Abstract

In this study acetylated Beech wood (*Fagus orientalis Lipsky*) has been subjected to a variety of artificial weathering conditions in different of times (0,150&300 h), then wood surface was analyzed for chemical changes using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and for structural changes using Scanning Electron Microscopy (SEM). Results showed that weathering process influence by the functional groups on the wood surface. Cycle of weathering (Light and water) caused the damage to the surface polymer structure and chemical and physical changes. The greatest changes caused by the functional groups and Aromatic structure of lignin. The SEM results showed that the surface of wood exposed to weathering undergoes distinct Physical changes. The surface degradation appears to be directly proportional to the time of exposure to the weathering conditions and acetylation of the wood to protect the surface from damages caused by the weathering effect of light and water.

**Key words:** Beech wood, acetylation, artificial weathering, Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), chemical changes and physical changes.