Archive of SID

فصلنامهٔ علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۰، شماره ۳، صفحه ۵۰۲-۴۹۱، (۱۳۹۴)

بررسی خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی چوب اصلاح‌شده با مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات

آزاده نیکخواه شهمیرزادی[۱]، مریم قربانی[۲*] و سید مجتبی امینی‌نسب[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲*- مسئول مکاتبات، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیکی: ghorbani_mary@yahoo.com

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۴

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی اثر تیمار اصلاح با مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات بر خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی چوب گونه صنوبر انجام شد. نمونه‌های آزمون مکانیکی و مقاومت در برابر عوامل زیستی به‌ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM-D143 و EN113 تهیه گردیدند. سطوح تیمار به چهار گروه شاهد، اصلاح‌شده با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک-انیدرید/ متیل‌متاکریلات) تقسیم‌بندی شدند. نمونه‌ها با مالئیک‌انیدرید و مونومر، به روش خلأ- فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. برای انجام واکنش با مالئیک‌انیدرید، نمونه‌ها به مدت ۴ و۲۴ ساعت به‌ترتیب در دمای ۱۵۰°C و ۱۰۳°C قرارداده شدند. به‌منظور پلیمریزاسیون، نمونه‌های اشباع‌شده با مونومر متیل‌متاکریلات نیز به مدت ۲۴ ساعت، در دمای ۹۰°C و متعاقباً برای همین زمان، در دمای ۱۰۳°C قرار داده شدند. پلیمر متیل‌متاکریلات با تشکیل پوشش بر دیواره سلولی، باعث ۲۲/۵۷ درصد بهبود در ثبات جانبی تحت فشار موازی الیاف شد. بالاترین مقادیر مدول‌گسیختگی، الاستیسیته و سختی در سطح تلفیقی، به‌ترتیب با ۲۴/۱۳، ۴۷/۱۳ و ۴۵/۵۳ درصد بهبود نسبت به سطح شاهد تعیین شد. مالئیک‌انیدرید در حضور متیل‌متاکریلات، با کاهش قطبیت در چوب و ایجاد پراکنش مناسب بین ذرات چوب و سطح پلیمر، سبب تشکیل پیوندعرضی و انتقال یکنواخت‌تر تنش گردید که به بهبود خواص مکانیکی انجامید. همچنین با اعمال تیمار در کلیه سطوح، مقاومت در برابر پوسیدگی بهبود یافت، به‌طوری‌که کاهش وزن از ۸۰/۴ درصد در سطح شاهد به ۴/۲۹ درصد در سطح تلفیقی تقلیل یافت. به‌نحوی‌که اصلاح با مالئیک‌انیدرید به‌دلیل تغییر ترکیبات چوب، کاهش قابلیت جذب رطوبت دیواره‌سلولی و اثر حجیم‌کنندگی و حضور متیل‌متاکریلات در حفرات سلولی به‌عنوان یک مانع فیزیکی برای حرکت میسیلیوم قارچ و ورود رطوبت، به بهبود مقاومت در برابر پوسیدگی منتهی شد.

واژه‌های کلیدی: چوب‌پلیمر، خواص مکانیکی، مالئیک‌انیدرید، متیل‌متاکریلات، مقاومت در برابر پوسیدگی.

مقدمه

همراه با پیشرفت صنعت پلیمرهای مصنوعی، این پلیمرها به‌صورت گسترده‌ای برای اصلاح چوب مورد استفاده قرار گرفتند. فراورده حاصل تحت عنوان چوب‌پلیمر با استفاده بهینه از چوب، نیاز صنایع را تا حد زیادی مرتفع ساخت (Baysal *et al*., 2007; Omidvar, 2009).

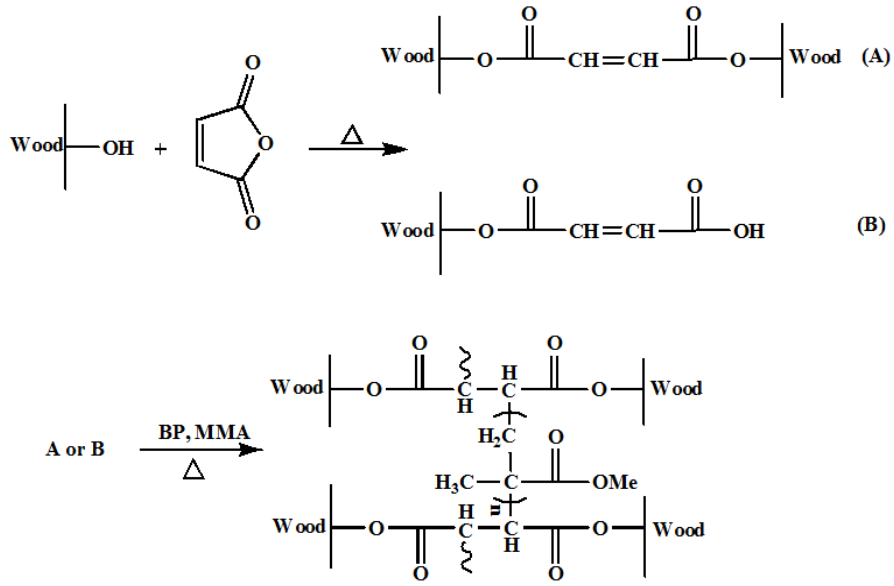
www.SID.ir

Archive of SID

تحقیق روی چوب‌پلیمر حاصل از گونه‌های مختلف با انواع مونومرها نشان داد که با توجه به نوع مونومر، خصوصیات زیستی و مکانیکی چوب‌پلیمر بهبود می‌یابد (Schneider & Philips, 2000). مقاومت به پوسیدگی چوب‌پلیمر حاوی مونومرهای استایرن، متیل‌متاکریلات و ترکیب استایرن/متیل‌متاکریلات در مقابل قارچ رنگین‌کمان افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش میزان جذب پلیمرهای استایرن و متیل‌متاکریلات، بهبود مقاومت‌های مکانیکی نیز مشاهده شد (Yildiz *et al.*, 2005).

اغلب مونومرهای حفره‌ای با گروه‌های هیدروکسیل اجزای چوب پیوندی تشکیل نمی‌دهند؛ بنابراین، در چوب‌پلیمر حاوی مونومرهای وینیلی همانند متیل‌متاکریلات، به دلیل عدم اصلاح مکان‌های آب‌دوست ساختار چوب، قدرت آب‌دوستی با کاهش سرعت جذب آب باقی می‌ماند (Li *et al.*, 2011; Rowell, 2005). البته تشکیل پیوند بین مونومرهای غیرقطبی و گروه‌های هیدروکسیل چوب و اعمال اصلاح ترکیبی بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی را محسوس‌تر خواهد نمود (Saiful Islam *et al.*, 2011). Fiest و همکاران (۱۹۹۱) جذب آب و ثبات ابعاد چوب صنوبر را به‌وسیله تیمار با انیدریداستیک، اشباع با مونومر متیل‌متاکریلات و تیمار ترکیبی آن دو بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد که میزان واکشیدگی چوب اشباع‌شده با مونومر متیل‌متاکریلات اندکی کاهش یافت و تیمار ترکیبی آن دو به بیشترین کاهش واکشیدگی رسید.

اصلاح دیواره‌سلولی با مالئیک‌انیدرید حاوی گروه انیدرید قوی، می‌تواند سبب ایجاد واکنش با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی گردد که به ایجاد یک گروه استر پیوندزده روی دیواره‌سلول چوب و کربوکسیل جدید می‌انجامد (Iwamoto *et al.*, 2005). مالئیک‌انیدرید می‌تواند هم با چوب و هم با ماتریکس پلیمر واکنش دهد که نتیجه آن اتصال عرضی قوی بین چوب و پلیمر است (Lu *et al.*, 2000). اگر واکنش مالئیک‌انیدرید تحت دما ادامه یابد، تعدادی از گروه کربوکسیل با گروه‌های هیدرکسیل دیواره‌سلولی چوب از طریق یک واکنش جانشینی واکنش خواهند داد. این واکنش باعث کاهش نم‌پذیری چوب در اثر کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیلی می‌شود. در ادامه می‌توان از محل بند دوگانه مالئیک‌انیدرید متصل شده به دیواره چوب و با استفاده از بنزوئیل پراکسید به‌عنوان آغازگر رادیکالی، پیوندهای عرضی را در زنجیر پلیمر متیل‌متاکریلات ایجاد کرد. وجود پیوندهای عرضی باعث پر شدن فضای خالی بین زنجیر پلیمر و دیواره چوب می‌شود و خصوصیات چوب‌پلیمر را بهبود می‌بخشد.



شکل ۱- طرح کلی واکنش مالئیک‌انیدرید با چوب و متیل‌متاکریلات

www.SID.ir

Archive of SID

اثر مثبت استفاده از مونومرهای مختلف حفره‌ای بر خواص فیزیکی، مکانیکی و زیستی برخی گونه‌های چوبی اثبات شده است، اما تاکنون تحقیقی پیرامون اثر اصلاح ترکیبی مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات بر ویژگی‌های چوب صنوبر (*Populus deltoides*) انجام نشده است. با توجه به اینکه این گونه سریع‌الرشد با بافتی همگن، نفوذپذیری خوب، دوام و مواد استخراجی کم، بخش اعظم جنگل‌کاری‌های کشور را به خود اختصاص داده است، این تحقیق با هدف بررسی تأثیر تیمار اصلاح با مالئیک‌انیدرید بر مدول‌الاستیسیته، مدول‌گسیختگی، فشار موازی الیاف، سختی و مقاومت در برابر پوسیدگی چندسازه چوب‌پلیمر گونه صنوبر حاوی متیل‌متاکریلات انجام شده است.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی

الوار گونه صنوبر (*Populus deltoides*) پس از یک ماه متعادل‌سازی در محیط کارگاه، به ابعاد آزمون‌های تعیین خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی به‌ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM- D143 و EN113 تبدیل شدند. سطوح تیمار شامل شاهد، اصلاح‌شده با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات)، با ۵ تکرار برای آزمون مکانیکی و ۱۰ تکرار برای آزمون زیستی در نظر گرفته شد. نمونه‌های آزمونی در دمای ۱۰۳ °C به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شدند. وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ gr و ابعاد توسط کولیس با دقت ۰/۰۱mm اندازه‌گیری شدند.

آماده‌سازی محلول‌های اشباع

مالئیک‌انیدرید[1] با جرم مولکولی ۹۸/۰۶ g/mol و مونومر وینیلی متیل‌متاکریلات[2] با نقطه‌جوش ۱۴۶ °C– ۱۴۵ و دانسیته g/cm^3 ۰/۹۰۶ تهیه شدند. بنزوئیل‌پراکساید[3] با دانسیته g/cm^3 ۲۲/۱۹ و نقطه‌جوش °C ۱۰۵– ۱۰۲ به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن به میزان ۲ درصد وزنی مونومر استفاده گردید.

اشباع نمونه‌ها

پس از آماده‌سازی محلول مالئیک‌انیدرید با غلظت ۲۰ درصد در استون به‌عنوان حلال، فرایند اشباع به روش خلأ– فشار در سیلندر آزمایشگاهی انجام شد. برای انجام واکنش، نمونه‌ها از سیلندر خارج و پس از توزین، در فویل آلومینیومی پیچیده شدند و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۵۰ °C داخل آون قرار گرفتند. در مرحله بعد، نمونه‌ها از آون خارج و بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، داخل آون در دمای ۱۰۳ °C قرار داده شدند.

در سطح حاوی مونومر متیل‌متاکریلات، نمونه‌ها با مونومر حاوی بنزوئیل‌پراکساید (آغازگر) به روش خلأ– فشار اشباع شدند. بعد از مرحله اشباع با مونومر، نمونه‌های پیچیده در فویل، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰°C داخل آون قرار گرفتند. سپس نمونه‌های بدون پوشش متعاقباً به مدت ۲۴ ساعت، داخل آون در دمای ۱۰۳ °C قرار داده شدند. در پایان نمونه‌ها از آون خارج و توزین گردیدند. در سطح تلفیقی نیز نمونه‌های حاوی مالئیک‌انیدرید، مجدداً با مونومر متیل‌متاکریلات اشباع شدند.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویش[4]

به‌منظور تحلیل بهتر نتایج به‌دست آمده و مطالعه مرفولوژی ساختار چوب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه گردید. نمونه‌ها با طلا پوشش داده شدند و تصویر آنها با میکروسکوپ الکترونی FESEM مدل TESCAN- MIRA3 ساخت کشور چک تهیه گردید. ولتاژ مورد

1- $(C_4H_2O_3)$
2- $C_5H_8O_2$
3- $(C_6H_5CO)\ O_2$
4- Scanning electron microscopy

www.SID.ir

Archive of SID

استفاده برای تصویربرداری KV ۲۵ در نظر گرفته شد.

آزمون‌های مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی

برای انجام آزمون‌های سختی، مقاومت فشار موازی الیاف و مقاومت‌خمشی، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM-D143 تبدیل شدند. آزمون مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید *(Trametes versicolor)* مطابق با استاندارد EN113 انجام شد. پس از ۱۶ هفته، نمونه‌ها از ظروف خارج و متعاقب زدودن ریسه‌ها از سطوح نمونه، درون آون در دمای $^{\circ}$C ۱۰۳ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. با اندازه‌گیری وزن خشک پس از تخریب، کاهش وزن نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه گردید.

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

WL: کاهش وزن (%)، w_1: وزن خشک اولیه (gr) و w_2: وزن خشک ثانویه (gr)

تحلیل آماری

نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی و زیستی با استفاده از طرح کاملاً تصادفی و در نرم‌افزار SPSS انجام شد. مقایسه میانگین داده‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام گردید.

نتایج

تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار چوب

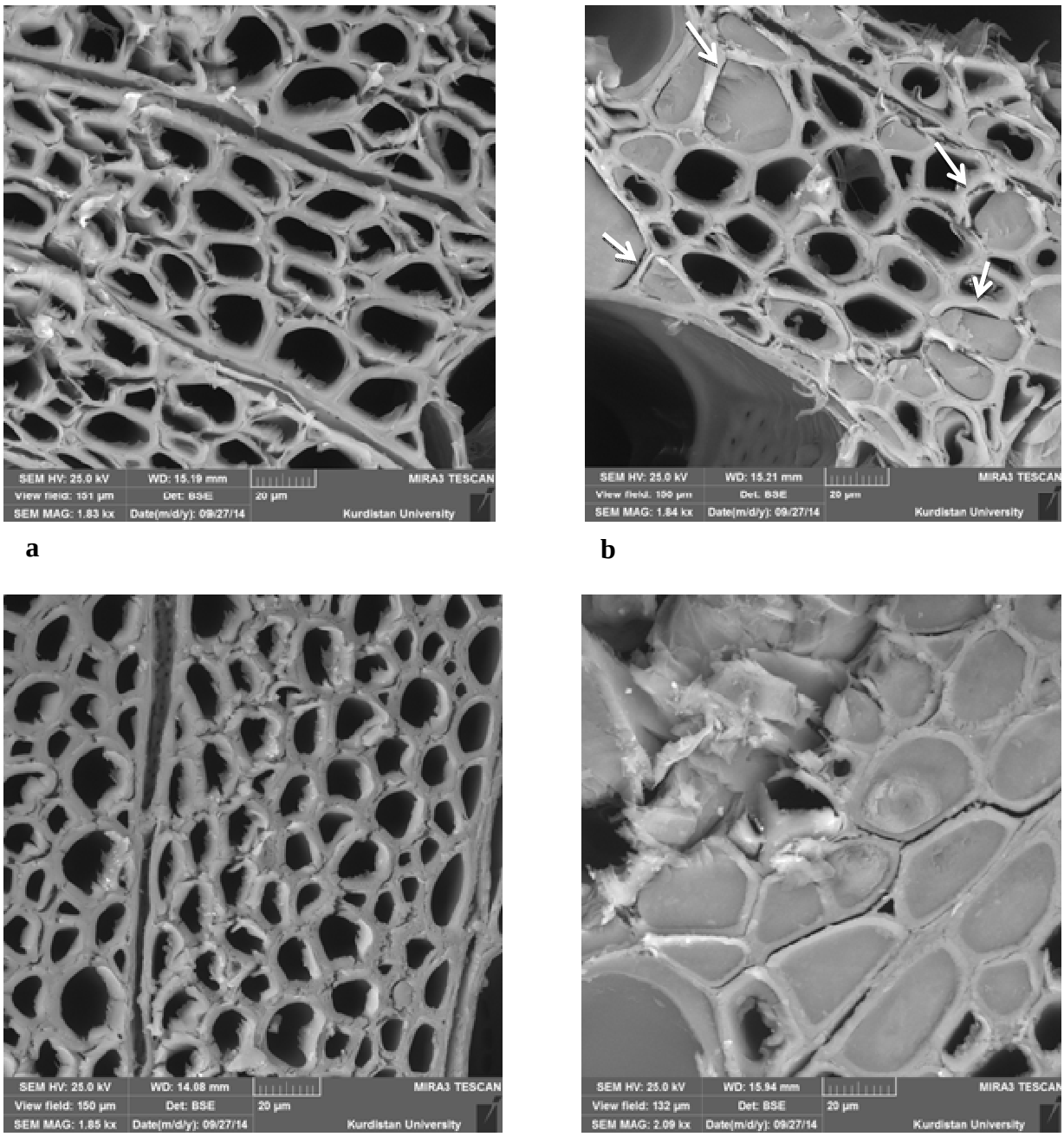
تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های شاهد و تیمارشده در شکل ۲ نشان داده‌شده است. شکل ۲a سطح متخلخل تشکیل‌شده از حفرات و فضاهای بین سلولی در چوب شاهد را نشان می‌دهد. شکل ۲b نشان می‌دهد که پلیمر در ساختار چوب، حفرات سلولی را پر می‌کند، اگرچه با مشاهده فاصله بین پلیمر و دیواره‌سلولی به نظر نمی‌رسد که پلیمر در واکنش با دیواره‌سلولی باشد. بر اساس شکل ۲c، مولکول‌های مالئیک‌انیدرید با ورود به ترکیب دیواره سلولی، موجب واکشیدگی و حجیم‌کنندگی آن شدند و این امر منتهی به حفظ ساختار متخلخل در چوب تیمارشده با مالئیک انیدرید گردید. شکل ۲d نشان می‌دهد که مالئیک‌انیدرید با ایجاد اتصال عرضی قوی بین چوب و پلیمر، موجب می‌شود که پلیمر نه‌تنها حفرات سلولی را پر نماید، بلکه بدون فاصله مشهودی به دیواره-سلولی متصل شود.

خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی سطوح مختلف تیمار اختلاف آماری معنی‌داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد نشان دادند (جدول ۱). مقادیر میانگین و گروه‌بندی دانکن خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی در سطوح تیمار شاهد، متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) نیز در جدول ۲ گزارش گردید.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (**SEM**) سطوح مختلف: سطح شاهد (**a**)، سطح اصلاح‌شده با متیل‌متاکریلات (**b**)، سطح اصلاح‌شده با مالئیک‌انیدرید (**c**)، سطح اصلاح‌شده با مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات (**d**)

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- تجزیه واریانس خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی در سطوح مختلف تیمار

ویژگی‌ها	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F
مدول‌گسیختگی	۳	۱۷۱۶/۸۷۶	۵۷۲/۲۹۲	۲۴/۱۱۵*
مدول‌الاستیسیته	۳	۱۳۰۷۰۰۰۰	۴۳۵۶۵۴۱/۷۳۳	۱۰۴/۴۲۲*
فشارموازی‌الیاف	۳	۲۷۸/۷۳۵	۹۲/۹۱۲	۱۱/۰۳۸*
سختی	۳	۴۶۶۹۹۰۱/۰۱۳	۱۵۵۶۶۳۳/۶۷۱	۸/۹۳۶*
مقاومت به پوسیدگی	۳	۳۶۰۸۴/۶۳۷	۱۲۰۲۸/۲۱۲	۹۰۵/۸۵۶*

*: معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد

جدول ۲- میانگین و گروه‌بندی دانکن خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی در سطوح مختلف تیمار

تیمار / ویژگی	شاهد	متیل‌متاکریلات	مالئیک‌انیدرید	مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات
مدول‌گسیختگی (Mpa)	۶۸/۴۹ (b)	۸۸/۷۴ (a)	۷۴/۵۳ (b)	۹۰/۲۷ (a)
مدول‌الاستیسیته (Mpa)	۲۱۱۵/۷ (c)	۳۵۳۶/۵۶ (b)	۲۲۶۳/۶۲ (c)	۴۰۰۱/۷۴ (a)
فشارموازی‌الیاف (Mpa)	۳۱/۸۱ (b)	۴۱/۰۸ (a)	۳۳/۳۶ (b)	۳۸/۳۵ (a)
سختی (KN)	۱/۴ (b)	۲/۱۱ (a)	۱/۴۶ (b)	۲/۵۷ (a)
مقاومت به پوسیدگی (%)	۸۰/۴ (a)	۱۸/۴۳ (b)	۱۳/۳۶ (c)	۴/۲۹ (d)

حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن است.

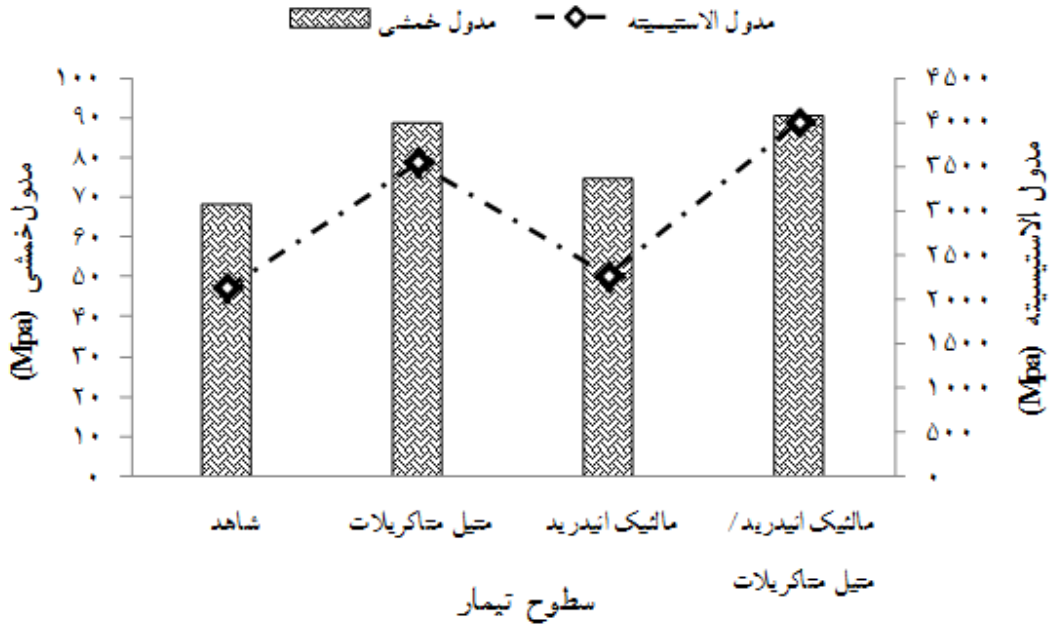
خواص خمشی

شکل ۳ میانگین مدول‌گسیختگی نمونه‌های شاهد و تیمارشده را نشان می‌دهد. بین نمونه‌های تیمارشده با مالئیک‌انیدرید، متیل‌متاکریلات، تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) و نمونه‌های شاهد در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف معنی‌دار مشاهده شد (جدول ۱). بر اساس نتایج، میانگین مدول‌گسیختگی از ۶۸/۴۹ MPa در سطح شاهد به حداکثر ۹۰/۲۷ Mpa در سطح تلفیقی افزایش یافت (جدول ۲). مدول‌گسیختگی نمونه‌های تیمارشده با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات)، به‌ترتیب ۲۲/۸۲، ۸/۱۰ و ۲۴/۱۳ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت.

بر اساس نتایج مدول‌الاستیسیته، بین نمونه‌های شاهد و تیمارشده با متیل‌متاکریلات و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف معنی‌داری مشاهده شد (جدول ۱). به‌طوری‌که بیشترین مدول الاستیسیته در سطح تلفیقی و کمترین در سطح شاهد بود که به‌ترتیب ۴۰۰۱/۷۴ و ۲۱۱۵/۷ MPa گزارش گردید (جدول ۲). مدول‌الاستیسیته نمونه‌های تیمارشده با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) به‌ترتیب ۴۰/۱۸، ۶/۵۳ و ۴۷/۱۳ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت (شکل ۳).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳- اثر اصلاح با مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات بر مدول گسیختگی و مدول‌الاستیسیته نمونه‌های چوب‌پلیمر

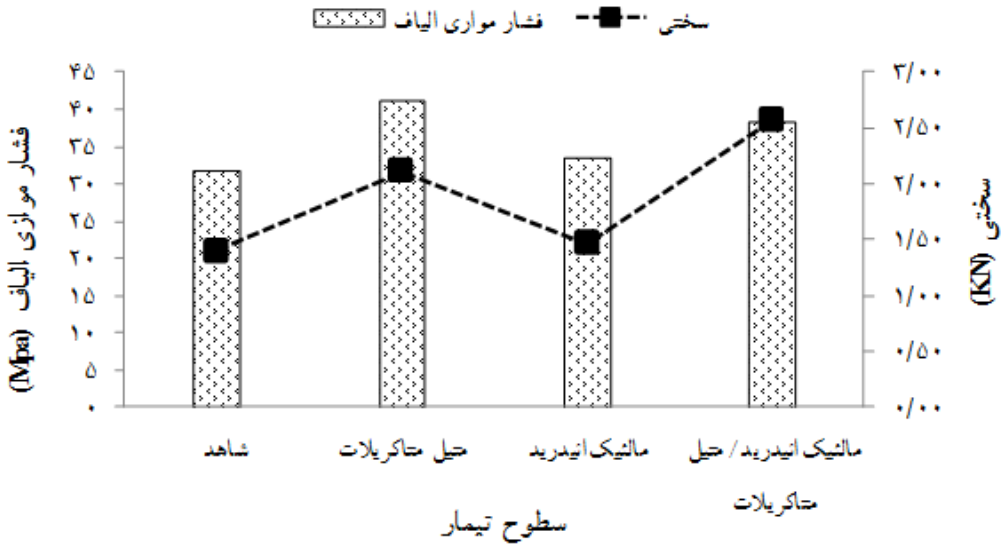
فشار موازی الیاف و سختی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین فشار موازی‌الیاف و سختی سطوح مختلف تیمار وجود دارد (جدول ۱). بر اساس گروه‌بندی دانکن، اختلاف معنی‌داری بین فشار موازی‌الیاف نمونه‌های شاهد و تیمارشده با متیل‌متاکریلات و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) گزارش گردید، اما بین سطوح متیل‌متاکریلات و تلفیقی اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد (جدول ۲). البته میانگین فشار موازی‌الیاف در سطوح متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) به‌ترتیب ۲۲/۵۷، ۴/۸۷ و ۱۷/۰۴ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت (شکل۴).

میانگین سختی سطوح تیمار با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس نتایج گروه‌بندی دانکن، بین نمونه‌های شاهد و تیمارشده با متیل‌متاکریلات و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) اختلاف معنی‌دار مشاهده شد (جدول ۲). به‌طوری‌که بیشترین مقدار سختی در سطح تیمار تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) و کمترین مقدار در سطح شاهد به‌ترتیب ۲/۵۷ و KN ۱/۴ گزارش شد. البته سختی در سطوح مختلف تیمار با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) به‌ترتیب ۳۳/۶۵، ۴/۱۱ و ۴۵/۵۳ درصد نسبت به سطح شاهد افزایش یافت.

www.SID.ir

Archive of SID

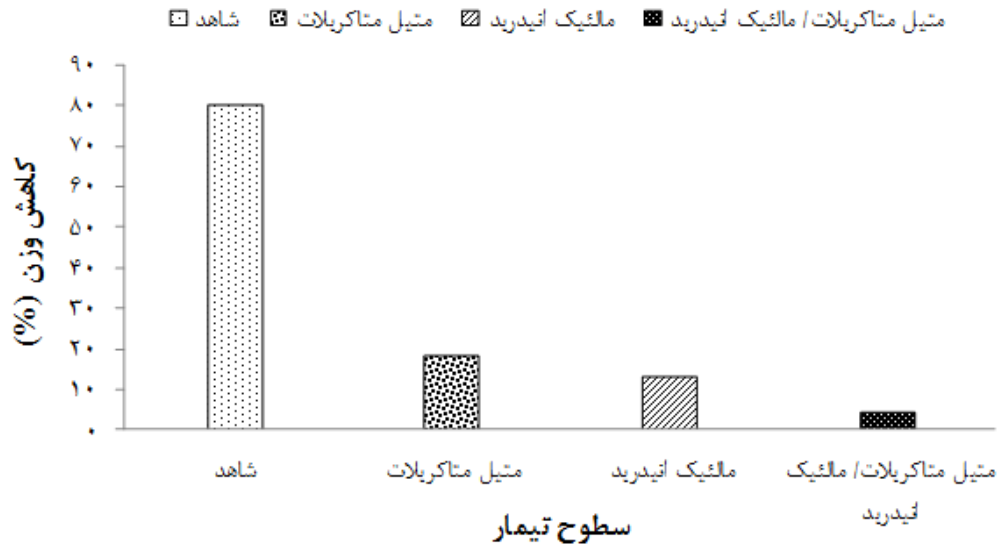


شکل ۴- اثر اصلاح با مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات بر فشار موازی الیاف و سختی

محسوس‌تر بود و بالاترین مقاومت در سطح تلفیقی مشاهده شد. البته مقاومت در برابر پوسیدگی قارچی در سطوح متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) نسبت به نمونه‌های شاهد به‌ترتیب با ۷۷/۰۸، ۸۳/۳۸ و ۹۴/۶۶ درصد تنزل کاهش وزن، بهبود یافت (شکل ۵).

مقاومت زیستی

نتایج نشان داد که اختلاف کاهش وزن ناشی از پوسیدگی قارچی بین نمونه‌های شاهد و تیمارشده در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است (جدول ۱). اصلاح با مونومر، مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید چوب‌پلیمر را بهبود بخشید که طی اصلاح با مالئیک‌انیدرید این اثر



شکل ۵- اثر اصلاح با مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات بر کاهش وزن نمونه‌ها در برابر قارچ پوسیدگی سفید

www.SID.ir

Archive of SID

کاهش قطبیت در چوب و ایجاد پراکنش مناسب بین ذرات چوب و سطح پلیمر، سبب افزایش سطح اتصال و بهبود اتصال پلیمر و چوب می‌شود. پر شدن کامل حفرات در سطح تلفیقی، بیانگر اتصال مناسب بین چوب و پلیمر است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأیید می‌گردد.

اگرچه اصلاح با مالئیک‌انیدرید به علت جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با کربوکسیل، موجب تشکیل پیوند هیدروژنی کمتر بین الیاف و کاهش رطوبت دیواره می‌گردد، اما بر اساس یافته‌های پژوهش حاضر می‌توان گفت که با تشکیل پیوندعرضی در ادامه واکنش تحت دما، انتقال تنش در سیستم به‌صورت یکنواخت‌تری توزیع خواهد شد که بهبود مدول‌گسیختگی را به همراه داشت. همچنین، افزایش دما و تشکیل پیوند عرضی به سفتی ساختار منتهی شد که بهبود مدول‌الاستیسیته را به همراه داشت. البته قرار گرفتن زنجیره پیوند عرضی نسبتاً طویل می‌تواند به کاهش شکنندگی و افزایش سختی بینجامد.

بهبود مدول‌الاستیسیته در سطح تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) ممکن است به برهم‌کنش بهتر بین مونومر و چوب به‌واسطه حضور اتصال‌دهنده مالئیک‌انیدرید در دیواره‌سلولی نسبت داده شود. پلیمر در حفره‌های سلولی موجب نگهداری و استحکام دیواره سلولی و مقاومت آن در برابر کمانش ناشی از فشار می‌گردد (Omidvar, 2009). اثر مهارکنندگی به علت اثر متقابل بین متیل‌متاکریلات و مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل چوب افزایش می‌یابد. این اثر در محدوده بار الاستیک بیشتر نمایان است، گرچه به نظر می‌رسد این تقویت و نگهداری دیواره سلولی تا مرحله پلاستیک و شکست هم ادامه داشته است (Schneider *et al*., 1990). همچنین مشاهده شد که سختی چوب با حضور مالئیک‌انیدرید در سطح تلفیقی افزایش یافت (Devi & Maji, 2006). مالئیک‌انیدرید با ایجاد اتصالات عرضی و درگیر کردن گروه‌های هیدروکسیل آزاد چوب، به افزایش سختی منتهی شده است.

بیشترین کاهش وزن در نمونه‌های شاهد، ۸۰/۴ درصد بود، اما در نمونه‌های اشباع‌شده با متیل‌متاکریلات، مالئیک-

بحث

بر اساس نتایج می‌توان بیان کرد که استفاده از مونومر متیل‌متاکریلات در ساخت باعث افزایش مقاومت‌های مکانیکی گردید، به‌طوری‌که مدول‌گسیختگی از Mpa ۶۸/۴۹ در سطح شاهد به حداکثر Mpa ۹۰/۲۷ در سطح تلفیقی مالئیک‌انیدرید/متیل‌متاکریلات افزایش یافت. همچنین بیشترین مدول‌الاستیسیته در سطح تلفیقی مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات، Mpa ۴۰۰۱/۷۴ گزارش شد. به‌طوری‌که بیشترین فشار موازی الیاف و سختی در سطوح متیل‌متاکریلات و تلفیقی تعیین شد که بین این دو سطح اختلاف معنی‌داری مشاهده نگردید.

مونومر متیل‌متاکریلات با توزیع یکنواخت پلیمر در ساختار چوب موجب بهبود مقاومت‌خمشی می‌گردد (Schneider *et al*., 1990; Yildiz *et al*., 2005). وجود پلیمر در چوب ظاهراً سفتی دیواره نازک سلولی را برای جلوگیری از کمانش تحت فشار بار نیز بالا می‌برد (Schneider *et al*., 1990; Yildiz *et al*., 2005; Saiful Islam *et al*., 2011). پلیمر همانند پوششی روی دیواره سلولی آن را ضخیم‌تر کرده و باعث افزایش پایداری عرضی می‌شود و تا حد زیادی ثبات جانبی آن را تحت فشار موازی الیاف افزایش می‌دهد (Saiful Islam *et al*., 2011). تیمار با مونومرهای وینیلی، بهبود معنی‌داری در مقاومت به‌سختی چوب ایجاد می‌کند (Devi & Maji, 2006).

بر اساس نتایج، استفاده انفرادی از اصلاح‌کننده مالئیک‌انیدرید در خواص مکانیکی نمونه‌ها بهبود قابل-توجهی ایجاد نکرد، ولی در استفاده ترکیبی از اصلاح‌کننده و متیل‌متاکریلات بهبود معنی‌دار ملاحظه گردید. البته اصلاح با مالئیک‌انیدرید در سطح تلفیقی به بهبود مقاومت‌های مکانیکی منتهی شد. مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل چوب وارد واکنش شده (Iwamoto *et al*., 2005; Li *et al*., 2010) و با ایجاد پل ارتباطی میان چوب و پلیمر در سطح تلفیقی، سبب افزایش خواص مکانیکی می‌شود (Lu *et al*., 2000). همچنین، می‌توان بیان کرد که وجود مقدار مناسب مالئیک‌انیدرید در کنار متیل‌متاکریلات، احتمالاً با

www.SID.ir

Archive of SID

(Hill *et al*., 2006; Rowell *et al*., 2009).

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت که با ورود مونومر، مقاومت‌های مکانیکی افزایش یافت. همچنین اصلاح مالئیک‌انیدرید به همراه مونومر، مقاومت در برابر پوسیدگی را نیز بهبود بخشید، به‌طوری‌که کاهش وزن از ۸۰/۴ درصد در سطح شاهد به‌ترتیب به ۱۳/۳۶ و ۴/۲۹ درصد در نمونه‌های اصلاح‌شده با مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) کاهش یافت. اصلاح با مالئیک‌انیدرید اثر معنی‌داری بر مقاومت‌های مکانیکی نداشت، اما سطح متیل‌متاکریلات و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات) افزایش معنی‌داری در خواص مکانیکی ایجاد کردند که این بهبود در سطح تلفیقی محسوس‌تر بود.

منابع مورد استفاده

- ASTM- D143 Standard., 1994. Standard test method for small clear specimens of timber. Designation, West Conshohocken, 31p.
- Baysal, E., Yalinkilic, M.K., Altinok, M., Sonmez, A., Peker, H. and Colak, M., 2007. Some physical, biological, mechanical, and fire sproperties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. Construction and Building Materials, 21(9): 1879-1885.
- Devi, R.R. and Maji, T.K., 2006. Effect of chemical modification with styrene and glycidyl methacrylate on the properties of pinewood. India Journal of Engineering & Materials Sciences, (13): 149-154.
- EN 113., 1996. wood preservatives. Method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 25p.
- Feist, W.C., Rowell, R.M. and Ellis, W.D., 1991. Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. Wood and Fiber Science, 23(1): 128-136.
- Hill, C.A.S. and Hale, M.D., Ormondroyd, G.A., Kwon, J.H., Forster, S.C., 2006. Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed to the brown rot fungus Coniophora puteana. Holzforschung, 60: 625-629.
- Iwamoto, Y., Itoh, T., and Minato, K., 2005. Vapor phase reaction of wood maleic anhydride (II): mechanism of dimensional stabilization. Journal Wood Science, 51: 601-606.

.Li, Y., Liu, Y., Xiang, X.M., and Xiang, F.H., 2010.

انیدرید و تلفیقی مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات، به‌ترتیب ۱۸/۴۳، ۱۳/۳۶ و ۴/۲۹ درصد کاهش یافت. قارچ‌های پوسیدگی چوب را بر اساس سازوکار آنزیمی تخریب می‌کنند. این آنزیم‌ها به دیواره سلولی نفوذ کرده و پلیمرهای دیواره سلولی را به ترکیبات تشکیل‌دهنده آنها می‌شکنند که این امر با گسترش هیف توسعه می‌یابد (Mohebby, 2003). دلیل مقاومت به پوسیدگی چوب‌پلیمر سمیت مونومرهای به‌کار رفته نیست، زیرا پس از تبدیل مونومر به پلیمر، این سمیت از بین می‌رود، بلکه وجود پلاستیک در داخل حفره‌های سلولی و ریز روزنه‌های دیواره، سدی در راه نفوذ و حرکت ریسه‌های قارچ ایجاد می‌کند (Omidvar, 2009). به‌طوری‌که پر شدن گذرگاه‌های فوق، موجب کند شدن حرکت مولکول‌های آب و کاهش نم‌پذیری چوب‌پلیمر می‌شود که به جلوگیری از رشد و گسترش قارچ‌ها می‌انجامد (Omidvar, 2009). به‌علاوه پلیمر به‌عنوان یک مانع فیزیکی سخت در چوب، حفرات سلولی (حفرات آوند، فیبر و سلول‌های پارانشیمی) را مسدود کرده و مانع حرکت میسیلیوم قارچ در حفرات و از آنجا به پونکتواسیون‌ها و در نهایت به دیواره سلول‌ها می‌شود.

اصلاح با مالئیک‌انیدرید نیز مقاومت زیستی را بهبود بخشید که این نتیجه را می‌توان به ۱) جانشینی گروه‌های هیدروکسیل توسط ترکیبات اصلاحی و تغییر ترکیبات چوب به شکل غیرقابل‌شناسایی توسط آنزیم‌های قارچ، ۲) کاهش قابلیت جذب رطوبت دیواره‌سلولی به کمتر از آستانه لازم برای فعالیت قارچی (Li *et al*., 2012) و ۳) کاهش قابلیت دسترسی به دیواره‌های داخلی سلول به علت اثر حجیم‌کنندگی متعاقب اصلاح با مالئیک‌انیدرید (Hill *et al*., 2006; Baysal *et al*., 2007; Rowell *et al*., 2009) نسبت داد. طی واکنش مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل، بخش اعظم لیگنین و نسبت کمتری از هلوسلولزها در دیواره‌سلولی با مالئیک‌انیدرید واکنش می‌دهند. بدین‌ترتیب گروه‌های هیدروکسیل لیگنین به‌طور واضحی مسدود می‌شوند و ساختار و ترکیبات هلوسلولز نیز تا اندازه‌ای تغییر می‌یابد

www.SID.ir

Archive of SID

Improvement of durability of wood by maleic anhydride. World Academy of Science, Engineering and Technology, 41p.
- Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y. and Liu, Y., 2012. Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in- suit polymerization of monomers. International Biodeterioration & Biodegradation: 1-6.
- Lu, J.Z., Wu, Q., and McNabb, Jr., H.S., 2000. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments, Wood and Fiber Science, 32 (1): 88-104.
- Mohebby, B., 2003. Biological attack of acetylated wood. Ph. D. thesis, Göttingen University, Göttingen, 147p.
- Omidvar, A., 2009. Wood polymer composite, (1th Ed). Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources press, Gorgan.
- Rowell. R.M., 2005.Chemical modification of wood. (In): Rowell. RM., (Ed). Handbook of Wood Chemistry & Wood Composites. Washington, Taylor and Francis, CRC Press.
- Rowell, R.M., Ibach, R.E., McSweeny, R.E. and Nilsson, T., 2009. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. In: Englund, F., Hill, C.A.S., Militz, H., Segerholm, B.K., (Eds.). Proceedings of the 4th European Conference on Wood Modification, 27-29 April 2009, Sweden, Stockholm: 489-502.
- Schneider, M.H. and Phillips, J.G., Tingley, D.A., and Brebner, K.I., 1990. Mechanical properties of polymer impregnated maple. Forest Products Journal, 40(1): 37–41.
- Schneider, M.H. and Philips, J.G., 2000. Physical properties of wood- polymer composites. Journal of Forest Engineering, 11(1): 83-89.
- Saiful Islam, Md., Hamdan, S., Rahman, R.Md., Jusoh, I. & Ahmed, A.S., 2011. The effect of crosslinker on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites. Materials and Design, 32: 2221-2227.
- Yildiz, ÜC., Yildiz, S. & Gezer, E.D., 2005. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in Turkey. Bioresource Technology, 96 (9): 1003-1011.

www.SID.ir

Archive of SID

Investigation on the mechanical and decay resistance properties of wood modified with maleic anhydride and methyl metacrylate

A. Nikkhah shahmirzadi[1], M. Ghorbani[2*] and S.M. Amininasab[3]

1- M.Sc., Student, Department of Wood and paper, Natural Resources Faculty, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, I.R. Iran.
2*- Corresponding author, Associate Professor, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, I.R. Iran, E-mail: ghorbani_mary@yahoo.com
3- Chemistry department, Sciences faculty, Koordestan University, Iran

Received: Jan., 2015 Accepted: April, 2015

Abstract

The effect of poplar wood modification with maleic anhydride and methyl methacrylate on its mechanical properties and decay resistance is investigated. Samples of mechanical and biological resistance tests were prepared according to ASTM D143-94 and EN113 standards. Treatment conditions were divided into 4 groups; control, methyl methacrylate, maleic anhydride and combined maleic anhydride/ methyl methacrylate. Samples were impregnated with maleic anhydride and methyl methacrylate monomer using vacuum-pressure method in a laboratory cylinder. Maleic anhydride treated samples were heated in the oven for either 4 and 24 hours at 150 and 103ºC. For polymerization, methyl methacrylate monomer treated samples were heated in oven at 90ºC for 24 hours, consequently at 103ºC for the same time. Poly methyl methacrylate polymer coating was formed on the cell wall, causing 22.57% improvement in the lateral stability under pressure parallel to grain. Highest value in modulus of rupture, elasticity and hardness were measured in combined treatment condition providing 24.13, 47.13 and 45.53% improvement compared to control, respectively. Maleic anhydride in the presence of methyl methacrylate decreases polarity of the wood and creates good bonding between particle and the polymer, resulting in the cross linking formation and transmission of uniform tension that would lead to improved mechanical properties. Decay resistance was improved in all modifications, and weight loss declined from 80.4% in control to 4.29% in combined condition. Modification with maleic anhydride changes the wood composition and reduces moisture absorption potential and bulking of cell wall , and the presence of methyl methacrylate in the cell cavities causes physical barrier for the movement of fungi mycelium and moisture leading to improved decay resistance.

Keywords: Wood–polymer composite, mechanical properties, maleic anhydride, methyl methacrylate, decay resistance.

www.SID.ir