

تعیین شرایط بهینه اصلاح شیمیایی چوب صنوبر (*Populus deltoides*) با گلو تار آلدئید و خواص فیزیکی فرآورده

ندا اسماعیلی^۱، مریم قربانی^{۲*} و پوریا بی پروا^۳

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

۲- نویسنده مسئول، 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 علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۴

چکیده

این تحقیق با هدف تعیین شرایط بهینه اصلاح شیمیایی چوب صنوبر با گلو تار آلدئید و اثر آن بر خواص فیزیکی فرآورده انجام شد. نمونه‌های آزمونی بر اساس استاندارد ASTM-B4446-05 تهیه گردیدند و در سیلندر آزمایشگاهی با گلو تار آلدئید در غلظت ۱۰ درصد به روش خلأ-فشار اشباع شدند. واکنش اصلاح به دو روش گرمادهی در سیلندر (هیدروترمال) به مدت ۴ ساعت و گرمادهی با آون در ۴ سطح زمانی ۴، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت انجام شد. افزایش وزن نمونه‌های اصلاح شده به روش هیدروترمال و سطوح زمانی آون به ترتیب ۱۰/۰۲، ۹/۲۶، ۱۰/۰۲، ۱۱/۴۰ و ۱۴/۱۵ درصد اندازه‌گیری شد. اصلاح گلو تار آلدئید با جانشینی گروه‌های هیدروکسیل به کاهش معنی‌دار جذب آب و واکنشیدگی حجمی چوب صنوبر منتهی شد، به طوری که سطح گرمادهی در آون به مدت ۴۸ ساعت با کمترین جذب آب و تغییرات ابعاد به ترتیب به مقدار ۵۷/۳۲ و ۸/۱۲ و بالاترین حجیم‌کنندگی، کارایی ضدواکنشیدگی و ضدواکنشیدگی بدون حجیم‌کنندگی به میزان ۸/۳۱، ۴۰/۸۹ و ۳۵/۵۱ درصد در پایان زمان غوطه‌وری در آب، به‌عنوان سطح بهینه اصلاح با گلو تار آلدئید انتخاب گردید. این بهبود در مقایسه با سایر سطوح اصلاح بیانگر برقراری اتصالات عرضی پایدار از نوع استال است که با طولانی‌شدن زمان گرمادهی، افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: اصلاح شیمیایی، چوب صنوبر، گلو تار آلدئید، خواص فیزیکی، حجیم‌کنندگی

مقدمه

پلیمر طبیعی در فضای آزاد مستعد تخریب توسط عوامل مخرب غیرزنده و زنده می‌باشد که شدت این تخریب نیز به میزان رطوبت بستگی دارد (Neimsuwan *et al.*, 2008). محدود کردن جذب رطوبت و یا آب با شیوه‌های مختلف اصلاح چوب انجام می‌شود (Mohebbi & Sanaei, 2005).

چوب به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل موجود در دیواره سلولی، ماده‌ای جاذب رطوبت است که با ایجاد تغییرات ابعاد، تنش‌های داخلی و در نهایت ترک و گسیختگی را به همراه دارد (Jakiela *et al.*, 2008). این

اثر مثبت اصلاح با گلوتارآلدئید بر بهبود ثبات ابعاد و کاهش جذب رطوبت چوب محرز شده است، اما تاکنون تحقیقی پیرامون بررسی شرایط مختلف اصلاح با گلوتارآلدئید روی چوب پهن‌برگ صنوبر (*Populus deltoides*) انجام نشده است. این تحقیق با هدف تعیین شرایط بهینه اصلاح شیمیایی چوب صنوبر با گلوتارآلدئید و اثر آن بر خواص فیزیکی فراورده از قبیل جذب آب، تغییرات ابعاد، حجم‌کنندگی و جان‌شینی گروه‌های هیدروکسیل انجام شد.

مواد و روش‌ها

تهیه محلول گلوتارآلدئید

گلوتارآلدئید با غلظت ۵۰ درصد از شرکت دایجونگ^۱ کره تهیه شد. به منظور رقیق کردن و حفظ pH ۴/۵ گلوتارآلدئید، از بافر ۰/۱ مولار استفاده شد. برای تهیه بافر، سدیم استات با جرم مولی ۱۳۶ g/mol به میزان ۱۳/۶g در یک لیتر آب مقطر حل گردید و با اسیداستیک به pH مورد نظر رسانده شد. در این پژوهش، محلول گلوتارآلدئید با غلظت ۱۰ درصد همراه با کلریدمنیزیم شش آبه^۲ به مقدار ۱۲/۵ درصد بر مبنای وزن گلوتارآلدئید، به عنوان کاتالیزور استفاده گردید.

تهیه نمونه‌های آزمونی

نمونه‌های آزمونی از چوب گونه صنوبر (*Populus deltoides*) که راست‌تار و فاقد هرگونه معایب رشد بودند، تهیه شد. الوارها پس از اندازه‌بری، برای تعیین خواص فیزیکی و اندازه‌گیری وزن مخصوص براساس استاندارد ASTM-B4446-05 به ابعاد ۲×۲×۲cm³ تبدیل شدند. واکنش اصلاح با گلوتارآلدئید به دو روش گرمادهی در سیلندر (هیدروترمال) و آون در دمای ثابت ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید و بر این اساس سطوح کار به ۳ گروه شاهد، هیدروترمال و گرمادهی در آون تقسیم شد.

جایگزین کردن یک ماده شیمیایی و ایجاد تغییر در ساختار پلیمری دیواره سلولی چوب (Hill et al.; Li et al., 2011; al., 2006)، برقراری اتصال عرضی با پلیمرهای دیواره سلولی (Devi & Ümit et al., 2005; Devi et al., 2003; Mattos et al., 2014; Maji, 2007)، مسدود شدن گروه‌های هیدروکسیل آبدوست و پرشدن حفرات ریز دیواره سلولی (Li et al., 2011; Jani et al., 2007; Hill, 2006) با کاهش آب‌دوستی، ثبات ابعاد و دوام چوب را بهبود می‌بخشد.

اخیراً تحقیقات زیادی در زمینه اصلاح شیمیایی چوب انجام شده است (Papadopoulou, 2005; Epmeier et al., 2007). اصلاح شیمیایی از طریق برقراری پیوند کووالانسی بین ترکیبات شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی، یکی از راهکارهای کاهش جذب رطوبت چوب می‌باشد (Hill, 2006). متعاقب اصلاح، گروه‌های هیدروکسیل آب‌دوست دیواره سلولی تا حدی کاهش یافته یا مسدود شده و منافذ ریز آن نیز توسط اثر حجم‌کنندگی مواد شیمیایی پر می‌گردد. مسدود شدن گروه‌های هیدروکسیل و کاهش منافذ ساختار چوب به عنوان فضای جذب آب، به صورت همزمان قابلیت جذب آب دیواره سلولی را کاهش و ثبات ابعاد را بهبود می‌بخشد (Chang & Chang 2002).

گلوتارآلدئید یک آلدئید است که با گروه‌های هیدروکسیل پلیمرهای دیواره پیوند برقرار می‌کند و به عنوان یک عامل حجم‌کنندگی و برقراری اتصال عرضی تغییرات ابعاد ناشی از جذب رطوبت را کاهش می‌دهد (Xiao et al., 2010). اعمال حرارت و یا استفاده از کاتالیزور، برقراری اتصالات عرضی را تسهیل می‌کند. اصلاح برون-چوب کاج اسکاتلندی با گلوتارآلدئید در حضور کاتالیزور کلریدمنیزیم در افزایش وزن ۲۰ درصد، با کاهش ۳۰ درصدی رطوبت تعادل، کارایی ضدواکسیدگی را به ۷۰ درصد افزایش داد (Xiao et al., 2009). اصلاح با گلوتارآلدئید، به علت از دست دادن خاصیت الاستیک دیواره‌های سلولی و کاهش هیستریزس، به کاهش قابل توجه رطوبت تعادل منتهی شد (Xie et al., 2011).

1 - Daejung

2 - MgCl₂ _ 6H₂O

سانتی‌گراد گرمادهی شدند. متعاقباً برای خروج مواد واکنش نیافته، نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در آب غوطه‌ور گردیدند و پس از خشک شدن، برای تعیین جذب و افزایش وزن ناشی از اصلاح با گلو تار آل‌دئید توزین شدند.

اندازه‌گیری خواص فیزیکی نمونه‌ها

در آزمون تعیین خواص فیزیکی، دانسیته، جذب، افزایش وزن، ضریب حجیم‌کنندگی، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل، جذب آب، واکنشیدگی حجمی، کارایی ضدواکنشیدگی (ASE^1) و کارایی ضدواکنشیدگی بدون احتساب حجیم‌کنندگی (ASE) اندازه‌گیری شد. پس از محاسبه وزن و حجم خشک، نمونه‌ها برای دوره‌های زمانی ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت در آب غوطه‌ور گردیدند. جذب گلو تار آل‌دئید، افزایش وزن، حجیم‌کنندگی، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل، جذب آب، واکنشیدگی حجمی، کارایی ضدواکنشیدگی و کارایی ضدواکنشیدگی بدون احتساب حجیم‌کنندگی (Ohmae et al, 2002) به ترتیب براساس روابط ۱ تا ۷ محاسبه شدند.

$$\text{WPG} = \left(\frac{n_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad (1) \text{ رابطه}$$

WPG: افزایش وزن (g)، m_2 : وزن خشک نمونه پس از

اشباع (g)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (g)

$$\text{Uptake} = \frac{n_2 - m_1}{v_1} \quad (2) \text{ رابطه}$$

Uptake: جذب (kg/m^3)، m_2 : وزن تر نمونه پس از اشباع

(kg)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (kg)، v_1 : حجم

نمونه قبل از اشباع (m_3)

$$\text{OH groups substituted} = \left[\left(\frac{w_m - w_u}{w_u} \right) / (mw - 18) \right] \times 100 \quad (3) \text{ رابطه}$$

(g)، MW: جرم مولکولی گلو تار آل‌دئید (g/mol)

به منظور حذف اثر محیط بافر استات و بررسی عملکرد گلو تار آل‌دئید، نمونه‌های شاهد در محیط بافری قرار داده شدند. بر این اساس، نمونه‌های شاهد حاوی بافر استات به دو زیرگروه هیدروترمال (گرمادهی در سیلندر) و بدون گرمادهی تفکیک شدند. سطح هیدروترمال به یک دوره زمانی ۴ ساعت و گرمادهی در آن به ۴ زیرگروه ۴، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت گروه‌بندی گردیدند.

اشباع نمونه‌های چوبی

نمونه‌ها با محلول گلو تار آل‌دئید ۱۰ درصد به روش خلأ- فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. در اصلاح هیدروترمال، پس از اعمال فشار به مدت یک ساعت، دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد برای انجام واکنش اصلاح، برای ۴ ساعت در سیلندر اعمال گردید. نمونه‌ها از سیلندر خارج و متعاقب توزین برای تعیین جذب، به منظور خروج مواد واکنش نیافته، به مدت ۱۲ ساعت در آب نگهداری شدند. نمونه‌ها پس از آبخوبی، در آن تحت دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در پایان، وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم و ابعاد توسط کولیس با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر برای محاسبه افزایش وزن تعیین شد.

در روش دوم نیز پس از اعمال اشباع به روش خلأ- فشار، نمونه‌ها از سیلندر خارج و برای گرمادهی اولیه و خروج حلال به صورت پیچیده در کاغذ آلومینیومی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶ ساعت در آن قرار گرفتند. به منظور انجام واکنش اصلاح، نمونه‌ها در دوره‌های زمانی ۴، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه

OH groups substituted: جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل

(mol/g)، W_m : وزن خشک نهایی (g)، W_u : وزن خشک اولیه

1- Anti swelling efficiency

ASE: کارایی ضدواکسیدگی بدون محاسبه اثر حجم‌کنندگی (%)، S_u : واکسیدگی چوب اصلاح نشده (%)، S_m : واکسیدگی بدون اثر حجم‌کنندگی (%).

$$\beta = \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۴)}$$

β ضریب حجم‌کنندگی ()، a_1 : حجم نمونه پس از اشباع (cm^3)، a_0 : حجم خشک نمونه (cm^3)

نتایج

طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)

شکل ۱ نتایج طیف‌سنجی سطوح شاهد، اصلاح شده با گلو تار آلدئید به روش هیدروترمال و گرمادهی در آون به مدت ۴۸ ساعت را نشان می‌دهد. طی اصلاح با گلو تار آلدئید، شدت گروه هیدروکسیل در عدد موج cm^{-1} ۳۴۲۱ کاهش یافت. طی این اصلاح، شدت پیک ناحیه cm^{-1} ۲۹۰۰ و cm^{-1} ۱۴۰۳ نیز افزایش یافت. عدد موج cm^{-1} ۱۱۰۰-۱۰۰۰ مربوط به پیوند C-O اتری و الکلی است که طی اصلاح با گلو تار آلدئید افزایش نشان داد.

ویژگی‌های فیزیکی

نتایج اثر شرایط مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر ویژگی‌های فیزیکی چوب صنوبر در جدول ۱ مشاهده می‌گردد.

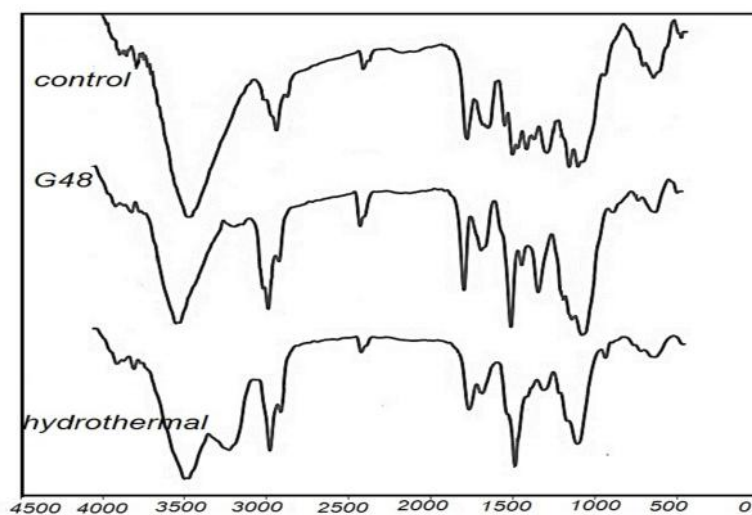
$$ASE = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \times 100 \quad \text{رابطه (۵)}$$

ASE: کارایی ضدواکسیدگی (%)، S_1 : واکسیدگی حجمی چوب اصلاح شده ()، S_2 : واکسیدگی حجمی چوب شاهد ()

$$S = \frac{v_1 - v_0}{v_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۶)}$$

S : واکسیدگی بدون اثر حجم‌کنندگی (%)، V_1 : حجم نمونه بعد از غوطه‌وری در آب (cm^3)، V_0 : حجم خشک قبل از اصلاح (cm^3)

$$ASE' = \frac{S_u - S_m}{S_u} \times 100 \quad \text{رابطه (۸)}$$



شکل ۱- اثر روش‌های مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر طیف مادون قرمز (FT-IR)

جدول ۱- اثر شرایط مختلف اصلاح بر برخی ویژگی های فیزیکی چوب اصلاح شده با گلو تار آلدئید

اصلاح							صفات
شاهد	شاهد هیدروترمال	هیدروترمال	آون ۴ ساعت	آون ۱۲ ساعت	آون ۲۴ ساعت	آون ۴۸ ساعت	
a	e	f	c	D	b	a	افزایش وزن (%)
(۰/۳۶۳)	(۰/۵۲۷)	(۰/۳۴۶)	(۰/۳۸۹)	(۰/۶۲۱)	(۰/۳۳۷)	(۰/۵۶۴)	
-	-	-	b	B	a	a	ضریب حجیم‌کنندگی (%)
			(۰/۵۲)	(۰/۵۹۷)	(۰/۳۲۳)	(۰/۶۷۶)	
-	-	-	c	D	b	a	جانشینی گروه‌های هیدروکسیل
			(۰/۰۴۴)	(۰/۰۴۷)	(۰/۰۷۶)	(۰/۰۴۱)	
a	a	a	b	B	c	d	جذب آب (%)
(۵/۴۹)	(۳/۸۷)	(۳/۷۷)	(۳/۰۶)	(۱/۶۹)	(۲/۶۳)	(۲/۳۱)	
a	b	b	d	C	e	f	واکسیدگی حجمی (%)
(۰/۸۶۳)	(۰/۶۶۸)	(۰/۰۰۵)	(۰/۰۰۵)	(۰/۰۰۵)	(۰/۰۶۲)	(۰/۰۳۹)	
-	-	-	e	D	c	b	کارایی ضد واکسیدگی (%)
			(۰/۰۴۰)	(۰/۰۳۶)	(۰/۴۴۲)	(۰/۲۸۲)	
-	-	-	e	D	c	b	کارایی ضد واکسیدگی بدون حجیم‌کنندگی (%)
			(۰/۰۹۵)	(۰/۰۴۴)	(۰/۰۴۴)	(۰/۱۱۴)	

- حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن و اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار می‌باشد.

تغییرات دانسیته و افزایش وزن

بر اساس نتایج، بین دو روش اصلاح گرمادهی هیدروترمال و آون اختلاف معنی‌داری مشاهده شد. با وجود جذب بالای روش هیدروترمال به مقدار $755/8 \text{ Kg/m}^3$ در مقایسه با روش آون به میزان $517/1 \text{ Kg/m}^3$ ، متعاقب آبشویی، افزایش وزن سطح اصلاح هیدروترمال $10/01$ درصد و در آون پس از گرمادهی به مدت ۴، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت به ترتیب $9/26$ ، $10/02$ ، $11/40$ و $14/15$ درصد اندازه‌گیری شد. با طولانی‌شدن زمان گرمادهی در آون، افزایش وزن ناشی از اصلاح بهبود یافت و این امر بیانگر پدید آمدن شرایط مطلوب‌تر اصلاح می‌باشد (شکل ۲).

تغییرات دانسیته در سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید نیز نشان داد که دانسیته چوب صنوبر از $0/49 \text{ g/cm}^3$ در سطح فرآوری نشده به $0/47 \text{ g/cm}^3$ در سطح شاهد (غوطه‌ور در بافر استات سدیم فاقد گلو تار آلدئید) کاهش یافت که این افت در دما تشدید گردید (شکل ۲). دانسیته سطح اصلاح به روش هیدروترمال، با ۱۰

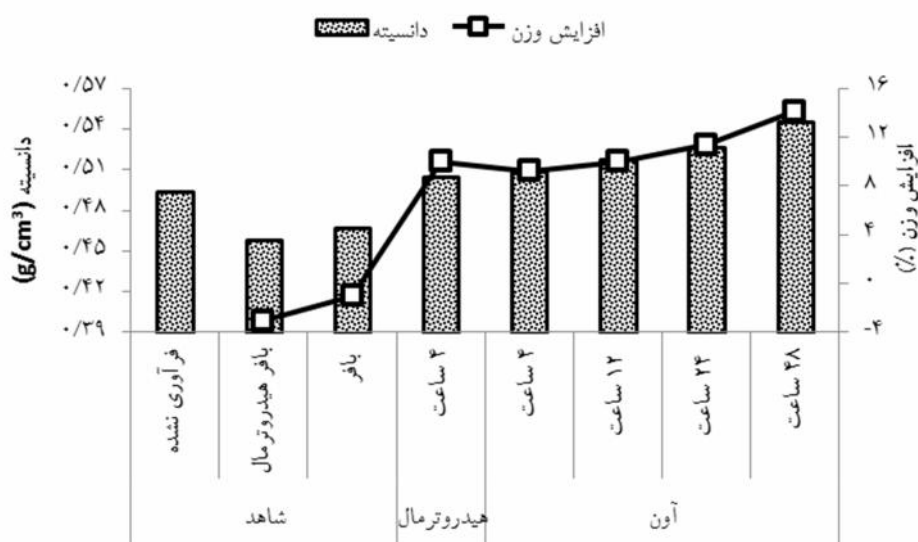
درصد افزایش نسبت به شاهد هیدروترمال، $0/50 \text{ g/cm}^3$ گزارش شد. بهبود دانسیته سطح اصلاح در آون، با طولانی‌شدن مدت زمان گرمادهی، محسوس‌تر گردید و بیشترین دانسیته در بازه زمانی ۴۸ ساعت با ۱۷ درصد افزایش نسبت به شاهد بافر، $0/55 \text{ g/cm}^3$ تعیین شد.

ضریب حجیم‌کنندگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل

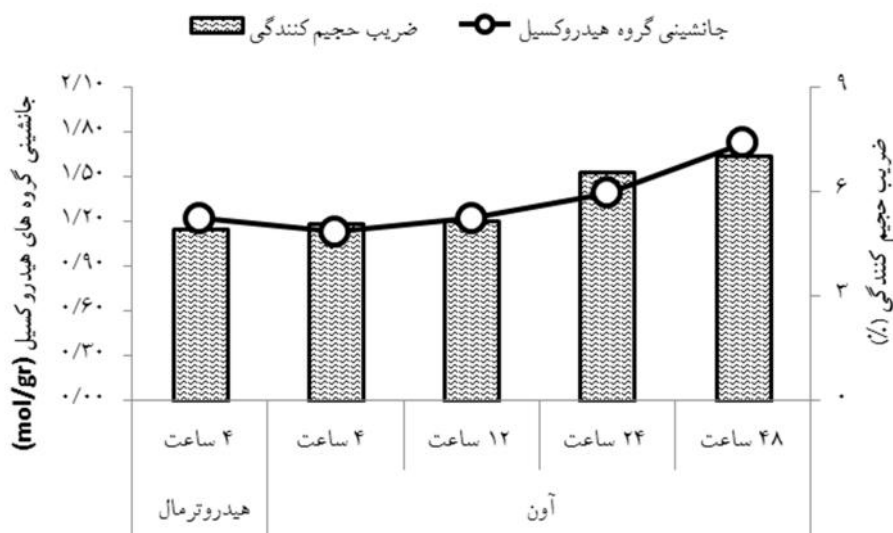
ضریب حجیم‌کنندگی متناسب با افزایش وزن، بهبود یافت. سطح اصلاح هیدروترمال با ضریب حجیم‌کنندگی $4/88$ درصد، کمترین تغییرات حجم را نشان داد که علت آن را می‌توان به حضور اندک ماده در دیواره سلولی چوب نسبت داد. با افزایش زمان طی گرمادهی در آون، ضریب حجیم‌کنندگی افزایش یافت و متعاقب ۴۸ ساعت گرمادهی، مقدار آن $6/98$ درصد گزارش شد. افزایش ضریب حجیم‌کنندگی در آون، بیانگر حضور قابل توجه ماده در دیواره سلولی می‌باشد.

به ترتیب $1/12$ و $1/72$ درصد اندازه‌گیری شد که بین سطح ۴ ساعت گرمادهی در آون و روش هیدروترمال اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد.

اثر سطوح مختلف اصلاح بر جانشینی گروه هیدروکسیل نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱، نتایج جانشینی گروه‌های هیدروکسیل نمونه‌های اصلاح شده با گلو تار آلدئید در سطوح ۴ و ۴۸ ساعت گرمادهی در آون،



شکل ۲- اثر سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر دانسیته و افزایش وزن

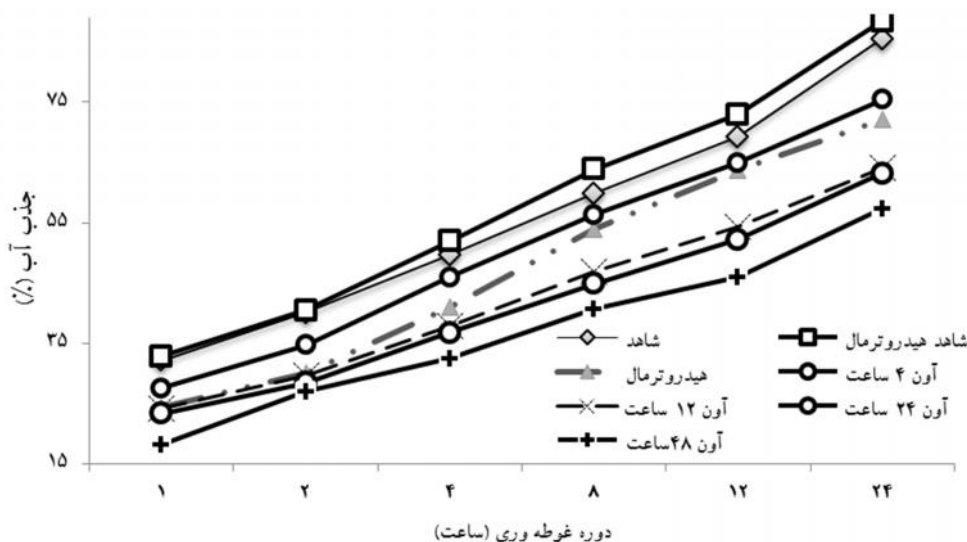


شکل ۳- اثر سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر ضریب حجم‌کنندگی و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل

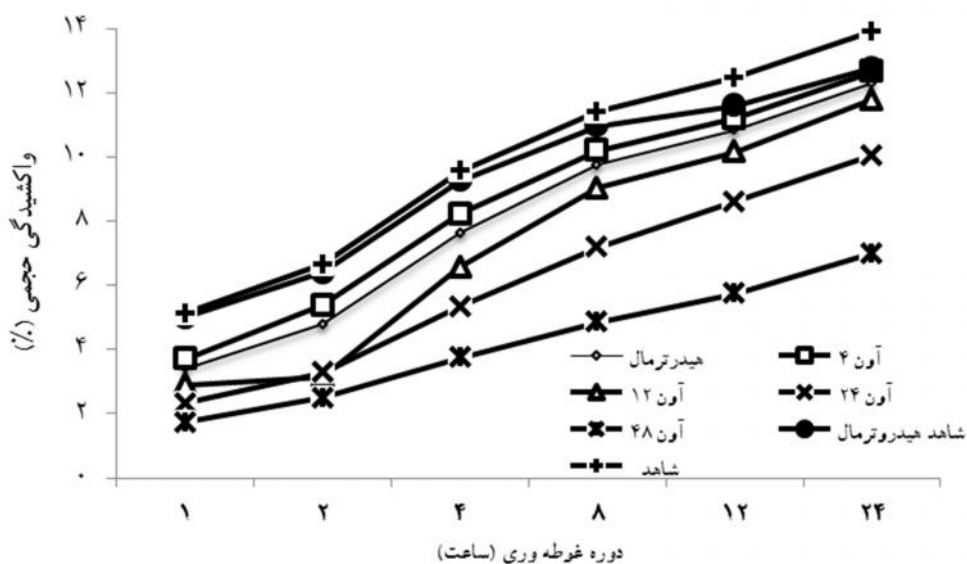
جذب آب

شاهد نشان دادند. به طوری که با افزایش زمان واکنش اصلاح در آون، جذب آب کمتر شد. سطح اصلاح برای دوره زمانی ۴۸ ساعت و در محیط آون، با ۳۳ درصد کاهش جذب آب نسبت به سطح شاهد، بیشترین آب‌گریزی را ارائه کرد.

نتایج نشان داد که بین سطوح مختلف اصلاح در سطح اعتماد ۹۹ درصد، اختلاف معنی‌داری وجود دارد. البته جذب آب سطح هیدروترمال و آون ۴ ساعت، بدون اختلاف آماری با یکدیگر، کاهش معنی‌داری نسبت به



شکل ۴- اثر سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر جذب آب



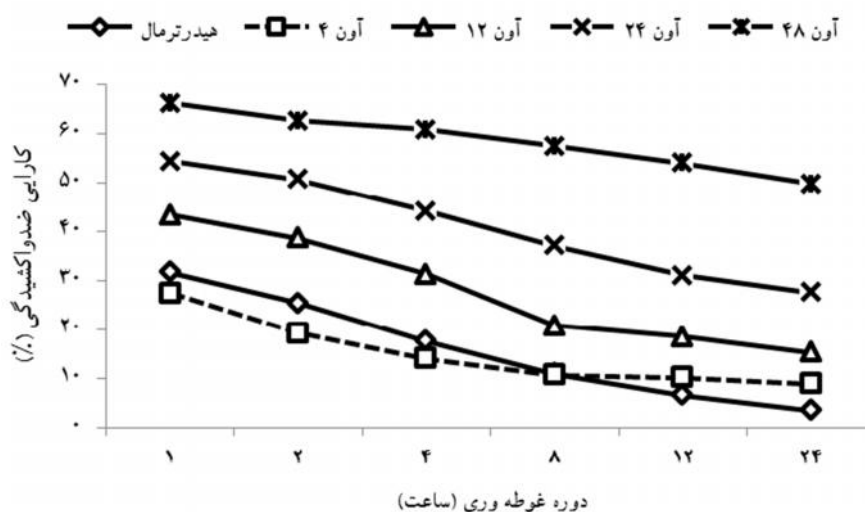
شکل ۵- اثر سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر واکنشیدگی حجمی

واکشیدگی حجمی

کاهش واکشیدگی حجمی سطوح اصلاح طی ساعات مختلف غوطه‌وری در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود (شکل ۵). با توجه به گروه‌بندی دانکن، سطح اصلاح هیدروترمال نسبت به شاهد هیدروترمال پایداری ابعاد و واکشیدگی بهتری نشان داد، اما این سطح از روش اصلاح، در مقایسه با اصلاح در آون ۱۲، ۲۴ و ۴۸ بهبودی نداشت و تنها توانست در مقایسه با آون ۴ ساعت پایداری ابعاد را بهبود ببخشد. در پایان دوره غوطه‌وری، اصلاح در سطح گرمادهی آون به مدت ۴۸ ساعت، نسبت به سایر سطوح مقاومت بهتری در برابر تغییرات ابعاد نشان داد.

کارایی ضدواکشیدگی

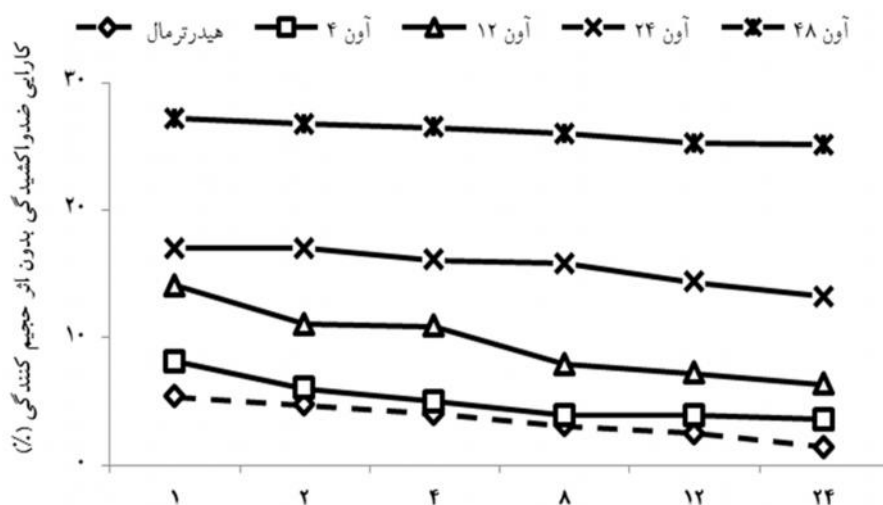
کارایی ضدواکشیدگی سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید در شکل ۶ نشان داده شده است. در پایان دوره غوطه‌وری، بیشترین و کمترین میانگین کارایی ضدواکشیدگی در سطح اصلاح گرمادهی در آون به مدت ۴۸ ساعت و هیدروترمال، به ترتیب به مقدار ۴۰/۸۹ و ۴/۲۲ درصد گزارش گردید. هیدروترمال در ساعات اولیه غوطه‌وری، پایداری ابعاد و کارایی ضدواکشیدگی مطلوبی نشان داد، اما در پایان آزمون غوطه‌وری، با کارایی ضدواکشیدگی ۴/۲۲ درصد، به لحاظ آماری حتی در سطحی پایین‌تر از ۴ ساعت گرمادهی در آون قرار گرفت (جدول ۱).



شکل ۶- اثر سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدئید بر اثر ضدواکشیدگی

آون ۴۸ ساعت، با ۲۵/۱۶ درصد کارایی در پایان دوره ۲۴ ساعته، نسبت به سایر گروه‌ها نتیجه بهتری نشان داد. با توجه به گروه‌بندی دانکن، سطوح گرمادهی ۱۲ و ۲۴ ساعت نسبت به آون ۴ ساعت و هیدروترمال نتایج بهتری داشتند. به طوری که سطح هیدروترمال در ساعات ابتدایی غوطه‌وری واکشیدگی کمتری داشت، اما با افزایش زمان، واکشیدگی بیشتری نسبت به سایر سطوح نشان داد و در پایان دوره غوطه‌وری، کمترین کارایی ضدواکشیدگی را با میزان ۱/۶۲ درصد نشان داد.

برای ارزیابی کاهش واکشیدگی چوب، فاکتور کارایی ضدواکشیدگی بدون محاسبه اثر حجم‌کنندگی، به عنوان نتیجه اتصال عرضی پلیمرهای دیواره سلولی محاسبه شد. بدین منظور، حداکثر واکشیدگی نمونه‌ها پس از پایان دوره غوطه‌وری بر اساس ابعاد پیش از اصلاح با گلو تار آلدئید، تعیین گردید. با محاسبه نتایج حاصل از کارایی ضدواکشیدگی بدون محاسبه اثر حجم‌کنندگی (ASE) و آنالیز آماری، تغییرات بین سطوح مختلف اصلاح در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود (جدول ۱). البته گرمادهی در



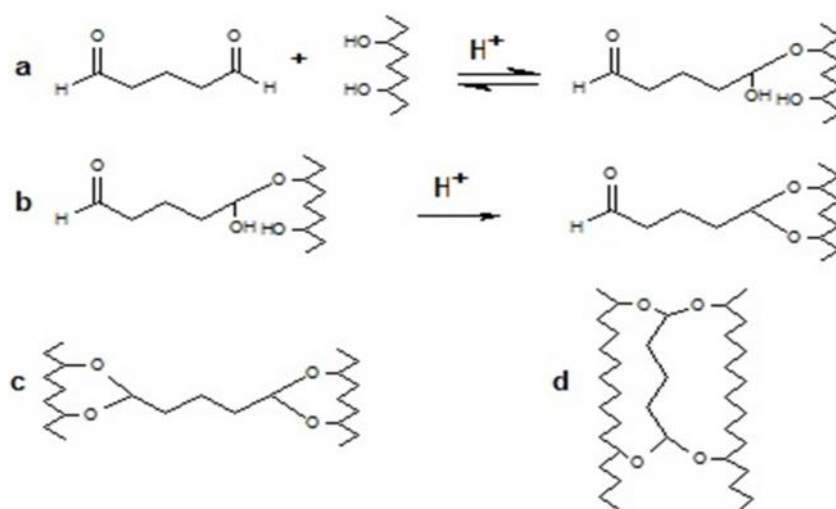
شکل ۷- اثر سطوح مختلف اصلاح با گلو تار آلدهید بر کارایی ضدواکسیدگی بدون محاسبه اثر حجم کندگی

بحث

پیوند استال به هیدرولیز بیش از همی استال می باشد که تشکیل استال و تکمیل واکنش، به جانشینی گروه هیدروکسیل می انجامد. همچنین، اتصالات عرضی می تواند در واکنش آلدهید با دو گروه هیدروکسیل از یک پلیمر دیواره سلولی (c) و یا با دو گروه هیدروکسیل از دو پلیمر دیواره (d) تشکیل شود. جذب در روش گرمادهی با آون کمتر از روش هیدروترمال بوده است، اما با خروج کلرید منیزیم، گلو تار آلدهید واکنش نداده و هیدرولیز پیوندهای همی استال پس از آبشویی، مشاهده گردید که روش گرمادهی در آون با افزایش وزن بیشتر، به اصلاح کارآمدتر منتهی شد. البته جذب بیشتر در روش هیدروترمال متعاقب افزایش تخلخل به علت خروج مواد استخراجی و تخریب بخشی از همی سلولزها طی گرمادهی در سیلندر بوده است، اما احتمالاً بخش اعظم پیوندهای تشکیل شده در این روش از نوع همی استال است که طی آبشویی سریع تر از استال هیدرولیز می شوند، در حالی که افزایش وزن بالاتر پس از آبشویی در نمونه های اصلاح شده به روش گرمادهی در آون، می تواند نتیجه تشکیل پیوندهای پایدارتر از نوع استالی با قابلیت هیدرولیز شوندگی کمتر باشد.

طی اصلاح با گلو تار آلدهید، شدت گروه هیدروکسیل در عدد موج 3421 cm^{-1} به علت واکنش با گروه های آلدهیدی گلو تار آلدهید کاهش یافت. شدت پیک ناحیه 2900 cm^{-1} و 1403 cm^{-1} نیز با حضور گروه های متیلنی ساختار گلو تار آلدهید نیز افزایش نشان داد. عدد موج 1100 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O اتری و الکلی نیز طی اصلاح با گلو تار آلدهید افزایش یافت. در روش هیدروترمال دو شاخه شدن پیک مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل، مربوط به حضور هیدروکسیل همی استال تشکیل شده در واکنش می باشد. بر اساس نتایج طیف سنجی، کارایی روش گرمادهی در آون با کاهش محسوس تر گروه هیدروکسیل معرف تشکیل استال و عدم حضور هیدروکسیل مربوط به همی استال که به هیدرولیز حساس تر است، به عنوان روش مطلوب تر از گرمادهی در آون معرفی شد.

در شکل ۷ طرح های احتمالی واکنش شیمیایی گلو تار آلدهید با گروه های هیدروکسیل پلیمر دیواره سلول مشاهده می گردد. آلدهید می تواند طی واکنش با یک گروه هیدروکسیل همی استال تشکیل دهد (a)، یا با ۲ گروه هیدروکسیل پیوند برقرار و استال تولید کند (b). پایداری



شکل ۸- واکنش شیمیایی گلو تار آلدهید با گروه هیدروکسیل و تولید همی استال (a) و متعاقباً واکنش با گروه هیدروکسیل دیگر و تولید استال کامل (b)، الگوهای اتصال عرضی احتمالی بین یک انتهای آلدهید با ۲ گروه هیدروکسیل از یک پلیمر دیواره سلول (c) و یا با دو گروه هیدروکسیل از دو پلیمر دیواره (d)

کاهش فضاهای خالی دیواره که معمولاً توسط مولکول‌های آب اشغال می‌شوند؛ و ۳- برقراری پیوند عرضی گلو تار آلدهید با پلیمرهای دیواره سلولی چوب که موجب کاهش انعطاف پذیری دیواره برای واکنش‌دهی شود. برقراری اتصال عرضی میکرو فیبریل‌ها با گلو تار آلدهید افزایش سختی دیواره سلولی را به همراه دارد (Xiao et al., 2010). همچنین، ورود ساختار آب‌گریز C-H با کاهش اثر موئینگی، منجر به ورود کمتر مولکول‌های آب به دیواره سلولی چوب می‌شود که بهبود ثبات ابعاد را به همراه دارد (Xiao et al., 2010).

واکنش‌دهی حجمی نمونه اصلاح شده پس از غوطه‌وری در آب، کمتر از سطح اصلاح نشده بود و با افزایش درصد افزایش وزن، کاهش تغییرات حجم مشهودتر بود. این بهبود ثبات ابعاد را می‌توان به اثر حجم‌کنندگی و برقراری اتصال عرضی بین پلیمرهای دیواره سلولی با گلو تار آلدهید نسبت داد. چوب اصلاح شده با افزایش وزن و حجم‌شدگی کم متعاقب تشکیل اتصالات عرضی و کاهش مکان‌های آب-دوست، کاهش معنی‌دار واکنش‌دهی نسبت به شاهد را نشان داد. البته با بهبود اصلاح در افزایش وزن بیشتر و متعاقب ایجاد حجم‌شدگی محسوس، کارایی ضد واکنش‌دهی افزایش

با افزایش وزن اصلاح، واکنش‌دهی پایدار دیواره سلولی در وضعیت خشک (حجم‌شدگی) افزایش یافت. افزایش حجم‌شدگی با کاهش تخلخل چوب، ورود آب به داخل ساختار چوب را کاهش می‌دهد. در این تحقیق، گرمادهی در آن با تشکیل درصد بیشتری از استال، به کاهش جذب آب در ساختار چوب منتهی شد که این اثر با افزایش زمان گرمادهی در آن محسوس‌تر بود. در مقایسه بین دو روش هیدروترمال و گرمادهی در آن، روش اول در پایان زمان غوطه‌وری، بهبود معنی‌داری در جذب آب ایجاد نکرد. به طوری که افزایش رطوبت چوب شاهد، نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل فراوان و واکنش‌دهی الاستیک دیواره سلولی متعاقب جذب آب است. برهم‌کنش شیمیایی و فیزیکی گلو تار آلدهید و دیواره سلولی موجب کاهش تغییرات رطوبت و در نتیجه بهبود ثبات ابعاد و کارایی ضد واکنش‌دهی چوب شد. کاهش در میزان جذب آب را می‌توان به ۳ علت عنوان کرد: ۱- مسدود شدن گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل دیواره سلولی توسط گلو تار آلدهید که در نتیجه موجب کاهش مکان‌های جذب آب می‌گردد، ۲- حجم‌شدگی و رسوب گلو تار آلدهید در دیواره سلولی چوب و

استال، نسبت اتصال عرضی افزایش یافته که این امر به افزایش اثر پیوندهای عرضی و نسبت ASE به ASE منتهی شد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر دما بر اصلاح شیمیایی چوب صنوبر بررسی شد. نتایج حاصل از افزایش وزن و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل، بهبود گیرایی گلو تار آلدهید در اثر افزایش مدت گرمادهی در آون را نشان داد. گرمادهی به روش هیدروترمال کارایی لازم را برای بررسی خواص فیزیکی داشت و تنها در مقایسه با شاهد بهبود داشت. سایر خواص فیزیکی نمونه‌های گیراشده در آون ۴۸ ساعت، مانند جذب آب، واکنشیدگی، کارایی ضد واکنشیدگی و کارایی ضد واکنشیدگی بدون اثر حجیم‌کنندگی نیز بهبود اصلاح را نشان دادند. البته تیمار با گلو تار آلدهید مقاومت در برابر جذب آب نمونه‌ها و سایر خواص فیزیکی را نسبت به سطوح شاهد بهبود داد.

منابع مورد استفاده

- Chang, H.T., Chang, S.T., 2002. Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acetylation. *Bioresource Technology*, 85:201-204.
- 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.
- Devi, R.R., Maji, T.K., 2007. Effect of Glycidyl Methacrylate on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites. *Polymer Composites*, 28 (1): 1-5.
- Epmeier, H., Johansson, M., Klinger, R., Westin, M., 2007. Materials properties and their interrelation in chemically modified clear wood of Scots pine. *Holzforchung*, 61:34-42.
- Hill, C.A.S., 2006. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. Wiley, Chichester. 239p.
- Hill, C.A.S., Hale, M.D., Ormondroyd, G.A., Kwon J.H. and Forster S.C., 2006. Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed

یافت (Xiao et al., 2010). برقراری پیوند عرضی گلو تار آلدهید با میکرو فیبریل‌ها، واکنشیدگی چوب اصلاح شده در معرض رطوبت را مهار می‌کند. در محیط مرطوب، انتشار آب در دیواره سلولی دارای اتصالات عرضی، موجب ایجاد تنش فشاری در دیواره سلولی می‌شود که می‌تواند به کاهش جذب رطوبت و واکنشیدگی چوب اصلاح شده با گلو تار آلدهید بینجامد (Xie et al., 2011). بعلاوه، طی واکنش گلو تار آلدهید، با حجیم‌شدگی دیواره سلولی و کاهش اندازه فضای آزاد حفره‌ها، قابلیت تورم دیواره سلولی متعاقب جذب آب کاهش می‌یابد (Hill, 2008).

کاهش ASE احتمالاً به هیدرولیز پیوندهای همی‌استال مربوط است. کاهش ASE طی غوطه‌وری، ثبات ابعاد طولانی مدت نمونه‌های اصلاح شده با گلو تار آلدهید را زیر سؤال می‌برد. در مورد چوب اصلاح شده با گلو تار آلدهید، هیدرولیز استال کامل می‌تواند با کلرید منیزیم کاتالیز شود؛ اگرچه کلرید منیزیم به آسانی در آب محلول بوده و باید طی لحظات اولیه غوطه‌وری در آب خارج شود. این امر حضور نسبت مشخص از همی‌استال را نشان می‌دهد که طی زمان غوطه‌وری هیدرولیز و از چوب خارج شده است.

کارایی ضد واکنشیدگی بدون محاسبه اثر حجیم‌کنندگی (ASE) با توجه به اتصالات عرضی پلیمرهای دیواره سلولی، حدود ۳۰-۴۰ درصد از ASE کل را تشکیل می‌دهد، اما میزان ASE با زیاد شدن افزایش وزن، افزایش می‌یابد. در بالاترین افزایش وزن (۱۴/۱۵ درصد) نسبت ASE به ASE کل مقدار ۴۱/۱۰ درصد بود، در حالی که این نسبت در افزایش وزن ۱۰/۱ درصد در روش هیدروترمال، ۱۶/۸۳ درصد به دست آمد (Xiao et al., 2010). طی افزایش زمان غوطه‌وری در آب با کاهش کمتر در ASE، نسبت ASE به ASE افزایش یافت که این افزایش در سطوح گرمادهی در آون با زمان کوتاه‌تر بیشتر بود. براین اساس می‌توان بیان کرد که طی ساعات اولیه غوطه‌وری ASE سطوح گرمادهی با زمان‌های کوتاه‌تر، به علت اثر حجیم‌شدگی ناشی از تشکیل همی‌استال بوده است. به طوری که با افزایش زمان غوطه‌وری و هیدرولیز همی-

- wood (*Fagus orientalis*). The International Research Group on Wood Preservation, IRG Document No. IRG/WP 05-40303.
- Neimsuwan, T., Wang, S., Taylor, AM., Rials, TG., 2008. Statics and kinetics of water vapor sorption of small loblolly pine samples. *Wood Science Technology*, 42:493–506.
- Ohmae, K., Minato, K., Norimoto, M., 2002. The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking of hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforchung*, 56:98–102.
- Papadopoulos, AN., 2005. Moisture adsorption isotherms of two esterified Greek hardwoods. *Holz RohWerkst*, 63:123–128.
- Ümit, C., Y., Yildiz, S., and Gezer, E., 2005. Mechanical Properties and Decay Resistance of Wood-Polymer Composites Prepared from Fast Growing Species in Turkey, *Bioresouce Technology*, 96 (9): 1003-1011.
- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H., Mai, C., 2009. Modification of wood with glutaraldehyde. In: *Proceedings of the 4th European conference on wood modification*, Stockholm, Sweden.
- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H., Mai, C., 2010. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. *Holzforchung*, 64:475–482.
- Xie, Y., Callum, A., Hill, S., Xiao, Z., Mai, C., Militz, H., 2011. Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde, *Wood Science Technology*, 45:49–61.
- to the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Holzforchung*, 60: 625-629.
- Hill, C.A.S., 2008. The reduction in the fiber saturation point of wood due to chemical modification using anhydride reagents: reappraisal. *Holzforchung*, 62:423-428.
- Jakiela, S., Bratasz, L., Kozłowski, R., 2008. Numerical modeling of moisture movement and related stress field in lime wood subjected to changing climate conditions. *Wood Science Technology* 42:21–37.
- 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 Journal*, 2(2): 1-11.
- Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y. and Liu, Y., 2011. Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers. 15th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium, Vienna, Austria, 19-24 September.
- Li, Y., Dong, X., Lu, Z., Jia, W. and Liu, Y., 2013. Effect of Polymer In Situ Synthesized from Methyl Methacrylate and Styrene on the Morphology, Thermal Behavior, and Durability of Wood. *Journal of Applied Polymer Science*. 128(1):13- 20.
- Mattos, B., Serrano, L., Gatto, D., Magalhaes, W.L.E. and Labidi, J., 2014. Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. *Thermochemica Acta*, 596: 70- 78.
- Mohebbi, B., Sanaei, I., 2005. Influences of the hydrothermal treatment on physical properties of beech

Determinating the optimum conditions of poplar wood chemical modification using Glutaraldehyde and physical properties of the product

N. Esmaeeli¹, M. Ghorbani^{2*} and P. Beparva³

1- M.Sc. Student, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

2*—Corresponding author, Associate Prof. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran. E-mail: ghorbani_mary@yahoo.com

3 – Assistant Prof. Department of Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Received: Oct., 2015

Accepted: Feb., 2016

Abstract

This research was conducted to determine the optimum conditions for chemical modification of poplar wood using glutaraldehyde and its effect on the physical properties of product. Test samples were prepared according to the ASTM-B4446-05 method and then impregnated in the laboratory cylinders with Glutaraldehyde at a concentration of 10% using vacuum-pressure method. Modification reaction was carried out using two different procedures. First heating in the laboratory cylinder (Hydrothermal) for 4 hour and then in oven 4, 12, 24 and 48 hours. Weight percent gain of sample modified by hydrothermal and oven method was measured as 2.10, 9.26, 10.02, 11.40 and 14.15% respectively. Chemical modification of wood with glutaraldehyde initiates hydroxyl group substitution, and reduces the uptake of water and swelling of poplar wood. Upon-soaking the sample in hot water for 48 hours showed minimum water absorption and dimensional changes as 57.32 and 12.08 respectively, and highest bulking, ASE and ASE in 8.31,67 and 35.51% respectively was selected as the optimum level. This improvement as compared to other modification levels demonstrates forming of permanent Cross-linking of acetal that increased by prolonged heating time.

Key words: Chemical modification, poplar wood, glutaraldehyde, physical properties, bulking.