

فصلنامه علمی - پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۱، شماره ۴، صفحه ۶۰۵-۵۹۵، (۱۳۹۵)

اثر سنتز درون‌بافتی نانوذرات اکسیدروی بر خواص مکانیکی و زیستی فراورده چوب پلیمر

الهام حاتم‌زاده^۱، مریم قربانی^{۲*} و پوریا بی‌پروا^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 دریافت: اسفند ۱۳۹۴ تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۵

چکیده

در این پژوهش امکان سنتز نانوذرات اکسیدروی به روش هیدروترمال و اثر آن بر خواص مکانیکی و زیستی فراورده چوب پلیمر صنوبر (*Populus deltoides*) ارزیابی شد. تحقیق به پنج تیمار شاهد، استایرن (St)، نانو اکسیدروی (N)، نانوکامپوزیت (NC) و نانو اکسیدروی / استایرن (NS) گروه‌بندی شد. نمونه‌های آزمون مکانیکی و زیستی تهیه شده براساس استانداردهای ASTM-D143 و EN113، در سیلندر اشباع، به روش خلأ- فشار، اشباع شدند. در آزمون مکانیکی، برای هر تیمار ۵ تکرار و در آزمون زیستی، برای هر تیمار ۱۰ تکرار در نظر گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی حضور نانوذرات اکسیدروی را در دیواره سلولی و استایرن در حفره‌های سلولی تأیید کرد. نتایج نشان داد که مقاومت خمشی، مدول خمشی، سختی و مقاومت فشاری موازی‌الیاف در تیمار NS با بالاترین مقدار نسبت به نمونه شاهد، به ترتیب ۳۶/۷۴، ۴۰/۲۳، ۶۰/۵۸ و ۲۵/۰۷ درصد افزایش یافت. مقاومت به پوسیدگی نمونه‌های تیمار شده نیز نسبت به نمونه‌های شاهد افزایش یافت، به طوری که بیشترین کاهش وزن در نمونه‌های شاهد، ۲۵/۸۱ درصد و کمترین کاهش وزن در تیمار NS، ۳/۳۷ درصد مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: چوب پلیمر، خواص مکانیکی، فرایند هیدروترمال، مقاومت به پوسیدگی، نانو اکسیدروی.

مقدمه

در صنعت، سبب محدودیت کاربرد این چوب شده‌است (Sharifinia & Mohebbi, 2010).

یکی از انواع روش‌های موجود برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی چوب، اشباع آن با مونومر است. استایرن، به‌عنوان مونومری غیرقطبی، پس از نفوذ در چوب، بیشتر حفره‌های سلولی (حفره آوند، فیبر، سلول‌های پارانشیم) را اشغال کرده و کمتر در دیواره نفوذ می‌کند. از

افزایش جمعیت و تقاضای تولید فراورده‌های چوبی و کاهش روزافزون منابع چوبی، رویکرد صنایع را به بهره‌برداری از منابع چوبی سریع‌الرشد مانند صنوبر باعث شده‌است، اما کیفیت پایین چوب صنوبر، دوام اندک آن در برابر عوامل مخرب زیستی و مقاومت‌های مکانیکی کم این چوب در مقایسه با دیگر گونه‌های چوبی مورد بهره‌برداری

قابل تأمل این است که بیشتر نانو ساختارها بعد از ساخته شدن به علت سطح فعال تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند که این امر باعث کاهش نفوذ ذرات به داخل بافت چوب می‌شود. همچنین در بیشتر روش‌های سنتز نانو از پایدارکننده‌های درشت مولکول برای ممانعت از به هم چسبیدن ذرات استفاده می‌شود، که این مولکول‌ها با ساختن حائل اطراف ذرات، مانع از چسبیدن ذرات و کلوخه‌شدن آنها می‌شوند (Zhang *et al.*, 2009; Sharma & Arun, 2011). مولکول‌های پایدارکننده با داشتن ساختارهای درشت یا برهم‌کنش با ترکیبات چوب (سلولز، لیگنین، همی‌سلولز)، مانع از نفوذ مناسب نانوذرات به داخل بافت‌های درونی چوب می‌شوند.

در این تحقیق با ابداع شیوه‌ای جدید، امکان سنتز نانوذرات اکسیدروی در بافت چوب به روش هیدروترومال بررسی شد. روش هیدروترومال یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای سنتز کریستال‌های نانو اکسیدروی است که به صورت تک‌مرحله‌ای بدون هرگونه فرایند اضافی مانند کلسینه کردن و آسیا کاری، با خلوص بالا، بدون آلودگی، با هزینه کم و توزیع یکنواخت ذره قابل انجام می‌باشد. علاوه بر آن، روش هیدروترومال به دلیل دمای واکنش پایین در آب تحت شرایط کنترل شده، روشی دوستدار محیط‌زیست نیز است (Ramimoghadam *et al.*, 2012). در مرحله دوم، اثر نانوذرات اکسیدروی سنتز شده بر ویژگی‌های زیستی و مکانیکی چوب پلیمر صنوبر اندازه‌گیری شد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

در این تحقیق از استات‌روی ۱ و آمونیاک ۲، برای سنتز نانو و مونومروینیلی استایرن، بنزوئیل‌پراکساید (به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون به میزان ۲ درصد وزنی مونومر) و گلیسیدیل متاکریلات (به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی

آنجایی که این نوع مونومر به داخل دیواره سلولی نفوذ نمی‌کند، کماکان ظرفیت جذب آب بالای دیواره وجود دارد. این امر لزوم اصلاح تلفیقی در فرآورده چوب پلیمر را تأیید می‌کند.

ترکیبات نانویی به علت کوچکی ذرات می‌تواند به خوبی در ساختار دیواره سلولی چوب نفوذ کند. یکی از کمک‌های شایان نانو ساختارها حفاظت چوب در برابر بسیاری از عوامل محیطی از جمله اشعه UV، آتش، رطوبت و قارچ‌ها می‌باشد (Atalla *et al.*, 2006). محققان مشاهده کردند که نانو روی، مقاومت به موربانه و مقاومت به پوسیدگی سفید چوب را بهبود بخشید (Kartal *et al.*, 2009). نانوذرات نقره، روی و مس با توزیع یکنواخت، حفاظت چوب‌های سخت‌اشباع را میسر ساخت (Clausen, 2007). نانوذرات نقره و روی بهبود دوام زیستی معنی‌داری را در معرض قارچ‌های مخرب چوب ایجاد کردند (Akhtari *et al.*, 2013). اشباع چوب راش با نانوروی مقاومت زیستی در برابر قارچ پوسیدگی سفید رنگین‌کمان را بهبود بخشید (Ghorbani *et al.*, 2014). همچنین، نانوذرات اکسیدروی موجب افزایش مقاومت زیستی تخته‌خرده‌چوب در معرض قارچ عامل پوسیدگی سفید و قهوه‌ای شد (Marzban *et al.*, 2015).

پژوهشگران در بررسی اثر نانو ذرات رس سدیم مونت موریلونیت در سه سطح صفر، ۳ و ۶ درصد بر خواص کاربردی تخته فیبر با دانسیته متوسط گزارش کردند که با افزایش درصد نانو رس در تخته‌ها، مقاومت خمشی و مدول خمشی نمونه‌ها افزایش یافت (Mousavi Hosseini *et al.*, 2011). اشباع چوب پالونیا با نانو اکسیدروی سبب بهبود خواص خمشی و مقاومت در برابر فشار موازی الیاف گردید (Ghorbani *et al.*, 2013). البته اندازه کوچک نانو ذرات می‌تواند در نفوذ به داخل چوب، افزایش سطح مؤثر آنها و توزیع مناسب در چوب مؤثر باشد (Freeman & McIntyre, 2008).

در تحقیقات گذشته نانو ذرات آماده با استفاده از روش‌های فیزیکی در بافت چوب جای می‌گرفت. اما مسئله

1- $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

2- NH_4

درصد وزنی مونومر و گلیسیدیل متاکریلات به عنوان اتصال دهنده عرضی به میزان ۲۰ درصد وزنی مونومر استفاده شد. در جدول ۱ کد مربوط به سطوح مختلف تیمار نشان داده شده است.

نمونه‌ها با استفاده از سیلندر آزمایشگاهی به روش خلأ-فشار اشباع شدند. به منظور سنتز نانوذرات به روش هیدروترمال، خلأ ۰/۸ بار به مدت ۳۰ دقیقه برقرار شد. در انتهای مرحله خلأ، شیر مخزن برای ورود محلول نمکی باز شد و محلول ۰/۱ مولار نمک استات روی وارد سیلندر شد. برای تنظیم اسیدیته در pH=۹، مقدار آمونیاک لازم در پیش‌آزمون تعیین شد و پس از ورود پیش‌ماده نمکی به چوب، اضافه و بعد فشاری برابر ۸ بار به مدت ۳۰ دقیقه اعمال گردید. پس از اتمام این مرحله، آمونیاک برای تنظیم اسیدیته وارد مخزن شد و دوباره فشار ۸ بار به مدت ۳۰ دقیقه اعمال شد. پس از قطع فشار و به منظور سنتز هیدروترمال نانوذرات، حرارت ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه اعمال گردید. نمونه‌ها پس از خروج از سیلندر، در آون در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. وزن و ابعاد خشک نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

در سطح نانوکامپوزیت، برای سنتز پودر نانواکسیدروی به روش هیدروترمال، بشر حاوی محلول ۰/۱ مولار نمک استات روی و آمونیاک در سیلندر در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه قرار داده شد. پس از خروج بشر از سیلندر، برای جداسازی رسوب نانوذرات تشکیل شده از کاغذ صافی استفاده گردید. رسوب نانوذرات روی پس از خشک شدن در اتو، به مونومر استایرن افزوده شد. در اشباع با مونومر استایرن که به صورت خالص همراه با بنزوئیل پراکساید و گلیسیدیل متاکریلات به ترتیب به میزان ۲ درصد و ۲۰ درصد وزنی مونومر مورد استفاده قرار گرفت، نمونه‌ها پس از خروج از سیلندر، در فویل آلومینیومی پیچیده شدند و در آون به مدت ۲۴ ساعت در

به میزان ۲۰ درصد وزنی مونومر) محصول شرکت مرک استفاده شد.

تهیه نمونه‌های آزمونی

گرده‌بینه‌های چوب صنوبر (*Populus deltoides*) حدود یک ماه در محیط کارگاه قرار گرفتند. نمونه‌های آزمونی برای تعیین خواص زیستی و مکانیکی به ترتیب براساس استانداردهای EN113 و ASTM-D143 به ابعاد مربوط به هر آزمون تبدیل شدند. در آزمون مکانیکی، برای هر تیمار ۵ تکرار و در آزمون زیستی، برای هر تیمار ۱۰ تکرار در نظر گرفته شد. نمونه‌ها در آون در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد خشک شدند. وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد و تا زمان اشباع، درون کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شدند.

جدول ۱- کدگذاری سطوح مختلف تیمار

سطوح تیمار	کد تیمار
شاهد	Control
نانواکسیدروی	N
مونومر استایرن	St
نانوکامپوزیت	NC
نانواکسیدروی سپس استایرن	NSt

اشباع نمونه‌های چوبی

تیمارهای مورد بررسی به ۵ گروه شاهد، استایرن، نانواکسیدروی، نانو/ استایرن (ابتدا سنتز درون‌بافتی نانواکسیدروی، سپس خشک کردن نمونه‌های حاوی نانو در داخل آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد و در پایان اشباع با مونومر استایرن) و نانوکامپوزیت اکسیدروی/ استایرن (اشباع نمونه‌ها با مخلوطی از مونومر استایرن و پودر نانواکسیدروی سنتز شده به روش هیدروترمال در بیرون چوب) تقسیم شدند. در کلیه سطوح حاوی مونومر وینیلی استایرن، بنزوئیل-پراکساید به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون به میزان ۲

انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۵ درصد قرار گرفتند. پس از ۱۶ هفته، نمونه‌ها از ظروف خارج و متعاقباً زدودن ریشه‌ها از سطوح نمونه، درون آن در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. با اندازه‌گیری وزن خشک پس از تخریب، کاهش وزن نمونه‌ها از طریق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$WL = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{رابطه (۴)}$$

WL = کاهش وزن (%) = W1 = وزن خشک اولیه (gr)

W2 = وزن خشک ثانویه (gr)

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.

نتایج

بر اساس مقایسه میانگین‌ها، بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده اختلاف معنی‌داری وجود دارد. ماندگاری ناشی از سنتز درون‌بافتی نانوذرات اکسیدروی، ۱۳/۳۰ کیلوگرم بر مترمکعب و در تیمارهای استایرن، نانو/استایرن و نانوکامپوزیت اکسیدروی/استایرن به ترتیب ۳۶۷/۴۸، ۳۸۰/۱۵ و ۳۳۹/۵۴ کیلوگرم بر مترمکعب اندازه‌گیری شد.

ریخت‌شناسی ساختار چوب

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های شاهد و تیمار شده را نشان می‌دهد. شکل (۱-الف) سطح نمونه چوب شاهد را نشان می‌دهد که به علت حضور حفره‌ها و منافذ در ساختار چوب متخلخل می‌باشد. شکل (۱-ب) رسوب نانوذرات اکسیدروی سنتز شده به روش هیدروترمال را در ساختار چوب نشان می‌دهد. در چوب صنوبر حاوی استایرن، پلیمر به شکل جامد حفره‌های سلولی را پرکرد

دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا عمل پلیمرشدن مونومر انجام شود. سپس نمونه‌ها از آن خارج و بدون پوشش آلومینیومی متعاقباً برای همین زمان، در آن در دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی

برای بررسی تأیید سنتز نانوذرات و ساختار نمونه‌ها در شرایط مختلف از میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت TSCAN، جمهوری چک مدل MIRA3 استفاده شد. به منظور دستیابی به تصاویر با کیفیت، با نشان دادن لایه نازکی از طلا بر سطوح نمونه‌های غیرهادی، هدایت الکتریکی ایجاد شد و با دفع الکترون‌های سطحی، وضوح تصاویر بهبود یافت.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

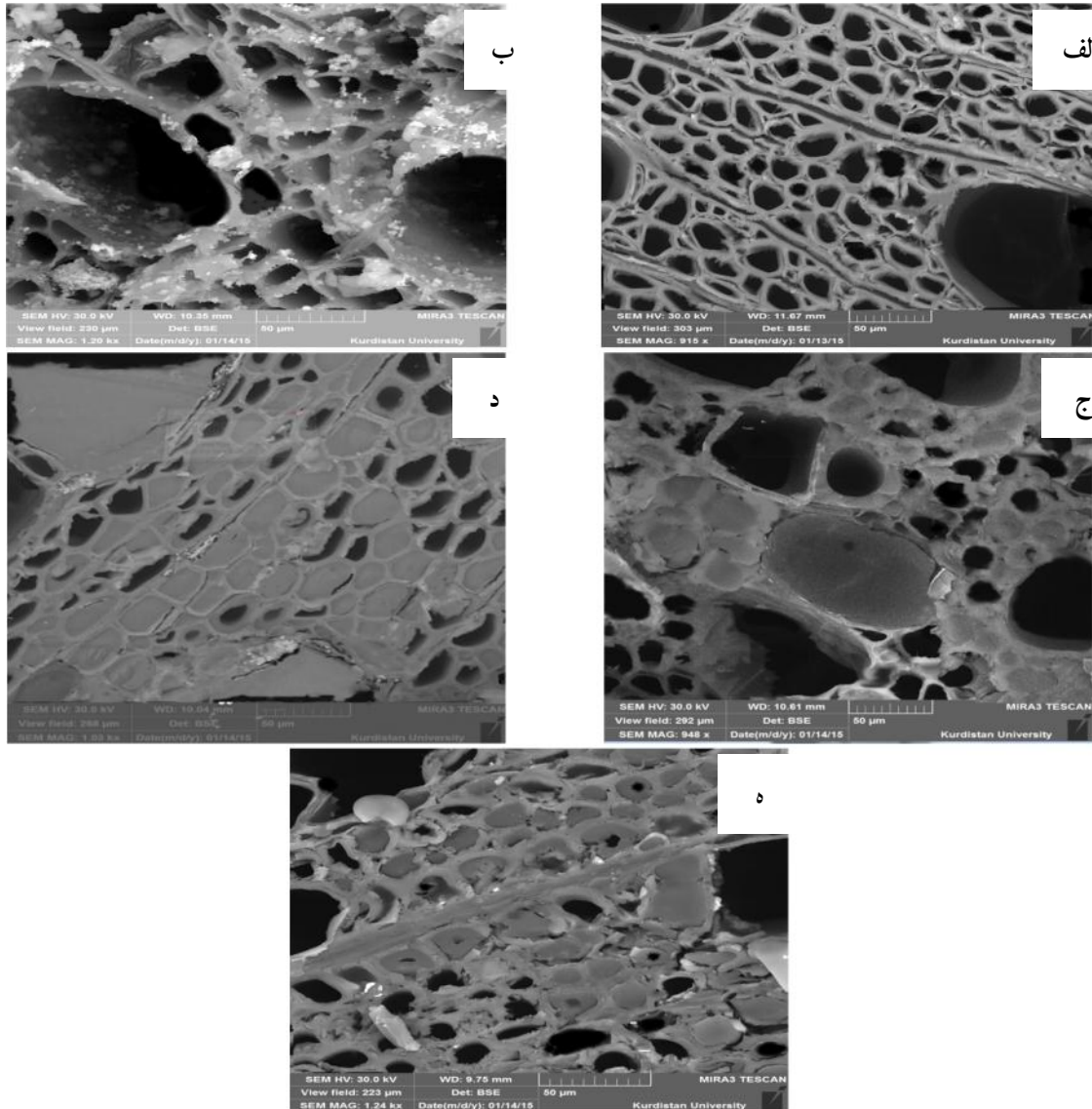
در این تحقیق اندازه‌گیری خواص مکانیکی شامل مقاومت خمشی، فشار موازی الیاف و سختی بر اساس استاندارد ASTM-D143 به وسیله دستگاه SANTAM-20 انجام شد. آزمون خمشی روی نمونه‌هایی به ابعاد $280 \times 20 \times 20$ میلی‌متر و با سرعت بارگذاری ۱/۳ میلی‌متر بر دقیقه، آزمون فشار موازی الیاف روی نمونه‌هایی به ابعاد $100 \times 25 \times 25$ میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۱/۳ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون سختی نیز روی نمونه‌هایی به ابعاد $60 \times 20 \times 20$ میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۶ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد.

اندازه‌گیری مقاومت به پوسیدگی

آزمون مقاومت در برابر پوسیدگی مطابق با استاندارد EN 113، روی نمونه‌های به ابعاد $15 \times 25 \times 50$ میلی‌متر انجام شد. در شرایط استریل، قارچ پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*) به ظروف حاوی محیط کشت عصاره مالت آگار منتقل شد. پس از توسعه کامل قارچ روی محیط کشت، نمونه‌های استریل چوبی به داخل ظروف منتقل شدند. ظروف حاوی نمونه‌ها، داخل

دیواره و در کنار پلیمر استایرن مستقر در حفره‌ها مشاهده می‌گردد. براساس مشاهدات، پلیمر در تیمار استایرن، حفره‌های سلولی را پرکرد و حضور گلیسیدیل متاکریلات موجب تشکیل یک کمپلکس خوب چوب و پلیمر شد.

(شکل ۱-ج). البته کوچک بودن منافذ، عملاً نفوذ کارآمد این ترکیب را به داخل دیواره سلولی چوب غیرممکن می‌سازد (Stolf & Roco Lahr, 2004). در تیمار نانو/استایرن (شکل ۱-د) و نانوکامپوزیت (شکل ۱-ه) نیز حضور نانو بر



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطوح چوب شاهد (الف)، تیمار شده با نانواکسیدروی (ب)، استایرن (ج)، نانو اکسیدروی/استایرن (د) و نانوکامپوزیت (ه)

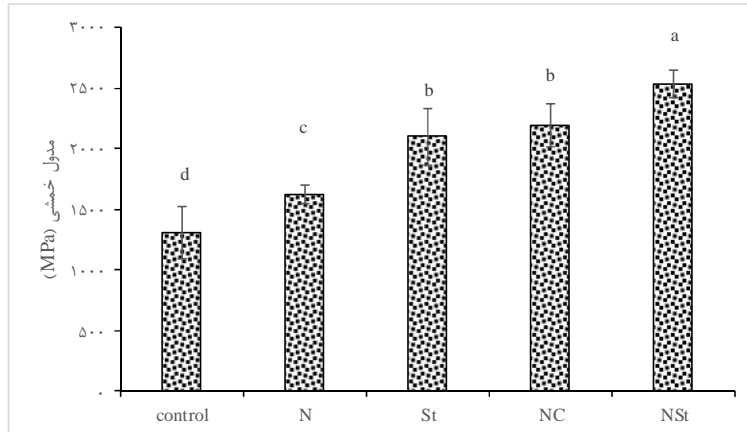
خواص مکانیکی

ویژگی خمشی

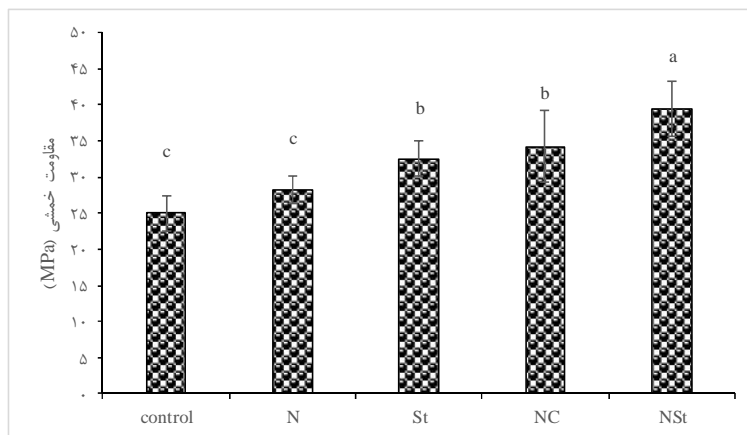
شکل ۲ نشان داده شده است. کمترین مقدار مدول خمشی در نمونه‌های شاهد و بیشترین مقدار در نمونه‌های تیمار شده با NSt به ترتیب ۱۳۱۰/۵۲ و ۲۵۳۱/۴۲ MPa اندازه‌گیری شد.

میانگین مدول خمشی نمونه‌های شاهد و اشباع شده در

مقاومت خمشی در نمونه‌های تیمار شده با NSt، NC، St و N نسبت به شاهد به ترتیب ۳۶/۷۴، ۲۶/۹۴، ۲۳/۲۸ و ۱۱/۳۹ درصد افزایش یافت (شکل ۳).



شکل ۲- مقادیر مدول خمشی سطوح مختلف تیمار



شکل ۳- مقادیر مقاومت خمشی سطوح مختلف تیمار

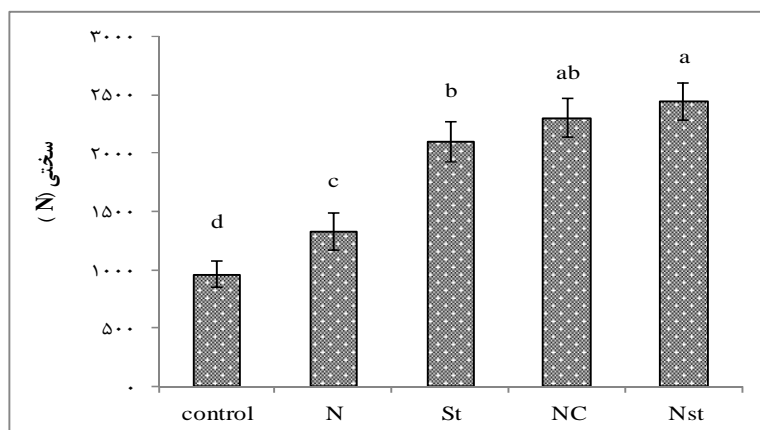
به شاهد افزایش یافت (شکل ۵).

مقاومت به پوسیدگی

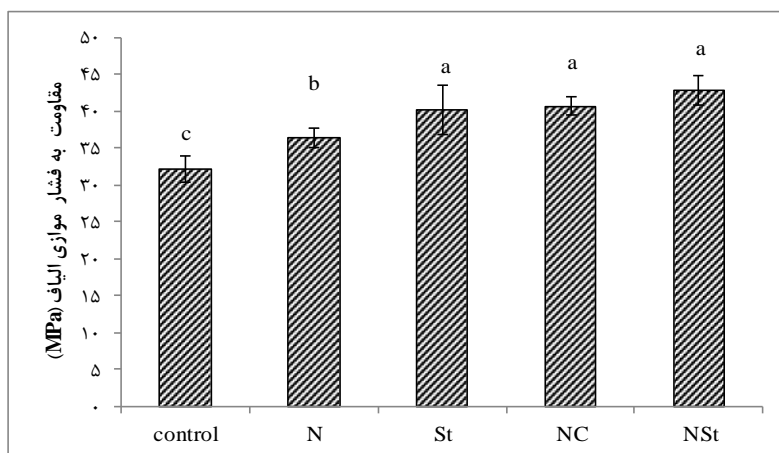
شکل ۶ میانگین کاهش وزن نمونه‌ها را متعاقب تخریب‌زیستی ناشی از قارچ رنگین‌کمان نشان می‌دهد. به طوری که بیشترین و کمترین میانگین کاهش وزن به ترتیب مربوط به نمونه‌های شاهد و تیمار NSt بود که به ترتیب ۲۵/۸۱ و ۳/۳۷ درصد گزارش شد.

سختی و فشار موازی‌الیاف

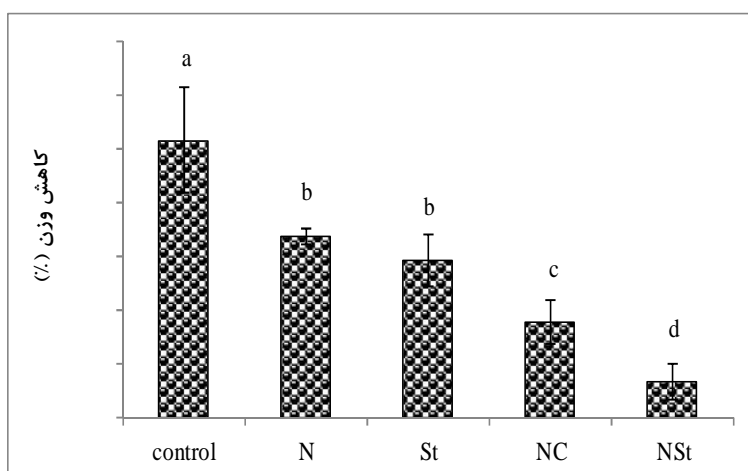
سختی نه تنها بستگی به خواص اجزای تشکیل‌دهنده دارد، بلکه متأثر از پراکنش نانوذرات و چسبندگی بین نانوذرات اکسیدروی و پلیمر نیز است. مطابق نتایج به دست آمده، بیشترین مقدار سختی در تیمار NSt و کمترین آن در تیمار شاهد به ترتیب ۲۴۴۱/۷۰ و ۹۶۲/۴۹ گزارش شد (شکل ۴). فشار موازی‌الیاف نیز در تیمارهای NSt، NC، St و N به ترتیب ۲۵/۰۷، ۲۱، ۱۹/۹۱ و ۱۱/۷۴ درصد نسبت



شکل ۴- مقادیر سختی سطوح مختلف تیمار



شکل ۵- مقادیر فشار موازی الیاف سطوح مختلف تیمار



شکل ۶- کاهش وزن نمونه‌های در معرض قارچ پوسیدگی سفید

بحث

بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، با روش هیدروترمال ساختارهای گل مانند نانوذرات اکسیدروی درون‌چوب سنتز گردید و نانوذرات به صورت نقطه‌هایی سفیدرنگ روی دیواره سلولی قرار گرفتند. اعتقاد بر این است که تثبیت نانو از طریق رسوب بر حفره‌های سلولی چوب و لایه سوم دیواره سلول چوب رخ می‌دهد، نه از طریق واکنش شیمیایی (Matsunaga et al., 2007). لازم به توضیح است که این اثر رسوب‌کنندگی در سطح نانوکامپوزیت بروز نخواهد کرد و حضور نانوذرات در این تیمار فقط در نتیجه توزیع مناسب ذرات در ساختار مونومر، بر کیفیت فرآورده حاصل تأثیرگذار می‌باشد. در تیمار نانو/استایرن و نانوکامپوزیت نیز نقاط روشن معرف تشکیل نانوذرات در تیمار نانو/استایرن بیشتر از کامپوزیت بوده است. حضور گلیسیدیل‌متاکریلات با برقراری برهم‌کنش بین پلیمر و دیواره سلولی چوب موجب تشکیل یک کمپلکس خوب چوب و پلیمر با کاهش تخلخل چوب شد.

بر اساس نتایج حاصل از آزمون خمش، واکنش گلیسیدیل‌متاکریلات با مونومر استایرن باعث افزایش چسبندگی و سازگاری بین دیواره سلول چوب و استایرن می‌شود (Saiful Islam et al., 2011)، بنابراین یک پلیمر قوی پوشش‌دهنده روی سطح تشکیل می‌شود که ثبات جانبی دیواره سلول چوب را تقویت می‌کند (Devi & Maji, 2007; Jani et al., 2007). توزیع مناسب نانوذرات، نیز موجب بهبود استحکام و افزایش مقاومت و مدول خمشی آن شده است. تحقیقات پیشین نشان داد که نانوذرات موجب افزایش مقاومت‌های مکانیکی می‌شود (Yang, 2004).

بهبود سختی در نمونه‌های تیمار شده با استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات را می‌توان به ساختار پلیمری سفت و سخت تشکیل شده در چوب و پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین گروه اپوکسی گلیسیدیل‌متاکریلات و گروه‌های هیدروکسیل چوب نسبت داد (Jani et al., 2007). به عبارت دیگر، گلیسیدیل‌متاکریلات با ایجاد اتصالات عرضی و درگیر کردن گروه‌های هیدروکسیل آزاد چوب باعث بهبود

سختی چوب شده است (Lowniczak, 1994). میزان رطوبت چوب بر ویژگی‌های مکانیکی مؤثر است. بنابراین تیمار NSt، طبیعت آب‌دوست چوب و رطوبت‌پذیری آن را کاهش می‌دهد. منطقی است که انتظار داشته باشیم کاهش گروه‌های هیدروکسیل در دسترس، شبکه هیدروکسیل پیوسته را در دیواره سلول کاهش داده و باعث کاهش انعطاف‌پذیری چوب می‌شود. همچنین، وجود پلیمر سختی فرآورده را افزایش داد.

افزودن پلیمر روی دیواره سلولی آن را ضخیم‌تر کرده و تا حد زیادی ثبات جانبی آن را تحت فشار موازی الیاف افزایش می‌دهد (Rozman et al., 1997). چوب شاهد با دیواره نازک و حفره‌های سلولی خالی، در مقابل فشار موازی الیاف دچار کماتش می‌شود اما وجود پلیمر در حفره با ایجاد پوشش بر دیواره و افزایش ضخامت، موجب ثبات و استحکام جانبی آن می‌شود. همچنین این موضوع می‌تواند ناشی از سفتی پلیمر، کاهش فضاهای خالی بین ذرات و ماده زمینه‌ای و حضور نانوذرات اکسیدروی در منافذ ریز غیرقابل دسترس برای مونومر باشد. در واقع با سنتز نانوذرات و تشکیل پلیمر داخل چوب، فضای خالی آن کاهش و مقدار نیروی لازم برای تغییر شکل چوب پلیمر افزایش یافت.

قارچ‌های پوسیدگی بر اساس سیستم آنزیمی، چوب را تخریب می‌کنند. گروه‌های هیدروکسیل بسپارهای دیواره سلولی در انتشار آنزیم‌های قارچ‌ها و ایجاد شرایط مساعد زیستی برای میکروارگانیسم‌ها نقش کلیدی دارند. به طوری که با کاهش رطوبت دیواره‌های سلولی، حداقل رطوبت مورد نیاز برای رشد قارچ تأمین نمی‌شود. بنابراین بلوک کردن این مکان‌های واکنش یا محدود کردن حفره‌ها نه تنها چوب را در مقابل جذب رطوبت مقاوم می‌کند بلکه دوام طبیعی آن را نیز بهبود می‌بخشد (Lee et al., 2012). ریشه‌ها و آنزیم‌های پوسیدگی قارچی نمی‌توانند وارد حفره‌های ریز ساختار چوب اشباع شده شوند (Hill et al., 2006). تشکیل نانوذرات اکسیدروی در ساختار چوب، موجب بهبود معنی‌دار مقاومت در برابر قارچ گردید. نتایج پژوهش‌های پیشین نیز مؤید اثر نانوذرات روی در بهبود

بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، با روش هیدروترمال ساختارهای گل مانند نانوذرات اکسیدروی در ساختار چوب سنتز گردید و نانوذرات به صورت نقطه‌هایی سفیدرنگ در دیواره سلولی یا در حفره‌های سلولی قرار گرفت. در تیمار استایرن، حضور گلیسیدیل متاکریلات موجب برقراری اتصال بین پلیمر موجود در حفره‌های سلولی و دیواره شد. در تیمار نانواستایرن و نانوکامپوزیت نیز حضور نانو در دیواره و در کنار پلیمر استایرن مستقر در حفره‌ها مشاهده گردید، که مقدار نانوی تشکیل شده در سنتز درون‌بافتی نانوذرات بیشتر از تیمار کامپوزیت بوده است.

بنابراین می‌توان بیان کرد که تیمار نانو اکسیدروی / استایرن (NST) باعث بهبود معنی‌دار خواص مکانیکی و مقاومت‌زیستی نمونه‌ها گردید و به‌عنوان بهترین تیمار معرفی شد. در این تیمار تشکیل نانوذرات در منافذ ریز ساختار چوب و توزیع یکنواخت مونومر، به بهبود محسوس‌تر مقاومت‌های خمشی منتهی شد. این نتایج مؤید اثر حفاظتی این ترکیب در بهبود مقاومت در برابر پوسیدگی سفید می‌باشد. تیمار نانو / استایرن با سنتز یکنواخت نانوذرات اثر پرکنندگی مطلوب‌تری در حفره‌های سلولی دارد. تشکیل کمپلکس خوب چوب، نانو و پلیمر با بهبود آب‌گریزی و کاهش تخلخل چوب به ارائه بالاترین مقاومت در برابر پوسیدگی انجامید.

منابع مورد استفاده

- Akhtari, M., Taghiyari, H.R. and Ghorbani Kokandeh, M., 2013. Effect of some metal nanoparticles on the spectroscopy analysis of Paulownia wood exposed to white-rot fungus, *European Journal of wood and wood products*. 71 (2):283-285.
- Atalla, R., Beecher, J., Caron, R., Catchmark, J., Deng, Y., Glasser, W., Gray, D., Haigler, C., Jones, P., Joyce, M., Kohlman, J., Koukoulas, A., Lancaster, P., Perine, L., Rodriguez, A., Ragauskas, A., Wegner, T. and Zhu, J., 2006. Nanotechnology for the forest products industry. Vision and technology roadmap. Agenda 2020 Technology Alliance.
- Clausen, C.A., 2007. Nanotechnology: Implications for the Wood Preservation Industry. International

مقاومت زیستی چوب بوده است (Ghorbani et al., 2014). همچنین، (Akhtari et al., 2013, Kartal et al., 2009). حضور نانو با ایجاد رسوب و کوچک‌تر کردن تخلخل چوب، امکان دسترسی به گروه‌های هیدروکسیل و جذب آب را کاهش می‌دهد. گلیسیدیل متاکریلات نیز می‌تواند به وسیله گروه اپوکسی ساختارش با گروه‌های هیدروکسیل چوب و از طریق پیوند دوگانه با استایرن واکنش دهد که ممکن است یک پلیمر غیرقابل‌آبشویی و جامد را تولید کند (Rozman et al., 1997). پر شدن گذرگاه‌های فوق، موجب کند شدن حرکت مولکول‌های آب و کاهش نپذیری چوب-پلیمر می‌شود، که به جلوگیری از رشد و گسترش قارچ‌ها می‌انجامد (Omidvar, 2009). بنابراین ریشه‌ها و آنزیم‌های پوسیدگی قارچی نمی‌توانند وارد حفره‌ها و ریز روزنه‌های دیواره سلولی چوب اشباع شده شوند (Hill et al., 2006). با توجه به این نتایج، کاهش درصد رطوبت دیواره سلولی (Lee et al., 2012) و حضور نانوذرات و پلیمر به‌عنوان یک مانع فیزیکی در چوب، از توسعه و گسترش میسیلیوم‌های قارچ در چوب جلوگیری می‌کند. البته برهم‌کنش‌های قوی در کمپلکس خوب چوب و پلیمر در چوب تیمار شده با نانو / استایرن، به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر با دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب انجامید.

نتیجه‌گیری

تاکنون پژوهش‌های زیادی به روش‌های مختلف و با شرایط متنوع برای تشکیل نانوذرات اکسیدروی انجام شده که در بیشتر موارد نیازمند دماهای بالا و فشارهای زیاد، یا تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت و یا استفاده از مواد فعال در تیمار و غیره است. در این پژوهش با استفاده از حداقل واکنشگرهای شیمیایی با دیدگاه در دسترس بودن و تجاری کردن، و تنها با روش هیدروترمال و متغیر نوع پیش‌ماده نهشت، نانوذرات اکسیدروی سنتز شد. مهمترین نکته در پژوهش انجام شده، همزمانی سنتز نانوذرات و جاگیری در بافت چوب می‌باشد، که برای اولین بار گزارش شده است.

- Research Group on Wood Protection, Stockholm, Sweden, IRG/WP/07-40360, 7.
- Mousavi Hosseini, M.J., Faezipour, M. and Yousefi, H., 2011. Effect of nanoclay on the properties of medium density fiber board (MDF). *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 26(4): 699-707.
 - Omidvar, A., 2009. Wood polymer composite. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources press, Gorgan.
 - Ramimoghadam, D., Hussein, M. and Taufiq-Yap, Y., 2012. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) On the Properties of ZnO Synthesized By Hydrothermal Method. *International Journal of Molecular Sciences*, 13: 13275-13293.
 - Ramimoghadam, D., Hussein, M. and Taufiq-Yap, Y., 2012. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) On the Properties of ZnO Synthesized By Hydrothermal Method. *International Journal of Molecular Sciences*, 13: 13275-13293.
 - Saiful Islam, Md., Hamdan, S., Rezaur Rahman, Md., Jusoh, I. and Ahmed, A.S., 2011. The effect of crosslinker on mechanical and morphological properties of tropical wood material composites. *Materials and Design*, 32(4): 2221- 2227.
 - Sharma, D. and Arun, N., 2011. Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Surfactant Free In-Air and Microwave Method. *Applied Surface Science*, 257: 9661-9672.
 - Sharifnia, H. and Mohebby, B., 2010. Enhanced Mechanical Properties of Poplar Wood by a Combined-Hydro-Thermo- Mechanical (CHTM) Modification. *Iranian Journal Wood and paper industries*, 1(1): 57-66.
 - Stolf, D.O. and Roco Lahr, F.A., 2004. Wood-polymer composites: Physical and Mechanical properties of some wood species impregnated with styrene and methyl methacrylate. *Materials Research*, 7(4): 611- 617.
 - Yang, Z.L., 2004. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 16: 829-R858.
 - Zhang, Y., Qian, W. and Zhang, j., 2009. Preparation of ZnO Nanoparticles by a Surfactant-Assisted Complex Sol-Gel Method Using Zinc Nitrate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51: 198-203.
 - Research Group on Wood Protection. Stockholm, Sweden, IRG/WP/07-30415, 15.
 - Devi, R.R. and Maji, T.K., 2007. Effect of Glycidyl Methacrylate on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites. *Journal of Polymer composite*. DOI 10.1002/pc. 20265.
 - Freeman, M., and McIntyre, C., 2008. Comprehensive review of copper-based wood preservatives. *Forest Products Journal*, (11): 6-27.
 - Ghorbani Kookandeh, M., Siahposht, H., Taghiyari, H. R., 2014. Effects of heat treatment and impregnation with zinc oxide nanoparticles on physical, mechanical, and biological properties of beech wood, *Wood Science and Technology*. 48:727-736.
 - Ghorbani Kookandeh, M., Akhtari, M., Taghiyari, H.R., 2013. Effect of nano zinc-oxide on the physical and mechanical properties of Paulownia wood (*Paulownia fortunei*), *Iranian Journal Wood and paper industries*. 4(1):75-82.
 - 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 to the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Holzforschung*, 60: 625-629.
 - 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.
 - Kartal, S., Green, F. and Clausen, C., 2009. Do The Unique Properties Of Nanometals Affect Leachability Or Efficacy Against Fungi And Termites? *International Biodeterioration and Biodegradation*, 63: 490-495.
 - Lee, S.D., Kim, J.S. and Seo J.H., 2012. Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles Prepared By Spray- Pyrolysis Method, *Physics Procedia*, 32: 320- 326.
 - Lowniczak, V.M., 1994. Method of production of the composite Bamboo polystyrene elaborated in Poland. Paper presented on international bamboo festival and national Bamboo convention 1, Bandung, Indonesia.
 - Marzbani, P., Mohammadnia Afrouzi, Y., Omidvar, A., 2015. The effect of nano-zinc oxide on particleboard decay resistance, *Maderas Ciencia y Tecnologia*. 17(1): 63-68.
 - Matsunaga, H., Kigushi, M. and Evans, P., 2007. Micro-distribution of metals in wood treated with a nano-copper wood preservative. *International*

Effect of insitu synthesis of zinc oxide nanoparticles on the mechanical and biological properties of wood-polymer composite

E. Hatam Zadeh¹, M. Ghorbani^{2*} and P. Biparva³

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

2*- Corresponding author, Associate Professor of Natural Resources Faculty, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran, Email: ghorbani_mary@yahoo.com

3- Assistance Professor, Department of sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

Received: March, 2016

Accepted: Sep., 2016

Abstract

The current research work was planned to investigate the possibility of zinc oxide nanoparticles synthesis using hydrothermal method in the wood structure and to determine its effect on mechanical and biological properties of wood-polymer composite. Test samples were divided to control and treated with styrene, zinc oxide nanoparticles, nanocomposite and nano/styrene. Mechanical and biological tests samples were treated according to ASTM-D 143 and EN 113 respectively by vacuum- pressure method using experimental cylinder. The mechanical and biological tests for each level were conducted at 5 and 10 replicates, respectively. The presence of zinc oxide nanoparticles on the cell wall and styrene in the cell cavities were confirmed by Scanning electron microscopy. According to the results, the bending strength, bending modulus, hardness and compression strength parallel to grain for nano/styrene samples were 36.74, 40.23, 60.58 and 25.07 percent higher than control samples, respectively. Also, decay resistance of treated samples increased, so that maximum and minimum weight losses were recorded for control and nano/styrene samples at 25.81 and 3.37%, respectively.

Key words: Zinc oxide nanoparticles, hydrothermal method, wood-polymer, mechanical properties, decay resistance.