

بررسی مقاومت به آتش در چوب پالونیای اصلاح شده با اسیدسیتریک و مقایسه آن با کندسوزکننده‌های مختلف

محمد مهدی مهراندیش^{۱*}، آیسونا طلایی^۲ و محمد هادی رضوانی^۳

۱- نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران، ایران، پست الکترونیک: mehdimehrandish2013@ymail.com

۲- استادیار، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران، ایران

۳- کارشناس ارشد، گروه علوم و تکنولوژی صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۸

چکیده

اشتعال پذیری یکی از مهمترین پارامترهایی است که دامنه کاربرد چوب را دچار محدودیت می‌سازد. بنابراین، بهبود خواص کندسوزکنندگی چوب از اهمیت بالایی برخوردار است. این پژوهش با هدف ارزیابی تأثیر اصلاح با اسیدسیتریک و مقایسه آن با بوراکس و کلرید آمونیوم بر روی اشتعال پذیری چوب پالونیا انجام شد. نمونه‌های آزمون‌ی تهیه گردیدند و در سیلندر آزمایشگاهی با محلول‌های شیمیایی در غلظت ۱۰ درصد به روش سلول تھی اشباع شدند. براساس شرایط پیش تیمار، واکنش اصلاح به روش گرمادهی با آون در سطوح دمایی و زمانی مختلف انجام شد. عملکرد آتش‌گیری نمونه‌ها با اندازه‌گیری شاخص‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر مواد کندسوزکننده مختلف بر روی جذب آب و واکنشیدگی حجمی کوتاه‌مدت نمونه‌ها مطالعه شد. آزمون آتش نشان داد که تیمار نمونه‌ها با اسیدسیتریک و مواد کندسوزکننده، مقدار کاهش جرم کمتر و مدت زمان شعله‌وری و مدت زمان افروختگی بیشتری به دست آمده است. این یافته‌ها به شکل‌گیری لایه ذغالی محافظتی به وسیله اسیدسیتریک و مواد کندسوزکننده نسبت داده شد. خواص آتش‌گیری تیمار با بوراکس در مقایسه با نمونه‌هایی که از اسیدسیتریک و کلرید آمونیوم بهره می‌بردند، نتایج بهتری را حاصل کرد. به علاوه، در اثر حضور اسیدسیتریک و مواد کندسوزکننده مقاومت به جذب آب و ثبات ابعاد بهبود یافت. نتایج طیف FTIR نشان داد که گروه‌های کربوکسیل اسیدسیتریک با گروه‌های هیدروکسیل چوب واکنش داده و باعث افزایش وزن نمونه‌ها شده است. تغییر در شاخص‌های بلورینگی سلولز، کربونیل و هیدروکسیل نیز از طیف FTIR منتج گردید.

واژه‌های کلیدی: اشتعال‌پذیری، اصلاح شیمیایی، اسیدسیتریک، مقاومت به آتش، FTIR، ثبات ابعاد.

مقدمه

به‌ویژه چوب‌های خام سبک که به‌طور طبیعی دوام کمی دارند و مناسب برای شرایط مصرف نیستند، بر اثر تخریب زیستی و یا غیرزیستی از بین می‌روند، معمولاً با طیفی از روش‌ها و مواد شیمیایی مختلف برای افزایش مقاومت آنها تحت تیمارهای اصلاحی قرار می‌گیرند (Efhamisisi and Hamzeh, 2018). از

چوب یک ماده آلی و لیگنوسلولزی است که مستعد تخریب توسط عوامل مخرب زنده (قارچ‌ها، حشرات و باکتری‌ها) است، از سویی چوب هدایت حرارتی ضعیفی دارد و از این رو خیلی سریع آتش گرفته و شعله‌ور می‌شود (Reinprecht, 2016).

بوده است. در تئوری استری کردن، ایجاد پیوند استری بین گروه‌های کربوکسیل اسیدسیتریک با گروه‌های هیدروکسیل چوب، چسبندگی بین دو سطح ماده را افزایش داد، همان‌طور که توسط Umemura و همکاران (۲۰۱۳) و Widyorini و همکاران (۲۰۱۳) و Sefc (۲۰۰۶)، اصلاح چوب صنوبر و راش با اسیدسیتریک از طریق استری کردن اثبات شد. به دنبال اصلاح چوب با اسیدسیتریک گرمایی، افزایش در ثبات ابعاد به دست آمد (Larnøy et al., 2018). در اثر اصلاح چوب با انیدرید استیک و انیدرید پروپیونیک، درصد افزایش وزن و زبری سطح چوب افزایش پیدا کرد (Taghizade Mofitkolayi et al., 2010). میزان ثبات ابعاد چوب اصلاح شده پس از آب‌شویی به صورت قابل توجهی کاهش یافت (Despot et al., 2008). چوب راش اصلاح شده با DMDHEU در ترکیب با CA بهبود مشابه‌ای از خواص فیزیکی را نشان داد. از سوی دیگر فشار موازی الیاف در چوب اصلاح شده با اسیدسیتریک تغییری نشان نداد، اما کشش موازی الیاف ۳۰٪ کاهش یافت (Hasan et al., 2007).

اصلاح حرارتی در محیط هوا-خلاء در دمای ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد با ایجاد تغییر در ساختار شیمیایی چوب، ویژگی‌های فیزیکی چوب را تحت تأثیر قرار داد (Iyiola et al., 2019). در تحقیقات نشان داده شد، اصلاح حرارتی به سبب تخریب گروه‌های عاملی OH موجود در پلیمرهای دیواره سلول و خروج ترکیبات فرار، چوب را مستعد شعله‌ور شدن و سوختن می‌کند. اما با تغییر دامنه دمایی، ماهیت قطبی چوب اصلاح شد، به نحوی که مقاومت به آتش (Osvaldova and Gaff, 2017) و همچنین دوام در برابر پوسیدگی و ثبات ابعاد بهبود یافت (Britschke and Rapp, 2004).

همانند بیشتر مواد آلی، چوب و فرآورده‌های چوبی در برابر آتش بسیار حساس هستند. چوب ماهیت غیرترموپلاستیکی داشته و از این رو برخلاف مواد دیگر، دمای تجزیه حرارتی آن پایین‌تر از دمای انتقال شیشه و دمای ذوب بوده و بدون ذوب شدن دچار تجزیه حرارتی می‌شود (Roohani and Kord, 2017). در چنین شرایطی، حفاظت چوب در برابر آتش کاربرد پیدا می‌کند. بسیاری از کندسوزکننده‌هایی که امروزه مورد استفاده

گذشته صنعت حفاظت و اصلاح چوب به دنبال استفاده از سیستم‌های اصلاحی مناسب بود تا حفاظت مؤثر را بدون کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی فراهم نماید. در همین راستا، محققان به مطالعه فرایندهای اصلاح چوب و تأثیر آن بر خواص شیمیایی و مکانیکی چوب پرداختند و بیان نمودند که شیوه‌های متفاوتی از فرایندهای اصلاح چوب از جمله اصلاح مکانیکی، شیمیایی، حرارتی و بیولوژیکی و همچنین ترکیب آنها وجود دارد که برای تغییر ساختار چوب استفاده می‌شود (Homan and Jorissen, 2004; Rowell, 2005). فرایند اصلاح شیمیایی چوب به صورت تیمار شیمیایی-حرارتی و در حضور کاتالیزور انجام می‌شود (Hill, 2006; Reinprecht and Grznárik, 2014). در این روش، واکنش شیمیایی بین برخی از بخش‌های فعال تشکیل‌دهنده چوب (سلولز، همی‌سلولز و لیگنین) با ماده شیمیایی اتفاق می‌افتد و در نهایت منجر به ایجاد پیوندهای کووالانسی بین چوب و ماده شیمیایی می‌گردد (Talaei and Rzvani, 2016). بنابراین، اصلاح شیمیایی چوب واکنش جایگزینی بخشی از گروه‌های هیدروکسیل چوب با یک ماده شیمیایی دارای گروه‌های آب‌دوستی کمتر می‌باشد (Ghorbani et al., 2019). یکی از این مواد شیمیایی اسیدسیتریک یا اسید پلی کربوکسیلیک آلی، محتوای ۳ گروه کربوکسیل است که در گذشته عمل اصلاح مواد سلولزی با آن از طریق استریفیکاسیون انجام و نشان داده شد که واکنش‌دهی بین گروه‌های هیدروکسیل یک جزء چوب و اغلب گروه کربوکسیلی انیدرید کربوکسیلیک یا پلی کربوکسیلیک اسید در حضور کاتالیزور باعث شد تا اتصال عرضی بین انیدرید کربوکسیلیک و گروه‌های OH چوب ایجاد گردد (Hill, 2006; Moosavi et al., 2016). همچنین بررسی‌ها نشان داد که ۱ و ۳ دی متیل ۴ و ۵ دی هیدروکسی اتیلن اوره (DMDHEU) در اتصال عرضی بین زنجیره سلولز با گروه‌های OH سلولز در حضور کاتالیزور واکنش داده است. اصلاح توسط DMDHEU در دماهای بالا باعث انتشار فرمالدئید آزاد در گروه N متیلول گردید (Hasan et al., 2007). به همین دلیل اخیراً دانشمندان در تحقیقات اندکی از مواد شیمیایی فاقد فرمالدئید مانند اسیدسیتریک (CA) استفاده و نتایج آنان نشان داد که اسیدسیتریک دارای خواص مکانیکی مناسب و آب‌گریز

تیمار چوب با کلرید منیزیم، کلر و رادیکال‌های آزاد موجود در منیزیم با پلیمرهای چوب واکنش داده و در نهایت منجر به افزایش زمان شعله‌وری و زمان افروختگی می‌شود (Wu et al., 2014). ویژگی‌های پایداری ابعاد و کندسوزکنندگی چوب‌های اصلاح شیمیایی شده با ترکیبات اسیدی و بورات به‌عنوان مصالح جایگزین در مقاوم‌سازی ساختارهای چوبی داخل ساختمان اهمیت بالایی دارد. در این پژوهش به‌منظور تعیین بهترین شرایط اصلاح چوب‌های دانسیته پایین با استفاده از مواد اسیدی و کندسوزکننده، رفتار جذب آب و عملکرد آتش‌گیری در چوب پالونیا اصلاح شیمیایی شده با اسیدسیتریک و مقایسه با سایر کندسوزکننده‌ها مورد توجه قرار گرفت. برای مطالعه تغییرات شیمیایی چوب پالونیا اصلاح شیمیایی شده از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده گردید.

مواد و روش‌ها

گرده‌بینه چوب پالونیا (*Paulownia fortunei*) با قطر برابر سینه ۵۰ سانتی‌متر از منطقه جنگلی شصت کلاته گرگان انتقال داده شد. تخته‌های تهیه‌شده از گرده‌بینه، پیش از نمونه‌گیری و برش، به مدت دو ماه در هوای آزاد خشک شدند. دو مجموعه نمونه با ابعاد مختلف تهیه شد. مواد شیمیایی اسیدسیتریک، کلرید آمونیوم، بوراکس و هیپوفسفات سدیم برای این تحقیق استفاده شد. ساختار شیمیایی این مواد و شرح ابعاد نمونه‌های استفاده‌شده برای اندازه‌گیری آزمون‌ها، به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

قرار می‌گیرند، در کاهش پارامترهای مختلف واکنش چوب در برابر آتش (قابلیت اشتعال، پخش گرما و گسترش شعله) نقش دارند. به‌طور کلی اساس کار مواد کندسوزکننده بر پایه عواملی مانند محدود کردن رادیکال‌های آزاد، افزایش سرعت تشکیل لایه ذغالی، رقیق نمودن گازهای قابل اشتعال، تولید کف در محیط گرم و ایجاد مانع در رسیدن اکسیژن و گرما به سطح قابل اشتعال می‌باشد (Nine et al., 2017). ترکیباتی مانند برم، کلر، فسفر، نیتروژن، سیلیکون و هالوژن‌ها در مقابل آتش و برخی از خواص چوب تأثیرگذارند (Stark et al., 2010a; Caldeira, 2010). افزایش پایداری چوب در برابر آتش از زمینه‌های مهمی است که مورد بررسی قرار گرفته است. در همین زمینه Girardi و همکاران (۲۰۱۴) طی مطالعه‌ای به بررسی تشکیل پوششی از اصلاح‌کننده اسید استیک برای اندازه‌گیری مقاومت به آتش چوب پرداختند، و بیان نمودند که این پوشش باعث کاهش طول و عرض سوختگی و همچنین افزایش زمان شعله‌وری نمونه‌های چوبی در برابر شعله مستقیم شده است. Kartal و همکاران (۲۰۰۷) بیان کردند که ترکیبات بور به‌علت اسیدیته خنثی، گسترش شعله آتش را کم می‌کند، اما ممکن است اثر معکوسی بر نم‌پذیری بگذارد. همچنین بورات‌ها از طریق واکنش‌های گرماگیر موجب جذب حرارت شده و احتراق مواد را به تأخیر می‌اندازد (Wang و همکاران ۲۰۱۲). (Nine et al., 2017). در یافتن که اشباع چوب با بورات، از تخریب همی‌سلولزها پیشگیری می‌کند و کاهش جرم چوب تیمار حرارتی شده را کاهش می‌دهد. در تحقیق دیگری آستانه اثرگذاری کلرید منیزیم در مقابل آتش بررسی شده، و محققان اعلام کردند که پس از

جدول ۱- ساختار شیمیایی ترکیبات استفاده شده

اسیدسیتریک	هیپوفسفات سدیم	بوراکس	کلرید آمونیوم
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{P} - \text{O} \text{Na}^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{B} - \text{O} - \text{B} - \text{O}^- \\ \quad \quad \\ \text{O} - \text{B} - \text{O} \quad \text{O} - \text{B} - \text{O}^- \\ \quad \quad \\ \text{Na}^+ \quad \quad \text{Na}^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{N} - \text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$

جدول ۲- ابعاد و استاندارد نمونه‌ها در آزمون‌های مختلف

تعداد کل	تکرار	استاندارد	تعداد	ابعاد (mm ³)	خصوصیات نام آزمون‌ها
۲۸	۴	ASTM D-1037	۷	۲۰×۲۰×۲۰	جذب آب و واکنشیدگی حجمی
۲۸	۴	ISO- 11925	۷	۱۵۰×۱۰۰×۲۰	مقاومت به آتش
۱۶	۴	ASTM D-1037	۴	۲۰×۲۰×۲۰	درصد افزایش وزن (WPG)
۷	۱		۷		FTIR

تیمارها و اشباع چوب

خشک کردن چوب پس از اشباع و دمای تیمار حرارتی انجام شد. به طوری که نمونه‌ها با ابعاد مختلف در سیلندر اشباع ۳۰ لیتری قرار گرفت. پس از آن محلول‌های اشباع داخل سیلندر و روی نمونه‌ها ریخته شد. پس از اطمینان از غوطه‌ور شدن کامل نمونه‌ها در محلول‌ها، فشاری برابر ۴ بار و به مدت ۴۵ دقیقه اعمال شد. با پایان یافتن دوره فشار، محلول اشباع و نمونه‌ها از سیلندر خارج شد. سپس نمونه‌ها درون فویل آلومینیومی پیچیده شد و به منظور حرارت‌دهی داخل آون با دو سطح دمای ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۳ ساعت قرار گرفت. لازم به ذکر است که شرایط پیش تیمار در فرایند حرارت‌دهی نمونه‌های اشباع شده با بوراکس و کلرید آمونیوم متفاوت از اسیدسیتریک بود که دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۴ ساعت اعمال گردید و متعاقباً توزین و اندازه‌گیری ابعاد خشک نمونه‌ها انجام شد. تیمارهای انجام شده در جدول ۳ خلاصه شده است. غلظت‌های استفاده شده برای بوراکس و کلرید آمونیوم بر اساس آزمون‌های اولیه انتخاب شدند.

نمونه‌ها پس از برش در داخل آون با دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به وزن ثابت خشک شده و پس از آن حجم (V_1) و وزن خشک (m_1) آنها اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ابعاد نمونه‌ها از کولیس ۰/۰۱ میلی‌متر و برای اندازه‌گیری وزن از ترازوی دیجیتالی ۰/۰۱ گرم استفاده شد.

به منظور واکنش‌دهی بهتر محلول اسیدسیتریک و تهیه محلول اشباع، از هیوفسفیت سدیم استفاده شد. مقدار مشخصی از هیوفسفیت سدیم بر اساس جدول ۳ در اسیدسیتریک ریخته شده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن آزمایشگاهی هم‌زده شد. محلول‌های حاوی بوراکس و کلرید آمونیوم بدون کاتالیزور و با غلظت ۱۰ درصد آماده‌سازی شد. اشباع چوب پالونیا بر اساس مطالعه Sefc (۲۰۰۶)، به روش فشار/ خلأ (سلول تهی اصلاح‌شده) و با تغییراتی مانند تغییر در ابعاد، گونه چوب، درصد مصرف اسیدسیتریک، درصد مصرف کاتالیزور، دمای

جدول ۳- شرح تیمارهای مختلف

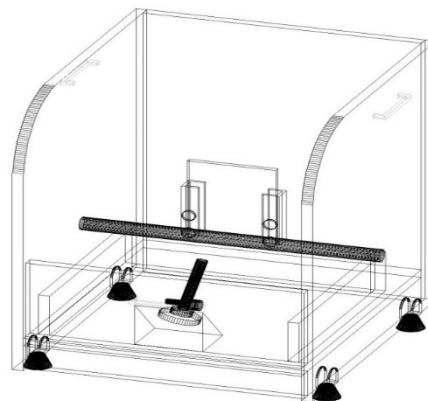
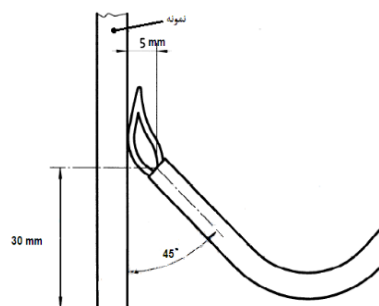
ردیف	شرح تیمار	نماد
۱	اسیدسیتریک ۱۰ درصد + ۱۰ درصد هیوفسفیت سدیم	اسیدسیتریک ۱۰٪+ کاتالیزور ۱۰٪
۲	۱۰ درصد بوراکس	بوراکس ۱۰٪
۳	۱۰ درصد کلرید آمونیوم	کلرید آمونیوم ۱۰٪
۴	گرمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد	۱۴۰c
۵	گرمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد	۱۶۰c

$$V_S \% = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

V_2 : حجم نمونه بعد از غوطه‌وری در آب در زمان مشخص (mm^3)، V_1 : حجم خشک نمونه قبل از غوطه‌وری در آب (mm^3) است.

اندازه‌گیری مقاومت به آتش

فاکتورهای مورد بررسی در آزمون مقاومت به آتش شامل زمان رسیدن به نقطه اشتعال، زمان رسیدن به نقطه افروختگی، دوام شعله و دوام افروختگی بعد از برداشتن نازل آتش، میزان سطح کربونیزه و درصد کاهش وزن بود. قبل از انجام آزمون مقاومت به آتش، وزن اولیه نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. پس از استقرار نمونه در دستگاه، دهانه نازل آتش با زاویه ۴۵ درجه و به فاصله ۵ میلی‌متر از سطح نمونه‌ها و ۳۰ میلی‌متر بالاتر از لبه پایین نمونه‌ها با طول زیانه آتش ۳/۵ سانتی‌متر قرار گرفت (شکل ۱). آزمون مقاومت به آتش با فشار ثابت گاز خروجی و با زمان ثابت ۱۲۰ ثانیه برای هر نمونه انجام شد. پس از اتمام آزمون، وزن ثانویه نمونه‌ها دوباره اندازه‌گیری شد. بر اساس وزن اولیه و ثانویه محاسبه شده، درصد کاهش وزن نمونه‌ها محاسبه گردید. برای اندازه‌گیری سطح کربونیزه نمونه‌ها پس از آزمون شعله مستقیم آتش، ابتدا نمونه‌های مورد آزمون در محلی ثابت قرار داده شد و تصویر آنها با استفاده از دوربین با کیفیت بالا در یک نقطه مشخص و با فاصله کاملاً ثابت تهیه گردید (Poshtiri et al., 2014).



شکل ۱- دستگاه آزمون مقاومت به آتش (سمت راست) و نحوه قرارگیری نازل آتش در آزمون مقاومت به آتش (سمت چپ)

درصد افزایش وزن (WPG)

برای اندازه‌گیری درصد تغییرات وزن نمونه‌ها و همچنین اطمینان از انجام اشباع (اطلاع از مقدار واکنش)، میزان افزایش وزن نمونه‌ها پس از انجام اشباع محاسبه شد. برای این منظور وزن خشک نمونه‌ها قبل و بعد از هریک از تیمارهای اشباع اندازه‌گیری شد. در نهایت درصد افزایش وزن (WPG) نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$WPG \% = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

W_2 : وزن خشک نمونه بعد از اشباع (gr)، W_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (gr) است.

جذب آب و واكشیدگی حجمی

نمونه‌ها در داخل آب با دمای حدود ۳۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند و در فواصل زمانی ۲ و ۲۴ ساعت از آب خارج و ابعاد و وزن آنها اندازه‌گیری شد. جذب آب (WA %) و واكشیدگی حجمی (VS %) به ترتیب با استفاده از رابطه‌های ۲ و ۳ اندازه‌گیری شد.

$$WA \% = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

W_2 : وزن نمونه بعد از غوطه‌وری در آب در زمان مشخص (gr)، W_1 : وزن خشک نمونه قبل از غوطه‌وری در آب (gr) است.

نمونه‌ها در دو سطح دمایی ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد موجب کاهش وزن حدود ۷ و ۹ درصدی شد. آزمون آنالیز واریانس نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین مقادیر میانگین افزایش وزن نمونه‌ها وجود دارد. به طوری که با افزایش دمای حرارت‌دهی در نمونه‌ها، روند تصاعدی مشاهده شده برای مقدار جذب اسیدسیتریک گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد کمتر از مقدار جذب اسیدسیتریک گرمایی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد بود. بنابراین به نظر می‌رسد در یک نقطه بحرانی، دمای حرارت‌دهی بالا اثر چندانی بر جذب ماده نداشته است. مقدار افزایش وزن نمونه‌ها در تیمار اسیدسیتریک گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد (برابر ۱۸/۱۲ درصد)، به طور تقریبی برابر با مقدار جذب در تیمار آمونیوم کلرید (برابر ۱۷/۶۱ درصد) بود. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقدار تقریبی ۱۲ درصد جذب بوراکس بیشتر از مقادیر گزارش شده در مطالعات قبلی بود.

مقادیر جذب آب و واکسیدگی ابعاد نمونه‌ها

نتایج مربوط به مقادیر جذب آب و واکسیدگی حجمی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نمونه‌های اصلاح‌شده با اسیدسیتریک گرمایی پس از پایان مدت غوطه‌وری در آب (۲ و ۲۴ ساعت)، به طور مشخص جذب آب و واکسیدگی ابعاد کمتری نسبت به تیمار با آمونیوم کلرید و بوراکس داشته است. افزایش دمای تیمار گرمایی اثر بیشتری بر کاهش جذب آب نمونه‌ها گذاشت، اما قابل ملاحظه نبود. به طور میانگین مقادیر جذب آب و واکسیدگی حجمی نمونه‌های اصلاح‌شده با اسیدسیتریک گرمایی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب نسبت به نمونه‌های تیمار شده با بوراکس، در حدود ۱۴ و ۳۵ درصد کمتر بود. از سویی درصد افزایش وزن نمونه‌ها بر اثر تیمار با محلول اسیدسیتریک حداکثر ۲۳ درصد بود که احتمالاً یکی از دلایل آب‌گریزی این نمونه‌هاست. آزمون تحلیل واریانس برای مقادیر جذب آب و واکسیدگی ابعاد نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین میانگین داده‌ها وجود دارد. میزان واکسیدگی نمونه‌های تیمار گرمایی شده با دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد پس از غوطه‌وری ۲ ساعت در آب تقریباً مشابه تیمار شاهد بود.

تصاویر به دست آمده از سطح کربونیزه هر نمونه با استفاده از نرم‌افزار Image J بر حسب درصد محاسبه شدند. برای اطمینان از نتایج حاصل، آزمون مقاومت به آتش در هر نمونه ۴ بار تکرار شد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

به منظور بررسی تغییرات شیمیایی سطح نمونه‌های چوب، از طیف‌سنجی FTIR (دستگاه طیف‌سنج Cary مدل ۶۳۰) استفاده گردید. پودر چوب حاصل از آسیاب نمونه‌های چوبی، از الک ۸۰ مش عبور داده شد. سپس قرص‌های کوچکی از مخلوط آرد خشک چوب و برمید پتاسیم تهیه شد و داخل دستگاه تحت تابش طیف مادون قرمز در دامنه 4000 cm^{-1} - ۵۰۰ قرار گرفت. طیف‌های به دست آمده پس از تصحیح خط پایه توسط نرم‌افزار دستگاه، برای محاسبه مقادیر شاخص‌های بلورینگی $\frac{(T)1371}{(T)2917}$ ، کربونیل $\frac{(T)1740}{(T)1506}$ و هیدروکسیل $\frac{(T)3423}{(T)1506}$ مورد استفاده قرار گرفتند (Tuong and Li, 2010 ; Shi et al., 2012).

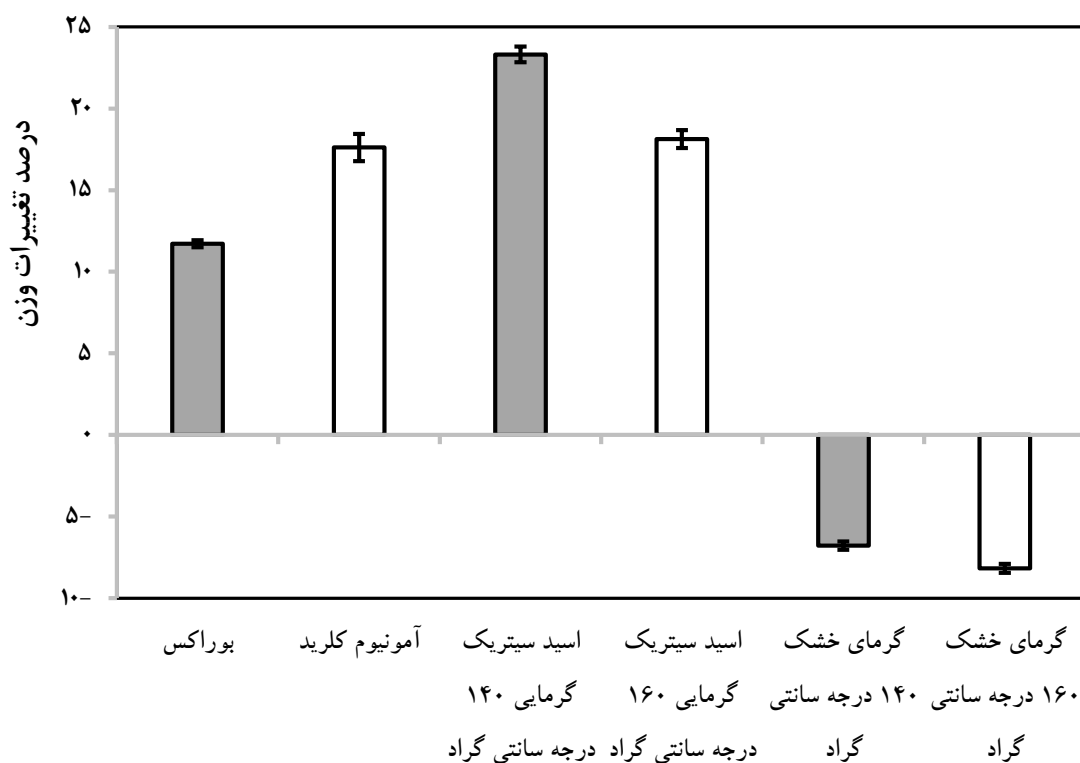
تحلیل آماری

برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS (22.0) و آزمون آنالیز واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی با سطح خطای یک درصد استفاده شد. گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (DMRT) انجام گردید.

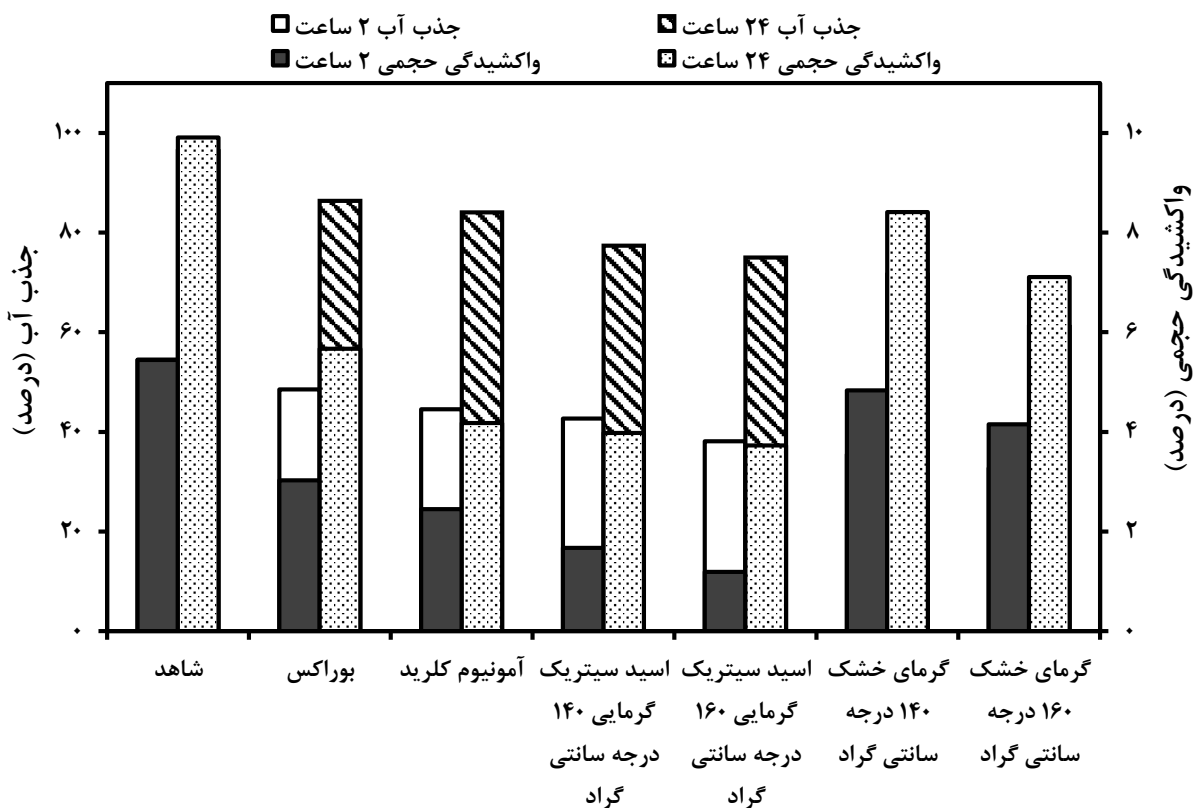
نتایج

مقادیر جذب و افزایش وزن نمونه‌ها

شکل ۲ میزان جذب یا تغییرات وزن را در سطوح مختلف اصلاح نشان می‌دهد. طبق نتایج به دست آمده درصد تغییرات وزن نمونه‌ها در اثر اصلاح شیمیایی افزایش یافته است. دلایل این موضوع را می‌توان واکنش‌دهی مناسب محلول‌های اصلاح با چوب و ماندگاری آنها در چوب دانست. تیمار حرارتی

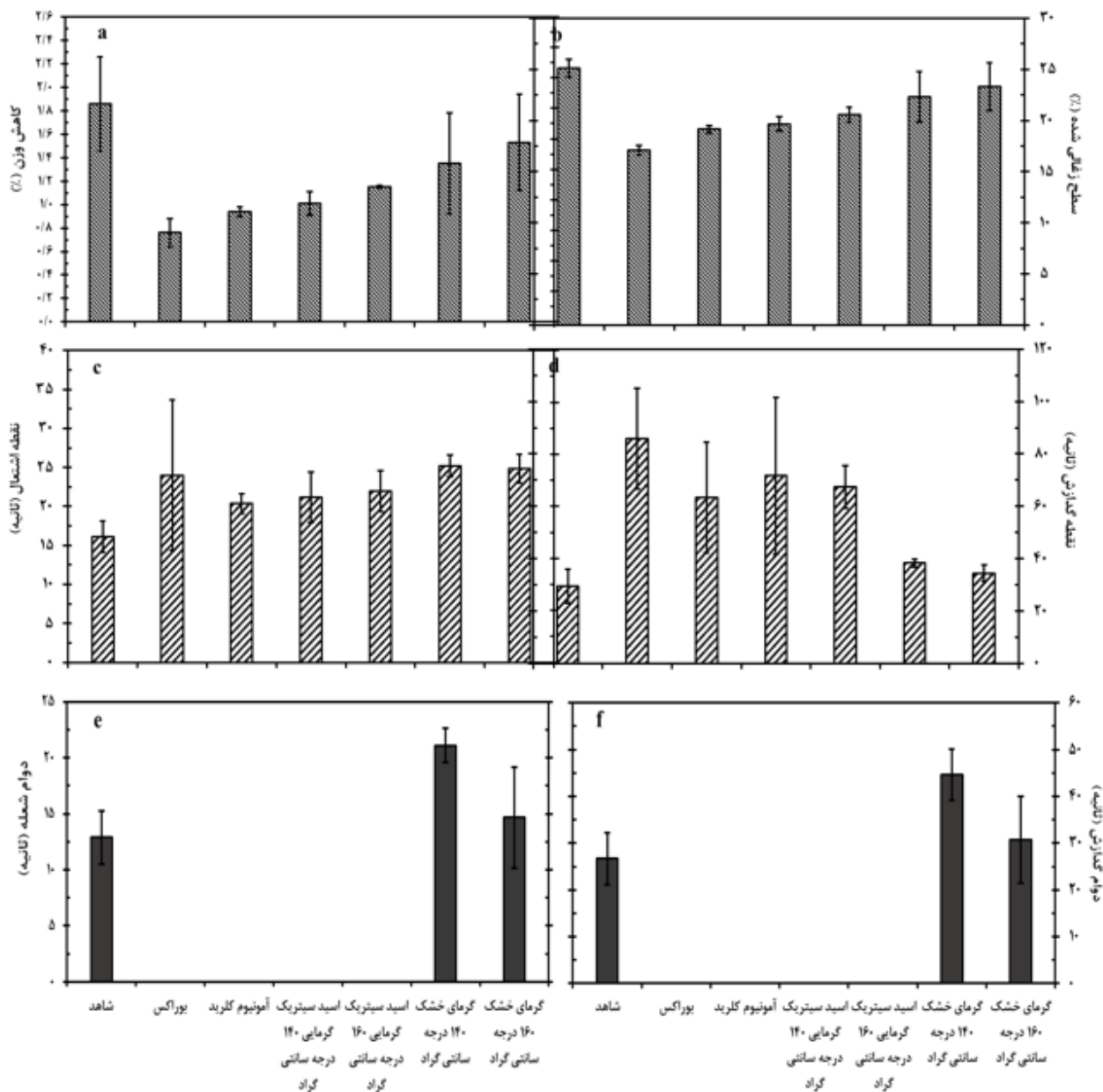


شکل ۲- درصد تغییرات وزن چوب پالونیای تیمار شده در شرایط مختلف



شکل ۳- جذب آب و واکنشیدگی حجمی چوب پالونیای تیمار شده در شرایط مختلف پس از غوطه‌وری

بر این اساس می‌توان بیان نمود که روند جذب آب و واکنشیدگی ابعاد چوب به دلیل حرارت‌دهی و متعاقب آن اصلاحات ساختاری در دیواره سلول کندتر شده است.



شکل ۴- نتایج مربوط به پارامترهای آزمون آتش در سطح دمایی بالا
(a: کاهش وزن، b: سطح زغالی شده، c: نقطه اشتعال، d: نقطه گدازش، e: دوام شعله، f: دوام گدازش)

ویژگی‌های کندسوزکنندگی

از ویژگی‌های مورد بررسی در مقاومت به آتش نمونه‌های چوبی بعد از قرارگیری در برابر شعله مستقیم آتش، مقدار کاهش وزن و متعاقب آن سطح سوختگی نمونه‌هاست. نتایج حاصل از تأثیر عوامل متغیر بر درصد کاهش وزن و سطح سوختگی در شکل‌های ۴a, b ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استفاده از محلول‌های اصلاح‌کننده باعث کاهش وزن از دست رفته نمونه‌ها در برابر شعله مستقیم و سوختگی سطح شده است. هرچند که نمونه‌های شاهد در مقایسه با نمونه‌های تیمار شده بیشترین درصد کاهش وزن و سطح سوختگی را داشته‌اند. همچنین نتایج نشان داد که نمونه‌های تیمار شده با بوراکس در مقایسه با سایر نمونه‌های تیمار شده، درصد کاهش وزن و سطح سوختگی کمتری دارند. مطالعه انجام شده بر روی زمان شعله‌وری و زمان افروختگی نشان داد که تیمار با محلول‌های اسیدسیتریک، بوراکس و کلرید آمونیوم روند تأخیری قابل توجهی در آتش‌گیری و سوختن نمونه‌ها ایجاد کرده است. در اثر تیمار گرمایی چوب، آستانه آتش‌گیری افزایش پیدا کرد. بنابراین با تیمار گرمایی نمونه‌ها در دو زمان شعله‌وری و زمان افروختگی نسبت به نمونه‌های شاهد بهبود یافت (شکل ۴c, d). بر اساس نتایج تجزیه واریانس، تفاوت معنی‌داری در سطح یک درصد بین دوام شعله و دوام گدازش نمونه‌های تیمار شده با نمونه‌های شاهد مشاهده شد. میانگین دوام شعله و دوام گدازش در نمونه‌های تیمار گرمایی شده با دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد کمتر از نمونه‌های تیمار گرمایی شده با دمای ۱۴۰ درجه

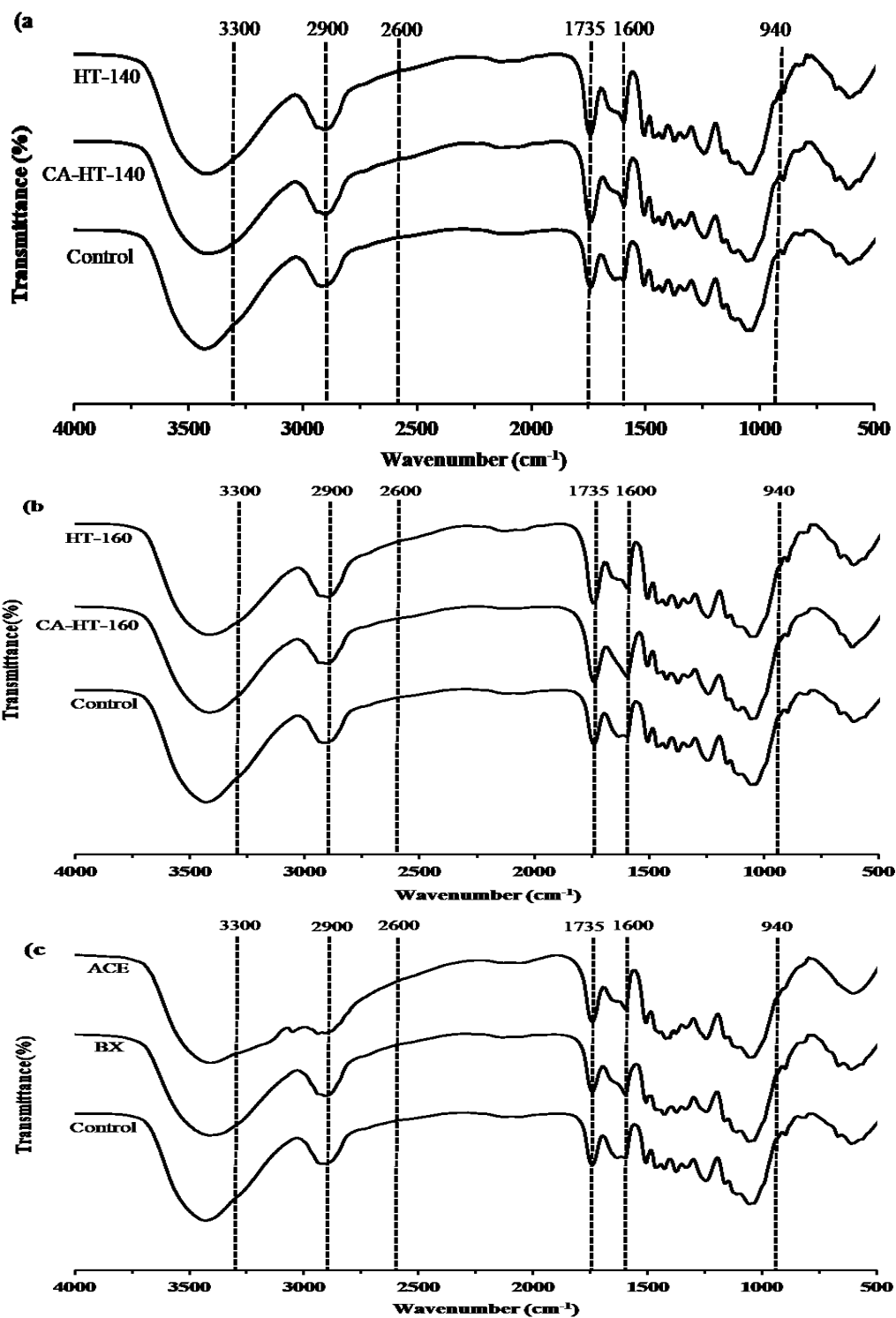
سانتی‌گراد بود (شکل ۴e, f). به‌طور کلی، نتایج مشابهی از دوام شعله و دوام گدازش برای نمونه‌های تیمار گرمایی شده و نمونه‌های شاهد به‌دست آمد.

تحلیل طیف مادون قرمز

نتایج طیف‌های FTIR نمونه‌های شاهد و نمونه‌های تیمار شده در ناحیه $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ در شکل‌های ۵a, b, c نشان داده شده است. شدت IR برای بررسی مقادیر ساختارهای تشکیل‌دهنده استفاده شد. تغییرات ایجاد شده پس از اسکن، برای نمونه‌ها قابل مشاهده است. پیک در ناحی 1600 cm^{-1} تا 1700 cm^{-1} دلالت بر حضور گروه عاملی سیترات در نمونه‌های تیمار شده و انجام واکنش استری است. با انجام واکنش اصلاح، پیک قوی در عدد موجی 1735 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل دیده شد. ارزیابی طیف‌ها نشان‌دهنده ظاهر شدن دو پیک بارز در نمونه‌های تیمار شده است. این پیک‌ها به ترتیب در عدد موجی 2850 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} دیده می‌شوند که با افزایش شدت تیمار، افزایش یافته‌اند. پیک گروه‌های هیدروکسیل مرتبط با اسیدهای کربوکسیلیک نمونه‌های شاهد و اصلاح حرارتی شده در عدد موجی 3300 cm^{-1} نمایان شد. بنابراین به‌نظر می‌رسد حرارت‌دهی تغییراتی در گروه‌های هیدروکسیل نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های شاهد ایجاد کرده است که با میزان جذب آب به‌دست‌آمده رابطه مستقیمی دارد. سایر تغییرات ناشی از تیمارها به‌صورت پیک‌هایی در طیف‌ها نمایان شده‌اند. خلاصه این طیف‌ها همراه با نشانگر پیک‌های بارز در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- پیک‌های شاخص و موجود در طیف‌های نمونه‌های تیمار شده

نشانگر پیک	عدد موجی (CM^{-1})
ارتعاش و خمیدگی گروه‌های OH و C-H	۹۴۰-۹۶۰
پیوندهای C-O اتری و الکلی	۱۰۰۰-۱۱۰۰
ارتعاش و کشیدگی پیوند C=C و ارتعاش C=O	۱۵۸۰-۱۶۲۰
کشش پیوند دوگانه C=O	۱۷۰۰-۱۷۵۰
گروه‌های کربوکسیلیک CHO و کشیدگی OH	۲۶۰۰
کشیدگی گروه‌های C-H و OH	۲۹۰۰



شکل ۵- طیف‌های FTIR به دست آمده حاصل از (a) اسیدسیتریک گرمایی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، تیمار حرارتی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، (b) اسیدسیتریک گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، تیمار حرارتی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و (c) تیمار با بوراکس و کلرید آمونیوم در مقایسه با نمونه شاهد

اصلاح شده با کلرید آمونیوم، میزان شاخص کربونیل کمتر بوده است که نقش واکنش پذیری مناسب اسیدسیتریک در طی فرایند اصلاح را نشان می دهد. همچنین طبق نتایج به دست آمده از این تحقیق مشاهده می شود که تغییرات کمی در شاخص هیدروکسیل و بلورینگی نمونه ها ایجاد شده است. به طوری که شاخص گروه هیدروکسیل برای نمونه های اصلاح گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی گراد و شاخص بلورینگی برای نمونه های اصلاح شده با کلرید آمونیوم افزایش ناچیزی را نشان داد. احتمالاً کلرید آمونیوم با نفوذ در لایه های سطحی چوب و در ادامه آبکافت اسیدی ملایم، موجب تخریب سطحی در ناحیه بی شکل سلولز و در نتیجه اندک افزایش شاخص بلورینگی شده است.

در این مطالعه میزان تخریب سطحی نمونه ها قبل و بعد از اصلاح با استفاده از شاخص های بلورینگی، کربونیل و هیدروکسیل بررسی شد. شاخص های مذکور با استفاده از طیف بینی IR، بر پایه شاخص حاصل از نسبت ارتفاع باند به ارتفاع باند تعیین گردید، که نتایج آن در جدول ۵ نشان داده شده است. به طوری که شدت پیک مربوط به گروه کربونیل هریک از نمونه ها پس از اصلاح نسبت به پیک چوب (نمونه شاهد) افزایش داشته است. تخریب نمونه ها بعد از اصلاح با تشکیل گروه کربونیل و کاهش پیک مربوط به چوب همراه بود. در نمونه های اسیدسیتریک گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی گراد نسبت به نمونه های اصلاح گرمایی ۱۴۰ درجه سانتی گراد و نمونه های

جدول ۵- داده های حاصل از اندازه گیری شدت شاخص های طیف سنجی زیر قرمز نمونه ها

شاخص هیدروکسیل	شاخص گروه کربونیل	شاخص بلورینگی سلولز	نمونه
T_{2422}/T_{1506}	T_{1740}/T_{1506}	T_{1371}/T_{2917}	شاهد
۰/۴۶	۰/۹۸	۰/۹۳	بوراکس
۰/۶۳	۱/۸	۰/۸۹	آمونیم کلرید
۰/۵۵	۲/۷۶	۱/۰۰	اسیدسیتریک گرمایی ۱۴۰ درجه سانتی گراد
۰/۶۱	۲/۰۹	۰/۹۳	اسیدسیتریک گرمایی ۱۶۰ درجه سانتی گراد
۰/۵۶	۱/۶۸	۰/۹۰	تیمار حرارتی ۱۴۰ درجه سانتی گراد
۰/۵۹	۳/۴۴	۰/۹۶	تیمار حرارتی ۱۶۰ درجه سانتی گراد
۱/۰۱۳	۲/۵	۰/۹۵	

بحث

نوع اصلاح گر، گونه چوب، محیط حرارت دهی، دمای تیمار و زمان تیمار متفاوت می باشد (Rezvani et al., 2017). در این پژوهش با اعمال اصلاح کننده های مختلف، میزان جذب یا تغییرات وزن نمونه ها بیشتر گردید. میزان غلظت پایین محلول های اصلاح، باعث توزیع یکنواخت و عمیق ماده شیمیایی در چوب شد که زمینه ای برای جذب بیشتر بود (Tondi et al., 2013). چوب اصلاح شده با اسیدسیتریک در مقایسه با بورون ها تغییرات وزن بیشتری داشت. بنابراین به نظر می رسد حضور هیپوفسفات سدیم به عنوان کاتالیزور در میزان جذب

اصلاح شیمیایی باعث ایجاد تغییرات در ویژگی های ساختاری چوب می شود و تغییر در این ویژگی ها، خصوصیات فیزیکی چوب را تحت تأثیر قرار می دهد. نتایج این بررسی نشان داد که در اثر اصلاح شیمیایی، خصوصیات فیزیکی چوب شامل درصد تغییرات وزن، جذب آب، واکنشیدگی حجمی و مقاومت به آتش آن افزایش می یابد.

درصد تغییرات وزن

محققان مختلف بیان کرده اند که تغییرات وزن با توجه به

استریفیکاسیون، اتصال عرضی اسیدسیتریک با پلیمرهای چوب را پس از حرارت‌دهی تأیید نمودند. در گروه نمونه‌های اصلاح شیمیایی شده، مقدار جذب آب و واکنش‌دهی حجمی بورون‌ها بالاتر بود که علت آن را می‌توان به افزایش رطوبت تعادل چوب و افزایش آب‌دوستی آن در اثر اشباع با مواد ضد آتش نسبت داد (Fazeli and Talaei, 2018). همچنین نتایج نشان داد که برای نمونه‌های تیمار حرارتی شده جذب آب کمتر، در مقابل اما واکنش‌دهی حجمی بیشتری نسبت به دیگر تیمارها به دست آمد (Huang *et al.*, 2018).

خواص آتش‌گیری

فرایند آتش‌گیری مواد شامل پنج مرحله حرارت‌دهی، تجزیه، احتراق، اشتعال و انتشار آتش می‌باشد. اغلب تلاش‌ها برای بهبود رفتار آتش‌گیری چوب با ایجاد اختلال در هریک از این پنج مرحله حاصل می‌شود (Yuksel *et al.*, 2014). راهبردهای مختلفی برای این منظور به کار می‌رود. یکی از مهمترین راهبردها استفاده از مواد افزودنی کندسوزکننده در چوب است. در این پژوهش نمونه‌های چوب به وسیله عامل‌های کندسوزکننده اسیدسیتریک و محلول نمک‌های ضد آتش بوراکس و کلرید آمونیوم (بورون‌ها) اشباع شدند. طبق نتایج به دست آمده، احتمالاً با حرارت‌دهی نمونه‌ها ابتدا ترکیبات مذکور تجزیه و تبخیر شده و بعد گرمای مورد نیاز برای دهیدراته کردن آنها از شعله‌وری سریع آتش ممانعت نموده است (Stark *et al.*, 2010a). همچنین اثر حفاظتی و اسیدیته خنثی بورات‌ها، کندسوزکنندگی نمونه‌های چوب را اثبات نمود (Fazeli and Talaei, 2018). بنابراین به نظر می‌رسد نمونه‌های اشباع شده با محلول اسیدسیتریک، به دلیل حرارت‌دهی و متعاقب آن تشکیل لایه شیشه‌ای بر روی ماده بستر، احتراق شعله و گداختگی را افزایش داده است. در ادامه روند آتش‌گیری نمونه‌ها نیز، سطحی از سوختگی یا ذغالی شدن در نمونه‌های چوب ایجاد گردید که در شکل ۶ نشان داده شده است. بور و فسفر موجود در بورات‌ها و

تأثیرگذار بوده است. از سویی، نوسان در تغییرات وزن نمونه‌های اسیدسیتریک گرمایی با دمای بالاتر را می‌توان با میزان اسید کربوکسیلیک آزاد شده ناشی از هیدرولیز مرتبط دانست (Feng *et al.*, 2014). اصلاح گرمایی، تغییراتی معکوس در وزن نمونه‌ها ایجاد کرد. بنابراین، کاهش وزن نمونه‌های اصلاح گرمایی شده را می‌توان به کاهش مقدار کربوهیدرات‌های ساختاری چوب، به ویژه همی سلولز، لیگنین و مواد استخراجی نسبت داد (Percin *et al.*, 2016) که در طیف‌سنجی تأیید می‌گردد. اما سلولز به دلیل ساختار کریستالی، کمتر دچار تخریب می‌شود که با نتایج مطالعه Huang و همکاران (۲۰۱۸) مطابقت دارد.

جذب آب و پایداری ابعاد

در این بررسی، با افزایش وزن و کاهش تخلخل در نمونه‌های اصلاح شده، ورود آب به داخل ساختار چوب کاهش یافت. گرمادهی در آون با تشکیل درصد بیشتری از استر، به کاهش جذب آب در ساختار چوب منتهی شد که این اثر با افزایش دمای گرمادهی در آون محسوس‌تر بود. واکنش‌دهی حجمی نمونه‌های اصلاح شده پس از غوطه‌وری در آب کمتر از سطح اصلاح نشده (شاهد) بود و با افزایش درصد وزن، کاهش تغییرات حجمی مشهودتر بود. البته طی فرایند استری کردن، هرچه میزان جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استر بیشتر باشد، به دلیل کاسته شدن از تعداد گروه‌های هیدروکسیل، گروه‌های عاملی کمتری وجود خواهند داشت تا با مولکول‌های آب پیوند برقرار نمایند. در نهایت جذب آب و واکنش‌دهی حجمی کاهش خواهند یافت (Umemura *et al.*, 2012; Berube *et al.*, 2018). از این رو به نظر می‌رسد با حرارت‌دهی نمونه‌های تیمار شده در آون، نفوذپذیری اسیدسیتریک به داخل چوب در مقایسه با سایر تیمارها بیشتر شده و اتصال عرضی با پلیمرهای دیواره سلول اتفاق افتاده است که نشان‌دهنده ثبات ابعاد بهتر می‌باشد. Berube و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی اشباع چوب با اسیدسیتریک از طریق

گازهای قابل اشتعال را با مشکل مواجه می‌سازد. همچنین مشخص شده است که بور در واکنش با گروه‌های هیدروکسیل سلولز و همی‌سلولز چوب ضمن تولید آب، موجب افزایش تشکیل ذغال می‌شود (Arao *et al.*, 2014).

فسفات‌ها می‌توانند به‌عنوان عامل محرک افزایش تشکیل لایه ذغالی عمل نمایند. این دو عنصر مسیر واکنش‌های شیمیایی منجر به تولید مونواکسید و دی‌اکسید کربن را به سمت تولید ذغال تغییر می‌دهند (Stark *et al.*, 2010b). نتیجه، تشکیل لایه‌ای محافظ خواهد بود که دسترسی اکسیژن و خروج



شکل ۶- بررسی تغییرات ساختاری

ارتعاش کششی $C=O$ غیرمزدوج و مرتبط با گروه‌های کربونیل می‌باشد. همچنین بر اساس نتایج حاصل، اسیدسیتریک با گروه‌های هیدروکسیل چوب واکنش داده و تشکیل پیوند استری می‌دهد که این عمل باعث افزایش پایداری ابعاد نمونه‌ها شده است (Berube *et al.*, 2018). پیک 1740 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی $C=O$ گروه استیل و گروه کربوکسیلیک غیرمزدوج و استرهای آن و همچنین ارتعاش کششی کربونیل در کتون‌های غیرمزدوج و آلدیدهای آزاد موجود در لیگنین دانسته شده و به‌عنوان شاخص برای سنجش گروه‌های کربونیل به‌کار می‌رود (Tuong and Li, 2010). پیک‌های 2850 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی $C-H$ در گروه‌های CH_2 و CH_3 هستند که نشان‌دهنده حضور و اثر مولکول‌های اسیدسیتریک در سطح چوب است (Berube *et al.*, 2018). پیک ناحیه 1230 cm^{-1} مربوط به پیوندهای $C-O$ فنولی ساختار چوب است که در تمامی سطوح مشاهده می‌شود (Huang *et al.*, 2018).

به‌منظور کمی‌سازی تغییرات انجام شده در طیف‌ها و نشان دادن میزان تخریب در ساختار نمونه‌ها، شاخص‌های بلورینگی سلولز، کربونیل و هیدروکسیل محاسبه شدند. ساختار بلورین یک ویژگی مهم و به‌نسبت غیرمعمول سلولز است. مولکول‌های خطی سلولز به‌طور عرضی از راه پیوندهای هیدروژنی به شکل دسته‌های خطی به هم متصل می‌شوند و ناحیه بلورین را به وجود می‌آورند. این نواحی بلورین در فواصل معین به‌وسیله نواحی آمورف قطع می‌شوند. از همین رو ساختار بلورینگی سلولز بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چوب تأثیر می‌گذارد (Shi *et al.*, 2012). بنابراین به‌نظر می‌رسد کلرید آمونیوم توانسته وارد ناحیه آمورف سلولز شده و با گروه‌های هیدروکسیل سلولز پیوند برقرار کند که در نتیجه آن شاخص کریستالینته سلولز تا حدودی افزایش پیدا کرد. سازوکار پیوند نمونه‌های اصلاح شده با اسیدسیتریک با استفاده از طیف FTIR نشان داد که شدت پیک در ناحیه جذبی 1720 cm^{-1} افزایش یافته است. این پیک مربوط به

- of Wood & Forest Science and Technology, 25(4), 71-86.
- Feng, X., Xiao, Z., Sui, S., Wang, Q. and Xie, Y., 2014. Esterification of wood with citric acid: The catalytic effects of sodium hypophosphite (SHP). *Holzforschung*, 68(4), 427-433.
- Ghorbani, M., Aghmashadi, Z.A., Amininasab, S.M. and Abedini, R., 2019. Effect of different coupling agents on chemical structure and physical properties of vinyl acetate/wood polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(19), 467-473.
- Girardi, F., Cappelletto, E., Sandak, J., Bochicchio, G., Tessadri, B., Palanti, S.E. and Di Maggio, R., 2014. Hybrid organic-inorganic materials as coatings for protecting wood. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 449-457.
- Hasan, M., Despot, R., Katovic, D., Vukusic, S. B., Bogner, A., and Jambrekovic, V., 2007. Citric acid-promising agent for increased biological effectiveness of wood. In *Proceedings of the 3rd European Conference on Wood Modification*, pp. 275-278.
- Hill CAS., 2006. *Wood modification. Chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp 239.
- Homan, W. J. and Jorissen, A. J., 2004. Wood modification developments. *Heron*, 49(4), 360-369.
- Huang, X., Kocafe, D., Kocafe, Y. and Pichette, A., 2018. Combined effect of acetylation and heat treatment on the physical, mechanical and biological behavior of jack pine (*Pinus banksiana*) wood. *European journal of wood and wood products*, 76(2), 525-540.
- Kartal, S.N., Hwang, W.J. and Imamura, Y., 2007. Water absorption of boron-treated and heat-modified wood. *Journal of Wood Science*, 53(5), 454-457.
- Larnøy, E., Karaca, A., Gobakken, L.R. and Hill, C.A.S., 2018. Polyesterification of wood using sorbitol and citric acid under aqueous conditions. *International Wood Products Journal*, 9(2), 66-73.
- Iyiola, E.A., Olufemi, B., Oyerinde, V.O., Owoyemi, J.M. and Samuel, A., 2019. Physical and Mechanical Properties of Heat Treated Daniella oliveri (Africa Balsam Tree) Wood. *Current Journal of Applied Science and Technology*, 1-9.
- Moosavi, M., Madhoushi, M., Vakili, M. and Rasouli, D., 2016. Evaluation and identify the chemical structure of the main polymer of softwoods and hardwoods by FTIR spectroscopy. *Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy*, 6(18): 49-61.
- Nine, M.J., Tran, D.N., Tung, T.T., Kabiri, S. and Losic, D., 2017. Graphene-Borate as an Efficient Fire

اصلاح حرارتی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، با افزایش نسبت گروه‌های هیدروکسیل فنولی لیگنین به افزایش پیک در ناحیه مذکور منتهی شد. یافته‌های Esteave و همکاران (۲۰۱۱) نیز مؤید این مطلب می‌باشد. در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان نمود که خواص آتش‌گیری برخی از مواد شیمیایی مانند اسیدسیتریک و بورون‌ها به آزادی و سیال بودن آنها در داخل چوب بستگی دارد. نتایج به‌دست‌آمده از این بررسی نشان داد که در صورت تنظیم پارامترهای فرایند اصلاح امکان ساخت فراورده‌ای بادوام و مناسب برای ساختارهای چوبی داخل ساختمان وجود دارد.

منابع مورد استفاده

- Arao, Y., Nakamura, S., Tomita, T., Takakuwa, K., Umemura, T. and Tanaka, T., 2014. Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants. *Polymer Degradation and Stability*, 100(1), 79-85.
- Berube, M.A., Schorr, D., Ball, R.J., Landry, V. and Blanchet, P., 2018. Determination of in situ esterification parameters of citric acid-glycerol based polymers for wood impregnation. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 970-979.
- Britschke, C. and Rapp, A.O., 2004. Investigation of the suitability of silver fir (*Abies alba* Mill.) for thermal modification. *The International Research Group on Wood Preservation, Document No., IRG/WP 03/10457*.
- Caldeira, F., 2010. Boron in wood preservation—a review in its physico-chemical aspects. *Silva Lusitana*, 18(2): 179-196.
- Despot, R., Hasan, M., Jug, M. and Šefc, B., 2008. Biological durability of wood modified by citric acid. *Drvna industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije*, 59(2), 55-59.
- Efhamisis, D. and Hamzeh, Y., 2018. Borates and their applications to preserve wood-based composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 9(3), 411-428.
- Esteves, B., Videira, R. and Pereira, H., 2011. Quality assessment of heat-treated wood by NIR spectroscopy. *Holz Roh Werkstoff*, 66(5), 323-332.
- Fazeli, A. and Talaei, A., 2018. The effect of heat treatment and primary impregnation of Fir wood with borax on the fire resistance and thermal behavior. *J.*

- T.A., 2010a. Evaluation of various fire retardants for use in wood flour-polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1903-1910.
- Taghizade Moftikolayi, F., Masteri Farahani, M.R., Khazayian, A., 2010. Surface Roughness of Linear Chain Carboxylic Acid Anhydride Modified Wood. *J. of Wood & Forest Science and Technology*, 17(2), 121-132.
- Talaei, A. and Rezvani, M.H., 2016. Influence of Chemical Modification with Polycrease ECR on the Functional Performance of Poplar wood Polymer. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(1), 33-46.
- Tondi, G., Thévenon, M.F., Mies, B., Standfest, G., Petutschnigg, A. and Wieland, S., 2013. Impregnation of Scots pine and beech with tannin solutions: effect of viscosity and wood anatomy in wood infiltration. *Wood science and technology*, 47(3), 615-626.
- Tuong, V. M. and Li, J., 2010. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of Acacia hybrid wood. *BioResources*, 5(2), 1257-1267.
- Umemura, K., Sugihara, O. and Kawai, S., 2013. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard. *Journal of wood science*, 59(3), 203-208.
- Umemura, K., Ueda, T., Munawar, S. and Kawai, S., 2012. Application of citric acid as natural adhesive for wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(4), 1991-1996.
- Wang, W., Cao, J., Cui, F. and Wang, X., 2012. Effect of pH on chemical components and mechanical properties of thermally modified wood. *Wood and Fiber Science*, 44(1), 46-53.
- Widyorini, R., Yudha, A.P., Adifandi, Y., Umemura, K. and Kawai, S., 2013. Characteristic of Bamboo Particleboard Bonded with Citric Acid. *Wood Research Journal*, 4(1), 31-35.
- Wu, Y., Yao, C., Hu, Y., Yang, S., Qing, Y. and Wu, Q., 2014. Flame retardancy and thermal degradation behavior of red gum wood treated with hydrate magnesium chloride. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3536-3542.
- Yuksel, M., Baysal, E., Toker, H. and Simsek, H., 2014. Combustion characteristics of Oriental beech wood impregnated with commonly used borates. *Wood Research*, 59(1), 39-49.
- Retardant for Cellulosic Materials with Multiple and Synergetic Modes of Action. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(11), 10160-10168.
- Osvaldova, L.M. and Gaff, M., 2017. Retardation effect on thermally-modified spruce wood. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 226(1), 537-546.
- Percin, O., Peker, H. and Atilgan, A., 2016. The effect of heat treatment on the some physical and mechanical properties of beech (*Fagus orientalis lipsky*) wood. *Wood Research*, 61(3), 443-456.
- Poshtiri, A.H., Taghiyari, H.R. and Karimi, A.N., 2014. Fire-retarding properties of nano-wollastonite in solid wood. *Philippine agricultural scientist*, 97(1), 52-59.
- Reinprecht, L., 2016. *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*. John Wiley & Sons, pp 337.
- Reinprecht, L. and Grznárik, T., 2014. Fungal resistance of Scots pine modified with organo-silanes alone and in combination with fungicides. In *The Seventh European Conference on Wood Modification* (pp. oral-6A). Portugal: Lisbon.
- Rezvani, M.H., Talaei, A. and Rajabi Cham Heidari, H., 2017. Modification of Paulownia wood with methylolated dimethyloldihydroxyethylenurea (mDMDHEU) and its effect on selected Strength Properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(3), 436-449.
- Roohani, M. and Kord, B., 2017. Fire performance, mechanical strength and dimensional stability of wood flour-polyethylene composites under the influence of different fire retardants. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 8(1), 145- 158.
- Rowell, R.M., 2005. *Chemical Modification of Wood*. Handbook of wood chemistry and wood composites, pp 381.
- Šefc, B., 2006. *Wood properties when treated by citric acid*. Dissertation, Faculty of Forestry Zagreb, pp 92.
- Shi, J., Xing, D. and Lia, J., 2012. FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment. *Energy Procedia*, 16(3), 758-762.
- Stark, N.M., Mueller, S.A., White R.H. and Osswald, T.A., 2010b. Effect of fire retardants on heat release rate of wood flour-polyethylene composites. In: *Tenth International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites and Cellulose Nanocomposites Symposium*. May 11-13, Madison, USA, p 103-110.
- Stark, N.M., White, R.H., Mueller, S.A. and Osswald,

Investigation of fire resistance in modified paulownia wood with citric acid and comparison with different fire retardants

M.M. Mehrandish^{1*}, A.Talaei² and M.H. Rezvani³

1*- Corresponding author, M.Sc., Wood Science and Technology Department, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran, Email: mehdimehrandish2013@ymail.com

2- Assistant Professor of Wood Science and Technology Department, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

3- M.Sc., Wood Science and Technology Department, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

Received: Oct., 2019 Accepted: Jan., 2020

Abstract

Flammability is one of the most important parameters that limits the wood use. Therefore, it is important to improve the fire retardancy properties of wood. The aim of this study was to evaluate the effect of paulownia wood modification with citric acid and its comparison with borax and ammonium chloride on the flammability. Test specimens were prepared and treated with solutions at 10% concentration in impregnation cylinder and empty cell procedure. Based on proposed treatment conditions, the treatment was performed by heating in oven at different temperature and times. The fire retardancy performance of the samples was evaluated by measuring different parameters. The effect of different fire retardants on water absorption and short-term swelling of the specimens was also studied. The fire test showed that by treating the samples with citric acid and other fire retardant materials, lower mass reduction, higher flame retardation time and longer ignition time were obtained. These findings were attributed to the formation of a protective carbon layer by citric acid and fire retardant materials. The flame retardant properties of borax treatment yielded better results than those using citric acid and ammonium chloride. In addition, water absorption and dimensional stability were improved by the presence of citric acid and fire retardant agents. The results of FTIR spectra showed that the carboxylic acid groups reacted with the hydroxyl groups of the wood and increased the weight of the samples. Changes in the crystallinity indices of cellulose, carbonyl and hydroxyl were also obtained from FTIR spectra.

Keywords: Flammability, chemical modification, citric acid, fire resistance, FTIR, dimensional stability.