

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چوب صنوبر اشباع شده با رزین ملامین فرمالدهید

پیمان احمدی^۱، داوود افهامی سیسی^{۲*}، کامبیز پورطهماسی^۳، سهیلا ایزدیار^۲

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳. استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۱۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۰۸

چکیده

روش‌های مختلفی برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چوب وجود دارد که یکی از آنها اشباع چوب با انواع تک‌پار و سپس تبدیل آنها به بسیار در داخل چوب است که به تولید محصولی جدید به نام چوب بسیار منجر می‌شود. یکی از انواع تک‌پار که برای اشباع چوب استفاده می‌شود، رزین‌های آمینی از قبیل اوره فرمالدهید و ملامین فرمالدهید (MF) است. در این تحقیق از رزین MF برای اشباع چوب صنوبر به منظور بهبود واکنش‌پذیری ابعاد و مقاومت‌های مکانیکی چوب استفاده شد. رزین استفاده شده در آزمایشگاه با نسبت مولی (F:M) ۱:۱/۵ ساخته شد که دارای فرمالدهید آزاد و گرانیوی کمتری نسبت به رزین صنعتی بود. نمونه‌های چوبی با غلظت‌های مختلفی (۷، ۱۵، ۲۷ و ۳۵ درصد) از MF سنتز شده در آزمایشگاه و همچنین رزین صنعتی (۲۷ درصد)، به روش سلول پر اشباع شدند. نتایج نشان داد که با زیاد شدن غلظت رزین، مقادیر درصد افزایش وزن (WPG) چوب به طور معنی‌داری افزایش می‌یابد. با افزایش مقادیر WPG واکنش‌پذیری حجمی و همچنین مقادیر جذب آب نمونه‌ها حتی پس از غوطه‌وری بلندمدت در آب کاهش معنی‌داری داشت. مقاومت‌های مکانیکی شامل مدول گسیختگی، مدول الاستیسیته، سختی و فشار موازی الیاف با افزایش WPG نمونه‌ها نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. در حالی که مقاومت به ضربه نمونه‌های تیمار شده نسبت به تیمار شاهد کمتر بود که به نظر می‌رسد به دلیل چقرمگی زیاد کریستال‌های ملامین تشکیل شده داخل چوب باشد. بر اساس یافته‌های این تحقیق رزین MF پتانسیل زیادی برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی چوب صنوبر دارد.

واژه‌های کلیدی: اشباع چوب، ثبات ابعاد، مقاومت مکانیکی، ملامین فرمالدهید، نسبت مولی.

مقدمه

خنثی یا کمی اسیدی و به طور معمول در دمای ۱۴۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای یک دوره دو تا شش ساعته انجام می‌گیرد [۱، ۲]. قابلیت رزین‌های آمینی در نفوذ به دیواره‌های سلولی به مقدار پیش‌تراکم و کاتالیست رزین در مرحله ساخت آن بستگی دارد [۳]. رزین MF بیش از ۶۰ سال در صنعت کاربرد داشته و از سخت‌ترین پلیمرهای گرماسخت است [۴]. این رزین کاربردهای صنعتی گسترده‌ای دارد و دارای مزایای مختلفی همچون

یکی از انواع رزین که قابلیت آن برای آغشتگی چوب و بهبود ویژگی‌های آن کمتر بررسی شده، رزین‌های گرماسخت آمینی از قبیل اوره فرمالدهید (UF)، ملامین فرمالدهید (MF) و ملامین اوره فرمالدهید (MUF) است. این رزین‌ها محلول در آب هستند و پخت آنها در محیط

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۴۹۳۱۱

Email: efhami@ut.ac.ir

لوکوسکی (۲۰۰۲) فرمول‌بندی‌های مختلف MF با نسبت‌های مولی متفاوت گروه‌های متیل به ملامین را برای اشباع چوب کاج جنگلی بررسی کرد. نتایج نشان داد که از نظر نفوذ و همچنین بهبود ثبات ابعاد، رزین‌هایی با حداقل فرمالدهید بهتر عمل می‌کنند که دلیل آن، تراکم کمتر این رزین‌هاست [۱۱]. مشکل انتشار فرمالدهید از رزین‌های آمینی موضوعی است که شاید تاکنون از تجاری‌سازی این روش برای حفاظت چوب ممانعت کرده است. با وجود این، در بیشتر پژوهش‌ها موضوع انتشار فرمالدهید از این رزین‌ها کمتر بررسی شده و به‌طور معمول از رزین‌هایی با نسبت زیاد فرمالدهید استفاده شده است. از طرفی تا کنون در گزارش‌های منتشر شده در خصوص اصلاح چوب با رزین‌های آمینی، کمتر به اثر مقدار بارگذاری رزین بر ویژگی‌های چوب پرداخته شده است.

هدف از این تحقیق در مرحله اول، ساخت رزین MF مناسب برای اشباع چوب با نسبت فرمالدهید به ملامین کم و گرانیروی اندک بود. در مرحله بعد نمونه‌های چوبی با غلظت‌های مختلف از رزین آزمایشگاهی اشباع شد و پخت آن با استفاده از حرارت‌دهی صورت گرفت. در پایان ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها بررسی شد. فرضیه اول این تحقیق بر امکان استفاده از رزین MF ساخته‌شده با نسبت فرمالدهید کم برای اشباع چوب استوار بود. فرضیه دوم نیز بر تأثیرهای متفاوت غلظت رزین استفاده‌شده بر ویژگی‌های بررسی‌شده دلالت داشت.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از چوب درخت صنوبر (*Populus deltoides*) با قطر ۳۵ سانتی‌متر استفاده شد که ۳۲ حلقه سالانه در ارتفاع برابر سینه داشتند. مواد شیمیایی استفاده‌شده برای ساخت رزین در جدول ۱ خلاصه شده است. همچنین برای مقایسه نتایج از یک نمونه رزین صنعتی متعلق به شرکت تیران شیمی نیز استفاده شد.

شفافیت و سختی زیاد، پایداری حرارتی و همچنین مقاومت در برابر خراش، سایش و رطوبت است [۵] و در حال حاضر بیشتر در پوشش‌ها و کاغذهای تزئینی و قالب‌های ریخته‌گری استفاده می‌شود [۶]. اولین آزمایش‌ها برای اصلاح چوب با استفاده از رزین‌های آمینی توسط استام و همکاران (۱۹۴۶) در آزمایشگاه محصولات جنگلی ایالات متحده در دهه ۱۹۴۰ انجام گرفت [۷]. رزین‌های آمینی از نوع UF برای تولید چوب اصلاح‌شده با نام تجاری اورالویی در آمریکا استفاده شده است [۲]. گیندل و همکاران (۲۰۰۲) سختی دیواره‌های سلولی و مدول الاستیسیته چوب نوئل اشباع‌شده با رزین MF را مطالعه کردند. آنها اعلام کردند که با افزایش وزن ۲۴ درصدی، سختی دیواره‌های سلولی و مدول الاستیسیته به ترتیب ۱۵ و ۳۳ درصد نسبت به چوب شاهد افزایش یافت [۳].

دکا و سایکیا (۲۰۰۲) به بررسی خواص فیزیکی-مکانیکی چوب سوزنی‌برگان اصلاح‌شده با انواع رزین گرماسخت پرداختند و اعلام کردند که با افزایش وزن ۳۳-۳۵ درصدی برای رزین‌های MF، PF، UF، ثبات ابعاد به ترتیب ۷۰، ۶۸ و ۴۸ درصد نسبت به چوب تیمارنشده بهبود یافت [۸]. در تحقیق دیگری درباره اشباع‌پذیری چوب سوزنی‌برگان با رزین MF گزارش شد که رطوبت دیواره‌های سلولی چوب، مقدار آب موجود در رزین و همچنین مواد استخراجی چوب از جمله عوامل مهم اثرگذار بر جذب رزین به داخل دیواره‌های سلولی هستند [۹]. کیلمان و همکاران (۲۰۱۳) چوب سه گونه پهن‌برگ شامل راش، ون و افرا را با غلظت‌های متفاوتی (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد) از رزین N-متیلول ملامین اصلاح و ویژگی‌های مقاومتی آن‌ها را بررسی کردند. نتایج نشان داد که اصلاح چوب با این رزین موجب بهبود مدول الاستیسیته دینامیک و استاتیک می‌شود. سختی چوب نیز با افزایش مقدار بارگذاری رزین به‌طور معنی‌داری افزایش یافت [۱۰].

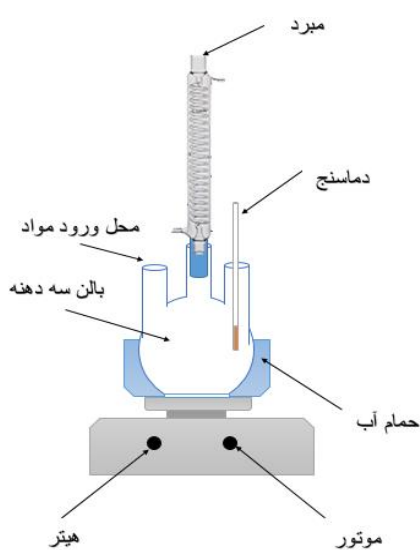
جدول ۱. مواد شیمیایی استفاده‌شده برای ساخت رزین MF

ردیف	ماده شیمیایی	رنگ	درصد خلوص (%)	جرم مولی (g.mol ⁻¹)	چگالی (g.cm ⁻³)	حالت فیزیکی	فرمول مولکولی
۱	پودر ملامین	سفید	۹۹/۸	۱۲۶/۱۲	۱/۵۷	پودری	C ₃ H ₆ N ₆
۲	فرمالین	بی‌رنگ	۳۷	۳۰/۰۳	۱/۰۸	محلول در آب و متانول	CH ₂ O
۳	هیدروکسید سدیم	سفید	۹۹	۳۹/۹۹	۲/۱۳	پودری	NaOH

ساخت رزین ملامین فرمالدهید

تولید آزمایشگاهی رزین ملامین فرمالدهید داخل بالن سه دهانه دو لیتری انجام گرفت (شکل ۱). این روش ساخت رزین براساس فرایند پیشنهادشده توسط اولوا و همکاران (۲۰۱۵) انتخاب شد [۱۲]. برای ساخت رزین ابتدا دمای حمام آب گرم در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. سپس مقدار توزین‌شده ملامین و فرمالدهید با نسبت ۱:۱/۵ (ملامین: فرمالدهید) و مقداری مشخص آب به داخل بالن سه‌دهانه ریخته شد. با در نظر گرفتن مقدار آب موجود در محلول فرمالین، آب داخل بالن ۵۰ درصد کل محلول بود (درصد وزنی %w/w). دمای محلول در حدود ۹۵±۲ درجه سانتی‌گراد کنترل شده و با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از حل شدن کامل پودر ملامین، pH محلول به منظور کنترل سرعت واکنش با استفاده از هیدروکسید سدیم با غلظت ۵ درصد (محلول آبی) در محدوده ۸/۵-۹ تنظیم شد. بعد از تنظیم pH، درهای بالن مسدود شده و محلول در حدود ۲۰۰ دقیقه در دمای ۹۵-۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی شد. در طی واکنش‌ها نیز برای تنظیم مجدد اسیدیته از چند قطره هیدروکسید سدیم ۵ درصد استفاده شد. در طی حرارت‌دهی رنگ محلول به‌طور آهسته شفاف شد. پس از شفاف شدن کامل محلول، دمای آن به ۷۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده شد. در این مرحله هر چند دقیقه یک‌بار، ۱۰ میلی‌لیتر از رزین در حال ساخت داخل استوانه مدرج ریخته شده و دمای آن به ۲۱ درجه سانتی‌گراد کاهش داده شد. سپس روی نمونه رزین، آب مقطر ۲۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. با ریختن آب در داخل لوله

مدرج رنگ رزین ساخته‌شده شیری شد. به این عملیات در صنعت، بررسی نسبت اختلاط رزین به آب گفته می‌شود. پخت رزین تا جایی ادامه داده شد که نسبت اختلاط رزین به آب به مقدار (رزین): ۱: (آب) ۲ رسید. بیشتر بودن نسبت آب لازم برای شیری شدن محلول، به‌معنای نبود واکنش مناسب فرمالین با ملامین است و اگر آب کمتری برای شیری شدن محلول کافی باشد، در واقع رزین در حال پخت است و واکنش‌های تراکمی در حال شکل‌گیری‌اند. در نهایت دمای داخل بالن کاهش داده شد و با افزودن هیدروکسید سدیم pH رزین مجدداً در محدوده ۸/۵-۹ تنظیم شد. پس از تهیه رزین، ویژگی‌های آن شامل گرانیروی (مطابق با استاندارد ASTM D1084) [۱۳]، اسیدیته، درصد مواد جامد (مطابق استاندارد ASTM D4426) [۱۴]؛ و مقدار فرمالدهید آزاد رزین (مطابق روش سولفیت) اندازه‌گیری شد [۱۵].



شکل ۱. راکتور ساخت رزین (بالن سه‌دهانه)

تهیه نمونه‌های چوبی

نمونه‌های چوبی با توجه به آزمون‌های مربوط طبق استانداردهای ISO 13061 تهیه شدند (جدول ۲). نمونه‌ها قبل از استفاده، در آون ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن

به وزن ثابت خشک شدند و سپس وزن (m_1) و حجم (V_1) خشک آنها اندازه‌گیری شد. این نمونه‌ها برای اشباع با غلظت‌های مختلفی از رزین‌های تهیه‌شده استفاده شدند و در نهایت آزمون‌های مربوط روی آنها انجام گرفت.

جدول ۲. ابعاد نمونه‌های چوبی با توجه به استانداردهای ISO 13061

آزمون	ابعاد نمونه (مماسی×شعاعی×طول) mm^3	تعداد تکرار	شماره استاندارد	منبع
ویژگی‌های فیزیکی (جذب آب و واکنشیدگی ابعاد، چگالی)	$20 \times 20 \times 30$	۱۰	ISO 13061-2(۲۰۱۴)	[۱۶]
سختی	$50 \times 50 \times 50$	۶	ISO 13061-12 (۲۰۱۴)	[۱۷]
فشار موازی الیاف	$60 \times 20 \times 20$	۸	ISO 13061-17(۲۰۱۴)	[۱۸]
مقاومت به ضربه	$300 \times 20 \times 20$	۸	ISO 13061-10 (۲۰۱۴)	[۱۹]
مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته	$300 \times 20 \times 20$	۸	ISO 13061-3(۲۰۱۴)	[۲۰]

شرح تیمارها و تهیه محلول‌های اشباع

اشباع نمونه‌های چوبی با رزین MF با روش سلول پر انجام گرفت. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ $0/4$ - بار قرار گرفتند. بعد از اعمال خلأ، محلول رقیق‌شده رزین با توجه به جدول ۳ داخل سیلندر ریخته شد. سپس به مدت ۲ ساعت فشار ۵ بار اعمال شد. در پایان محلول از داخل سیلندر خالی شده و خلأ نهایی روی نمونه‌های چوبی اعمال شد. در ادامه نمونه‌های چوبی برای پخت رزین در حالت خیس داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده و به مدت ۴ ساعت تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون قرار داده شدند. در مرحله بعد برای خشک شدن نمونه‌ها پوشش آلومینیومی آنها برطرف شده و برای چند ساعت در هوای آزاد قرار داده شدند. سپس برای جلوگیری از ترک برداشتن نمونه‌ها، به ترتیب در دماهای ۴۵، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به‌طور آهسته داخل آون خشک شدند. مدت زمان قرارگیری نمونه‌ها در هر دوره دمایی ۱۲ ساعت بود. پس از اطمینان از خشک شدن نمونه‌ها و رسیدن آنها به وزن ثابت، وزن (m_2) و ابعاد خشک (V_2) آنها اندازه‌گیری شد. شرح تیمارهای انجام‌گرفته در جدول ۳ خلاصه شده است. درصد

افزایش وزن نمونه‌ها (WPG%) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. همچنین اثرگذاری تیمارها در افزایش حجم نمونه‌ها (BE%) نیز با رابطه ۲ محاسبه شد.

$$WPG\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

$$BE\% = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \quad (2)$$

جدول ۳. شرح تیمارهای مختلف و غلظت رزین استفاده‌شده

ردیف	شرح تیمار	غلظت استفاده‌شده (%)	افزایش وزن هدف (%)
۱	شاهد	-	-
۲	MF آزمایشگاهی	۷	۱۰
۳	MF آزمایشگاهی	۱۵	۳۰
۴	MF آزمایشگاهی	۲۷	۴۰
۵	MF آزمایشگاهی	۳۵	۶۰
۶	MF تجاری	۲۷	۴۰

نرخ تبدیل رزین به پلیمر غیرقابل آبشویی از چوب براساس وزن خشک بعد از آبشویی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. آبشویی نمونه‌ها با استفاده از استاندارد (EN ۱۹۹۶) 84 انجام گرفت. بدین منظور ابتدا مقدار جذب رزین

از تیمار، V_t حجم نمونه بعد از غوطه‌وری در آب در زمان مشخص t ، V_2 حجم نمونه بعد از تیمار و پخت رزین است، S_U واکشیدگی نمونه شاهد در زمان غوطه‌وری t و S_T واکشیدگی نمونه تیمار شده در زمان t است.

ویژگی‌های مکانیکی

نمونه‌های مربوط به اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی ابتدا به مدت ۲ هفته در اتاق کلیما با رطوبت نسبی 65 ± 5 درصد و دمای 22 ± 2 درجه سانتی‌گراد مشروط‌سازی شدند. از دستگاه Instron ۴۴۸۶ برای اندازه‌گیری ویژگی‌های مختلف استفاده شد. برای اندازه‌گیری مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته و همچنین فشار موازی الیاف سرعت بارگذاری دستگاه ۱۰ میلی‌متر در دقیقه بود. مقاومت به سختی نیز با روش جانکا محاسبه شده و مقاومت چوب در برابر نفوذ کره‌ای به قطر $11/5$ میلی‌متر تعیین شد. آزمون مقاومت به ضربه نیز با استفاده از دستگاه پاندول ۲۰ ژول انجام گرفت.

طرح آماری

از آزمون تجزیه واریانس یکطرفه برای بررسی معنی‌داری بین میانگین‌ها استفاده شد. در صورت معنی‌دار بودن میانگین‌ها گروه‌بندی آنها با استفاده از آزمون دانکن در فاصله اطمینان ۹۵ درصد انجام گرفت که با حروف لاتین در داخل نمودارها نمایش داده شده است.

نتایج و بحث

در جدول ۴ ویژگی‌های رزین آزمایشگاهی ساخته شده و رزین صنعتی آمده است. مقدار فرمالدهید آزاد در رزین آزمایشگاهی بسیار پایین‌تر از رزین صنعتی بود که به دلیل نسبت کم فرمالدهید استفاده شده در ساخت آن است. همچنین مقدار فرمالدهید آزاد شده در نمونه‌های اشباع شده با رزین MF سنتز شده در آزمایشگاه نسبت به نمونه‌های تیمار شده با رزین صنعتی حدود ۴۵ درصد کمتر بود.

براساس وزن خیس نمونه‌ها پس از اشباع و غلظت رزین در محلول محاسبه شد. در ادامه با تناسب ریاضی مقدار رزین باقی مانده در نمونه‌های چوبی آبشویی شده به عنوان درصد رزین غیرقابل آبشویی گزارش شد.

اندازه‌گیری مقدار انتشار فرمالدهید از نمونه‌های اشباع شده

از نمونه‌های شاهد تیمار نشده صنوبر به همراه نمونه‌های تیمار شده با رزین صنعتی و همچنین رزین آزمایشگاهی در غلظت ۲۷ درصد برای اندازه‌گیری مقدار انتشار فرمالدهید آزاد استفاده شد. از استاندارد شماره 00-5582 ASTM آیین‌نامه و به روش دیسیکاتور استفاده شد. اعداد جذب برای هر یک از نمونه‌های آماده شده سه مرتبه با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

ویژگی‌های فیزیکی

اندازه‌گیری جذب آب و واکشیدگی نمونه‌ها پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در آب مقطر و در بازه‌های زمانی ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰، ۱۴۴، ۱۹۲، ۲۲۰، ۲۶۴ و ۳۶۰ ساعت (معادل ۱۵ روز) با اندازه‌گیری وزن و حجم آنها انجام گرفت. پس از هر مرحله مقدار جذب آب (WA%) و واکشیدگی حجمی (S%) نمونه‌ها به ترتیب با رابطه‌های ۳ و ۴ محاسبه شد. همچنین کارایی ضد واکشیدگی (ASE) نمونه‌ها نیز به ترتیب در دوره‌های ۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۳۶۰ ساعت غوطه‌وری در آب با استفاده از رابطه ۵ اندازه‌گیری شد.

$$WA\% = \frac{m_t - m_p}{m_p} \times 100 \quad (3)$$

$$S\% = \frac{V_t - V_p}{V_p} \times 100 \quad (4)$$

$$ASE\% = \frac{S_U - S_T}{S_U} \times 100 \quad (5)$$

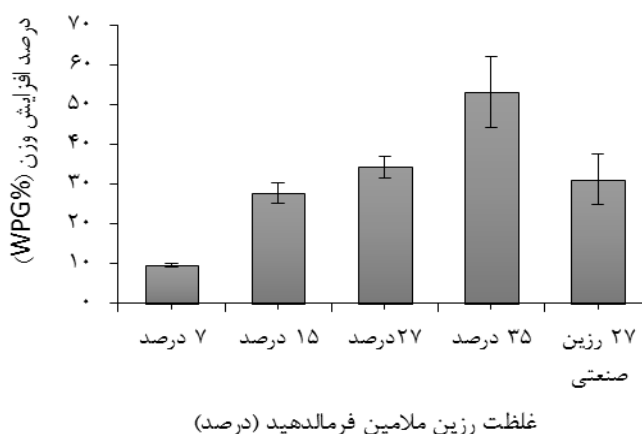
m_t وزن نمونه بعد از غوطه‌وری در آب در زمان مشخص t ، m_2 وزن نمونه قبل از غوطه‌وری در آب و بعد

بعد از آبشویی نمونه‌ها و وزن محلول جذب‌شده در طی فرایند اشباع آنها نمایش داده شده است. در حدود ۲۰-۱۰ درصد رزین جذب‌شده در چوب بر اثر تبخیر مواد در طی مرحله پخت یا آبشویی بر اثر گیرایی ناقص از چوب خارج شده است. هدررفت مواد در تیمار با غلظت ۳۵ درصد کمتر از تیمارهای دیگر بود [۱۰].

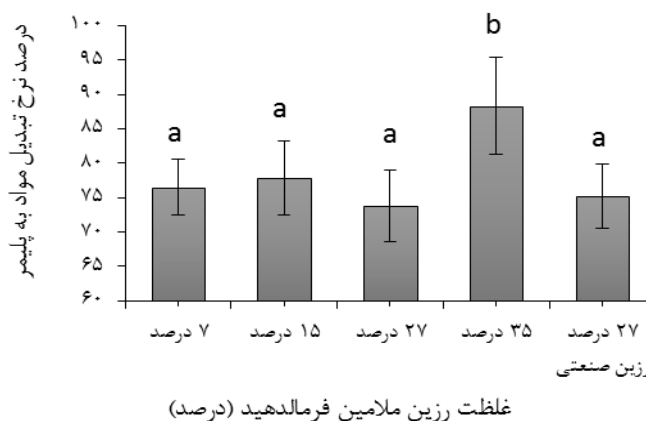
با افزایش غلظت رزین، مقدار WPG نمونه‌ها افزایش معنی‌داری داشت (شکل ۲). التون و همکاران (۲۰۱۷) مقدار WPG چوب‌های اشباع‌شده با رزین MF در غلظت ۳۰ و ۶۰ درصد را برای گونه صنوبر ۶۱ و ۷۳ درصد و برای گونه کاج ۳۶ و ۵۳ درصد گزارش کردند [۲۱]. در شکل ۳ درصد تبدیل مواد به بسیار براساس وزن خشک

جدول ۴. ویژگی‌های رزین صنعتی و آزمایشگاهی استفاده‌شده

نوع رزین	گرانروی ثابته	مواد جامد (%)	فرمالدهید آزاد رزین (%)	pH	نسبت ملامین به فرمالدهید	فرمالدهید آزادشده از نمونه‌های تیمار شده (mg/l)
رزین صنعتی	۱۳/۱۰	۵۱	۰/۷۵	۹/۳۸	۱:۳	۷/۱۶۹
رزین آزمایشگاهی	۱۳/۶۰	۵۳/۱	۰/۴۷	۹/۳	۱:۱/۵	۳/۷۴
شاهد	-	-	-	-	-	۰/۸۶



شکل ۲. مقادیر WPG نمونه‌ها در تیمارهای مختلف



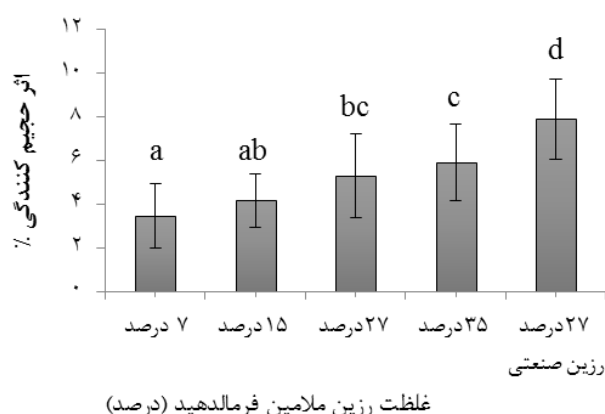
شکل ۳. نتایج محاسبه نرخ تبدیل مواد به پلیمر پس از پخت رزین و آبشویی نمونه‌ها

(شکل ۵). حداکثر ظرفیت جذب آب در تیمار شاهد دیده شد که دلیل آن، وجود حفره‌ها و منافذ خالی و نیز حضور گروه‌های هیدروفیلی (OH) در دسترس و بدون مانع است. کمترین مقدار جذب آب در نمونه‌های تیمار شده با رزین ۳۵ درصد دیده شد. دلیل اصلی کاهش جذب آب در نمونه‌های تیمار شده، پر شدن حفره‌های سلولی و منافذ داخل چوب با رزین MF است. هزاریکا و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که نمونه‌های تیمار شده با رزین MF اصلاح شده با آکریل آمید ظرفیت جذب آب کمتری نسبت به نمونه‌های شاهد دارند [۲۲] همچنین کیلین و همکاران (۲۰۱۵) دلیل کاهش جذب آب را غیرقطبی بودن پلیمر MF موجود در دیواره سلولی و حفره‌های سلولی ذکر کردند [۲۳].

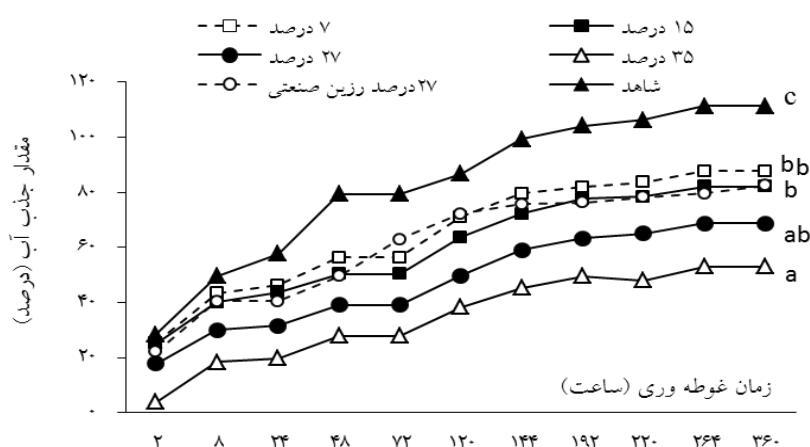
در شکل ۴ نتایج محاسبه اثر حجیم‌کنندگی تیمارها نشان داده شده است. بیشترین افزایش حجم در نمونه‌های تیمار شده با رزین MF صنعتی دیده شد. این افزایش حجم ممکن است به دلیل مقدار زیاد فرمالدهید در رزین صنعتی نسبت به رزین آزمایشگاهی باشد. فرمالین به‌طور معمول برای اصلاح شیمیایی چوب به روش استالیسیون استفاده شده و موجب پیوندهای همی‌استال و استال با چوب می‌شود [۲] و در واقع قادر به ایجاد پیوند شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل دوزنجیره سلولزی است. البته پیوندهای استالی به‌آسانی دچار آبکافت می‌شوند.

مقادیر جذب آب

مقادیر جذب آب با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش یافت



شکل ۴. نتایج اندازه‌گیری اثر حجیم‌کنندگی تیمارهای مختلف بر چوب



شکل ۵. مقادیر جذب آب در تیمارهای مختلف پس از غوطه‌وری بلندمدت در آب

واکشیدگی ابعاد و کارایی ضد واکشیدگی

نمونه‌های تیمار شده در مقایسه با نمونه‌های شاهد تغییر ابعاد کمتری داشتند (شکل ۶). کیلن و همکاران (۱۹۹۷) بیان کردند که رزین MF سبب تورم حجمی چوب‌های تیمار شده می‌شود؛ از این رو رزین به راحتی می‌تواند با نفوذ به داخل چوب، گروه‌های OH را از دسترس خارج کند و موجب ثبات ابعادی بیشتر شود [۲۳]. دکا و همکاران نیز به این موضوع اشاره کرده و اعلام کردند که ثبات ابعاد بیشتر در نمونه‌های چوبی تیمار شده با رزین MF به دلیل مسدود شدن گروه‌های OH دیواره‌های سلولی است [۲۴].

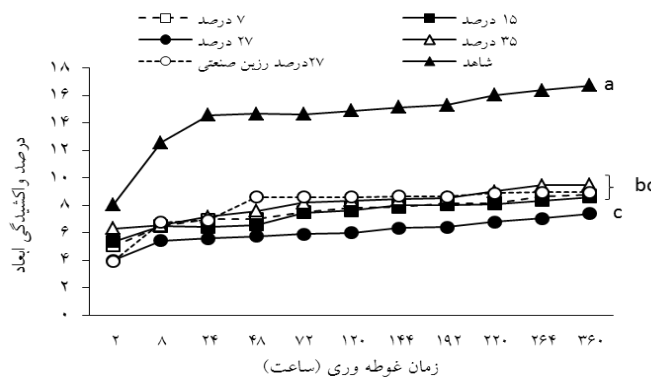
مقدار کارایی ضد واکشیدگی نمونه‌های تیمار شده با رزین MF در جدول ۵ خلاصه شده است. افزایش غلظت رزین اثر چندانی بر تغییرات کارایی ضد واکشیدگی نداشت. سواتالتون و همکاران (۲۰۱۷) چوب کاج و شاه‌بلوط را با رزین MF اصلاح کردند. آنها بیان داشتند که تیمار چوب با رزین MF در غلظت ۳۰ درصد سبب

کارایی ضد واکشیدگی ۶۶ و ۵۷ درصد به ترتیب برای شاه‌بلوط و کاج جنگلی می‌شود [۲۱].

ویژگی‌های مکانیکی

مقاومت به سختی

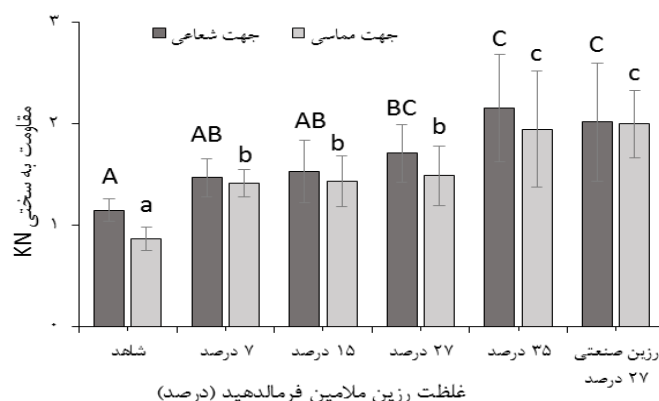
نتایج اندازه‌گیری مقاومت به سختی تیمارهای مختلف در جهت‌های شعاعی و مماسی در شکل ۷ نمایش داده شده است. مقادیر مقاومت به سختی به طور معنی‌داری در نمونه‌های اصلاح شده با رزین MF افزایش یافت. تشکیل پلیمر سخت MF در دیواره‌ها و حفره‌های سلولی چوب و اتصال عرضی آن با ترکیبات دیواره‌های سلولی ممکن است دلیل افزایش سختی چوب باشد. کیلن و همکاران (۲۰۱۳) نیز با اشاره به این موضوع، بیان داشتند که برخلاف بعضی دیگر از ویژگی‌های چوب که مستقل از غلظت رزین هستند، مقادیر مقاومت به سختی با افزایش غلظت رزین افزایش می‌یابند [۱۰]. دکا و همکاران (۲۰۰۷) نیز اعلام کردند که واکنش رزین با دیواره‌های سلولی و پیوند آن به سطح چوب، عوامل مهمی در افزایش مقاومت به سختی چوب هستند [۲۴].



شکل ۶. مقادیر واکشیدگی حجمی در تیمارهای مختلف پس از غوطه‌وری بلندمدت در آب

جدول ۵. مقادیر کارایی ضد واکشیدگی

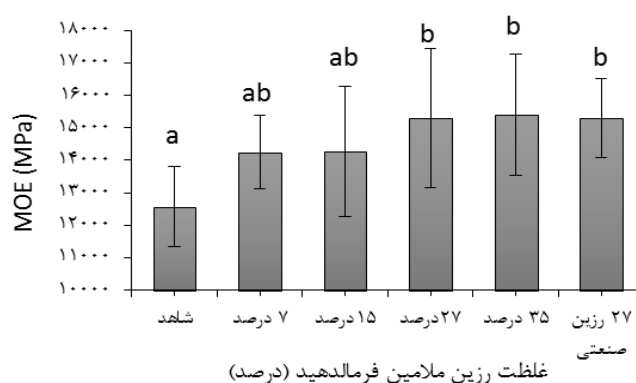
ردیف	تیمار با غلظت‌های مختلف				تیمار با غلظت‌های مختلف
	۳۶۰	۷۲	۴۸	۲۴	
۱	۴۷/۶۱	۴۸/۶۲	۵۴/۰۷	۵۲/۰۴	۷ درصد
۲	۴۸/۴۹	۴۸/۹۸	۵۳/۰۳	۵۴/۵۷	۱۵ درصد
۳	۵۵/۷۵	۵۹/۶۴	۶۰/۸۳	۶۱/۶۴	۲۷ درصد
۴	۴۳/۲۷	۴۴/۰۲	۵۰/۸۵	۵۰/۸۵	۳۵ درصد
۵	۴۶/۳۸	۴۴/۶۰	۴۱/۳۸	۵۲/۵۳	رزین صنعتی ۲۷ درصد



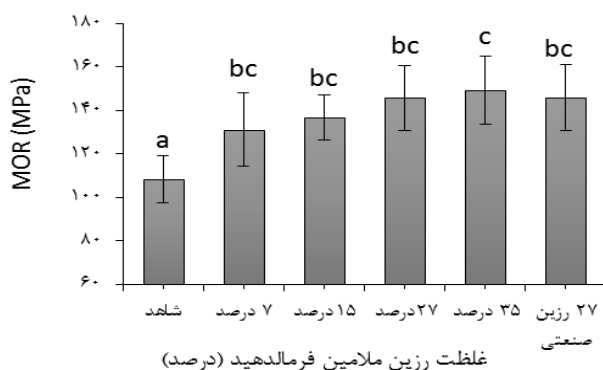
شکل ۷. مقادیر مقاومت به سختی تیمارهای مختلف در جهت‌های شعاعی و مماسی

درصدی MOE می‌شود [۲۱]. هزاریکا و همکاران (۲۰۱۵) نیز اعلام کردند که اشباع چوب *Ficus hispida* با رزین MF اصلاح‌شده با آکریل‌آمید محلول در آب موجب بهبود چشمگیر MOR چوب می‌شود که با افزایش غلظت (از ۷/۵ تا ۱۳/۶ درصد) روند افزایشی دارد [۲۲].

مقاومت خمشی (MOR) و مدول الاستیسیته (MOE) اصلاح چوب با رزین MF سبب افزایش معنی‌دار مقادیر MOR و MOE شد که با افزایش WPG روند افزایشی داشت (شکل‌های ۸ و ۹). آلتون (۲۰۱۷) گزارش کرده است که اصلاح چوب کاج جنگلی با رزین MF در غلظت ۱۲ درصد و WPG حدود ۳۲، سبب افزایش ۱۵



شکل ۸. مقادیر MOE تیمارهای مختلف



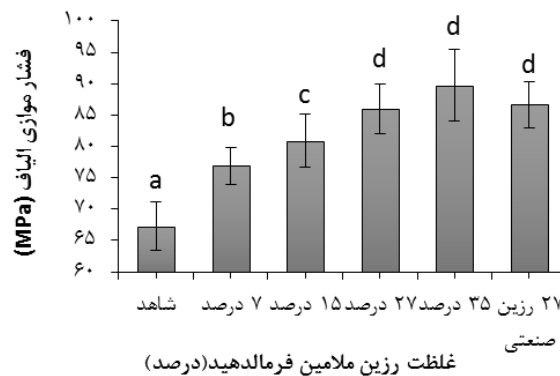
شکل ۹. مقادیر MOR تیمارهای مختلف

فشار موازی الیاف

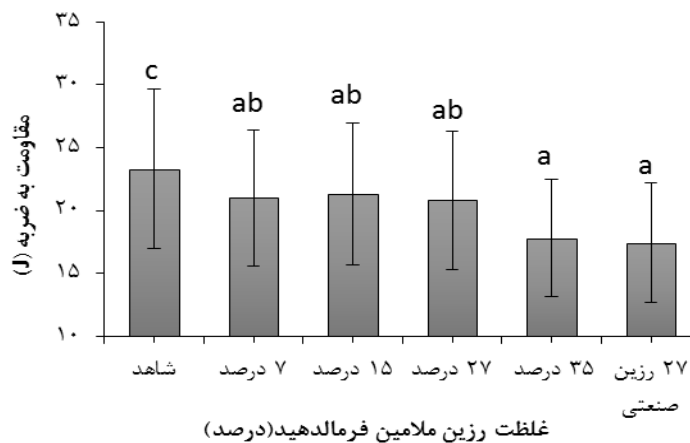
فشار موازی الیاف نمونه‌های تیمارشده با رزین MF افزایش معنی‌داری داشت (شکل ۱۰). آلتون و توکدمیر (۲۰۱۷) مقاومت به فشار موازی با الیاف را در کاج تیمارشده با رزین‌های MF و MUF بررسی کردند و بیان داشتند که تیمار با رزین MF با غلظت ۳۰ درصد موجب افزایش مقاومت به فشاری موازی با الیاف می‌شود [۲۱].

مقاومت به ضربه

اثر رزین ملامین فرمالدهید بر مقاومت به ضربه نمونه‌ها معنی‌دار بود و سبب کاهش مقادیر آن شد (شکل ۱۱). با اضافه شدن غلظت رزین مقاومت به ضربه نمونه‌ها کاهش بیشتری داشت. کاهش مقاومت به ضربه نمونه‌های تیمارشده با رزین MF می‌تواند بر اثر سختی زیاد و شکنندگی این رزین باشد.



شکل ۱۰. مقادیر مقاومت به فشار موازی با الیاف تیمارهای مختلف



شکل ۱۱. مقادیر مقاومت به ضربه تیمارهای مختلف

نتیجه‌گیری

تیمار چوب صنوبر با رزین گرماسخت MF پتانسیل زیادی برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی چوب نشان داد. افزایش بارگذاری رزین در چوب سبب تغییرات معنی‌دار ویژگی‌های بررسی شده شد. جذب آب و واکنشیدگی حجمی

چوب با افزایش غلظت رزین به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. از طرفی ویژگی‌های مکانیکی بررسی شده به‌جز مقاومت به ضربه افزایش چشمگیری داشت. مقاومت به ضربه نمونه‌ها به‌ویژه در مقادیر WPG زیاد، کاهش چشمگیری داشت. پیشنهاد می‌شود اثر اشباع چوب با رزین MF بر دیگر

اصلاح چوب امکان‌پذیر است. قیمت رزین MF در ایران بسیار کمتر از قیمت جهانی آن است که اقتصادی بودن این تیمار را توجیه می‌کند. از طرفی تیمار چوب با این رزین، اثر مثبتی بر اغلب ویژگی‌های چوب دارد و می‌تواند به‌عنوان روشی مؤثر و چندجانبه در نظر گرفته شود.

ویژگی‌های چوب مانند دوام زیستی و مقاومت به آتش نیز بررسی شود. پلیمر MF دارای مقاومت زیادی در برابر آتش است و به نظر می‌رسد اشباع چوب با آن می‌تواند سبب کندسوز شدن چوب شود. نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از رزین MF با نسبت فرمالدهید کم برای اشباع و

References

- [1]. Hill, C. A. (2007). *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes* (Vol. 5). John Wiley and Sons.
- [2]. Reinprecht, L. (2016). *Wood Deterioration, Protection and Maintenance*. John Wiley and Sons.
- [3]. Gindl, W., and Gupta, H. S. (2002). Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8): 1141-1145.
- [4]. Merline, D. J., Vukusic, S., and Abdala, A. A. (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45(4): 413-419.
- [5]. Bajia, S., Sharma, R., and Bajia, B. (2009). Solid-state microwave synthesis of melamine-formaldehyde resin. *Journal of Chemistry*, 6(1): 120-124.
- [6]. Raval, D. K. Patel, A. J. and Narola, B. N. (2006). A study on composites from casein modified melamine-formaldehyde resin. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(3): 293-299.
- [7]. Sandberg, D., Kutnar, A., and Mantanis, G. (2017). Wood modification technologies-a review. *iForest-Biogeosciences and Forestry*, 10(6): 895-908.
- [8]. Deka, M., Saikia, C. N., and Baruah, K. K. (2002). Studies on thermal degradation and termite resistant properties of chemically modified wood. *Bioresource Technology*, 84(2): 151-157.
- [9]. Hansmann, C., Deka, M., Wimmer, R., and Gindl, W. (2006). Artificial weathering of wood surfaces modified by melamine formaldehyde resins. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64(3): 198.
- [10]. Kielmann, B. C., Militz, H., Mai, C., and Adamopoulos, S. (2013). Strength changes in ash, beech and maple wood modified with an n-methylol melamine compound and a metal complex dye. *Wood Res-Slovakia*, 58(3): 343-352.
- [11]. Lukowsky, D. (2002). Influence of the formaldehyde content of waterbased melamine formaldehyde resins on physical properties of Scots pine impregnated therewith. *European Journal of Wood and Wood Products*, 60(5): 349-355.
- [12]. Ullah, S., Bustam, M. A., Ahmad, F., Nadeem, M., Naz, M. Y., Sagir, M., and Shariff, A. M. (2015). Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(2): 182-190.
- [13]. ASTM D1084-16, *Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- [14]. ASTM D4426-01(2013). *Standard Test Method for Determination of Percent Nonvolatile Content of Liquid Phenolic Resins Used for Wood Laminating*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
- [15]. Park, B. D., Chang Kang, E., and Yong Park, J. (2006). Effects of formaldehyde to urea mole ratio on thermal curing behaviour of urea-formaldehyde resin and properties of particleboard. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3): 1787-1792.
- [16]. ISO 13061-2:2014 Specifies a method for determining the density of wood for physical and mechanical tests on small clear wood specimens. It may also be used to determine density of test specimens for other physical or mechanical test and/or to determine the relationship between density and other properties of wood.

- [17]. ISO 13061-12:2017 Specifies a method for determining the static hardness of wood by measuring the resistance of a test piece to the penetration of a plunger under gradually increasing load.
- [18]. ISO 13061-17:2017 Specifies a method for determining the ultimate stress in compression parallel to the grain of the wood.
- [19]. ISO 13061-10:2017 Specifies a method for determining the impact bending strength of wood.
- [20]. ISO 13061-3:2014 Specifies a method for determining the ultimate strength of wood in static bending by measuring the breaking load applied in the mid-span of a simply supported beam.
- [21]. Altun, S., and Tokdemir, V. (2017). Modification with melamine formaldehyde and melamine-urea formaldehyde resin to improve the physical and mechanical properties of wood. *BioResources*, 12(1): 586-596.
- [22]. Hazarika, A., Deka, B. K., and Maji, T. K. (2015). Melamine-formaldehyde acrylamide and gum polymer impregnated wood polymer nanocomposite. *Journal of Bionic Engineering*, 12(2): 304-315.
- [23]. Kielmann, B. C., Militz, H., and Mai, C. (2016). The effect of combined melamine resin colouring agent modification on water-related properties of beech wood. *Wood Research*, 61(1): 1-12.
- [24]. Deka, M., Gindl, W., Wimmer, R., and Christian, H. (2007). Chemical modification of Norway spruce (*Picea abies* (L) Karst) wood with melamine formaldehyde resin. *Indian Journal of Chemical Technology*, 14, 134-138.

The investigation of physico-mechanical characteristics of poplar wood impregnated with melamine formaldehyde resin

P. Ahmadi; M.Sc. Student, Wood and paper science and engineering, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

D. Efhamisi*; Assist. Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran,

Kambiz Pourtahmasi; Prof., Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

S. Izadyar; Assist. Professor Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

(Received: 01 September 2019, Accepted: 30 October 2019)

ABSTRACT

There are several methods for improving wood properties; one of them is the impregnation of wood with a variety of monomers, and converting them into a polymer inside the wood. This leads to the production of a new product called wood polymer. One of the monomers used for wood impregnation is amino resins such as urea formaldehyde as well as melamine formaldehyde (MF). In this research, MF resin was used for the impregnation of poplar wood in order to improve the dimensional stability and mechanical properties. MF was synthesized experimentally with a molar ratio of 1.5:1 (F: M) which had lower free F and viscosity than industrial resin. The samples were impregnated using vacuum/pressure method with different concentrations (7, 15, 27 and 35%) of experimental MF as well as industrial ones with concentration of 27%. The results showed that the percentage of weight gain (WPG) of samples significantly increased by increasing the amount of resin concentration. The volumetric swelling and the water absorption of samples significantly decreased even after long-term immersion in water according to the WPG values. The mechanical resistances including modulus of rupture, modulus of elasticity, hardness and pressure parallel to the grain increased by an increase in WPG values compared to the that of controls. However, the impact bending in the treated samples were lower than the controls, this seems to be due to the high toughness of the melamine crystals formed inside the wood. The experimental MF resin produced in this study with low formaldehyde content showed high potential for improving the physico-mechanical properties of poplar wood.

Keywords: melamine formaldehyde, molar ratio, impregnation, dimensional stability, mechanical resistance.

* Corresponding Author, Email: efhami@ut.ac.ir, Tel: +982632249311