

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران
دوره ۷۹، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۸

ص ۳۶۱-۳۷۴

اثر مالئیک‌انیدرید و گلیسیدیل متاکریلات بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی و فیزیکی چوب‌پلیمر استایرن

- ❖ **فرزانه حیدری؛** دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
- ❖ **مریم قربانی*؛** دانشیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
- ❖ **سید مجید ذبیح‌زاده؛** دانشیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

چکیده

در این تحقیق اثر تیمار چوب با مالئیک‌انیدرید و گلیسیدیل متاکریلات بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی و فیزیکی چوب‌پلیمر حاصل از چوب ممرز و مونومر استایرن بررسی شد. نمونه‌ها در پنج نوع تیمار شاهد، اصلاح با مالئیک‌انیدرید، اشباع با استایرن، مالئیک‌انیدرید/ استایرن و مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات براساس استاندارد ASTM- D4446-05 تهیه شدند. اشباع به‌روش خلأ- فشار به‌وسیله سیلندر آزمایشگاهی انجام گرفت. حضور استایرن در حفره‌های سلولی، واکنش‌دهی چوب تیمار شده به‌وسیله مالئیک‌انیدرید و برهمکنش سطوح اصلاحی مالئیک‌انیدرید/ استایرن و مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات با دیواره سلولی چوب به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی تأیید شد. براساس نتایج، با افزودن مالئیک‌انیدرید و مالئیک‌انیدرید/ گلیسیدیل متاکریلات، وزن و دانسیته چوب‌پلیمر به ترتیب ۷۳/۴۷ و ۷۹/۹۱ درصد و ۵/۹۵ و ۱۱/۹ درصد افزایش یافت. برهمکنش‌های قوی بین ساختار چوب و پلیمر تلفیقی مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات به بهبود سازگاری پلیمر با دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب منتهی شد. اصلاح با مالئیک‌انیدرید و اشباع با استایرن موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های چوب‌پلیمر شد، به‌طوری که پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، جذب آب و تغییرات ابعاد در سطح مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات با افزایش وزن ۴۴/۴۲ درصد، ۵۷/۷۸ و ۵۰/۱۵ درصد در مقایسه با نمونه شاهد کاهش یافت. بیشترین کارایی ضد واکنش‌دهی نیز در سطح مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات مشاهده شد.

واژگان کلیدی: استایرن، خواص فیزیکی، گلیسیدیل متاکریلات، مالئیک‌انیدرید، ویژگی‌های ریخت‌شناسی.

مقدمه

اصلاح مکان‌های آب‌دوست ساختار چوب، قدرت آب‌دوستی با کاهش سرعت جذب آب باقی می‌ماند. اگرچه سیستم‌های واکنشی مختلفی با مونومرهای گوناگون به کار گرفته شده‌اند، مشکلات جذب آب و عدم ثبات ابعاد چوب-پلیمر کاملاً برطرف نشده است و تحقیقات بیشتر در این زمینه ادامه دارد [۴-۸]؛ بنابراین اعمال اصلاح ترکیبی که بتواند در کنار حضور پلیمر در حفره، از قدرت جذب آب ساختار دیواره بکاهد، بسیار مطلوب خواهد بود [۹].

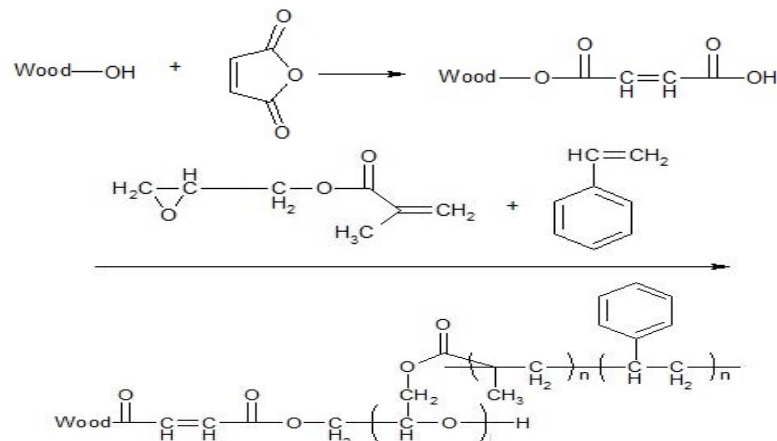
اغلب تحقیقات گذشته به بررسی اثر پلیمر حفره‌ای بر خواص فرآورده پرداخته‌اند، اما تا کنون پژوهشی درباره اثر اصلاح تلفیقی ساختار دیواره/حفره بر ویژگی‌های چوب ممرز انجام نگرفته است. در این تحقیق، به منظور رفع مشکل آب‌دوستی و اعمال اصلاح در دیواره، اثر مالئیک‌انیدرید^۴ و گلیسیدیل‌متاکریلات^۵ بر ویژگی‌های کاربردی چوب-پلیمر حاصل از مونومر استایرن و گونه پهن‌برگ ممرز، که از فراوان‌ترین گونه‌های پهن‌برگ ایران است، بررسی شد. به صورت تئوری، مالئیک‌انیدرید با یک گروه انیدرید فعال می‌تواند از طریق یک واکنش جانشینی هسته‌دوستی با گروه هیدروکسیل دیواره سلول چوب واکنش دهد و یک گروه استری متصل به دیواره‌های سلولی چوب و گروه کربوکسیل جدید ایجاد کند. در ادامه، گروه‌های هیدروکسیل ایجادشده در واکنش اصلاح با مالئیک‌انیدرید چوب می‌تواند با گروه اپوکسی^۶ ترکیب گلیسیدیل‌متاکریلات وارد واکنش شود و پیوندهای اتری جدیدی ایجاد کند. در مرحله بعد، با افزودن مونومر استایرن از محل بند دوگانه انتهایی آکریلات، عمل

با توسعه جامعه، ازدیاد مصرف چوب و کاهش حجم برداشت چوب با کیفیت، سبب شده است که محققان به جست‌وجوی یافتن راهکاری مناسب برای ارتقای کاربرد و عملکرد چوب‌های با کیفیت ضعیف روی آورند. فناوری‌های متعددی برای بهبود ویژگی‌های کیفی چوب به کار گرفته شده‌اند [۱]. در چند دهه گذشته، از جمله روش‌های به کار گرفته شده برای بهبود خواص چوب، ساخت چندسازه چوب-پلیمر از طریق اشباع چوب با مونومر یا پیش‌پلیمری با وزن مولکولی کم، توجه زیادی را جلب کرده است [۲]. چندسازه‌های چوب-پلیمر می‌توانند بسیاری از ویژگی‌های چوب از قبیل سختی سطحی، زبری، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر جذب رطوبت و هوازگی را بهبود بخشند [۳]. برخی از مونومرهای وینیلی استفاده‌شده در تولید چندسازه چوب-پلیمر، شامل استایرن، وینیل کلراید، وینیل استات، متیل‌متاکریلات و آکریلونیتریل هستند [۲].

استایرن^۱ مونومری وینیلی است که با آلکیل‌دار کردن بنزن^۲ و تبدیل آن به اتیل‌بنزن^۳ و سپس هیدروژن‌زدایی اتیل‌بنزن تولید می‌شود. این مونومر دارای گرانیروی کم، قابلیت نفوذ خوب، شفافیت و رنگ‌پذیری است و با استفاده از حرارت به پلیمر تبدیل می‌شود و به‌علت امکان تولید در داخل کشور، نسبت به دیگر مونومرهای وینیلی ارزان‌تر است. مونومر وینیلی استایرن با ماهیت غیرقطبی، اثر محسوسی بر گروه‌های هیدروکسیل چوب ندارد و فقط حفره‌های سلولی و دیگر فضاهای خالی چوب را پر می‌کند [۳]. در چنین محصولی، به دلیل عدم

4. (C₄H₂O₃)
5. (C₇H₁₀O₃)
6. (CH₂OCH)

1. (C₆H₅CH=CH₂)
2. (C₆H₆)
3. (C₆H₅CH₂CH₃)



شکل ۱. طرح کلی واکنش بین چوب، مالئیک‌انیدرید، استایرن و گلیسیدیل متاکریلات

آماده‌سازی محلول تیمار

محلول مالئیک‌انیدرید/استون با غلظت ۲۰ درصد وزنی/حجمی، با استفاده از مالئیک‌انیدرید با جرم مولکولی ۹۸/۰۶ گرم بر مول تهیه شد. مونومر وینیلی استایرن با نقطه جوش ۱۴۶-۱۴۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته ۰/۹۰۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب، حاوی بنزوئیل‌پراکساید با دانسیته ۲/۲۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب به میزان ۲ درصد وزنی مونومر، به‌عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن و گلیسیدیل متاکریلات نیز با جرم مولکولی ۱۴۲/۱۵ گرم بر مول به‌مقدار ۱:۵ نسبت به مونومر، به‌عنوان عامل جفت‌کننده استفاده شد.

فرایند تیمار

تیمار به‌ترتیب با مالئیک‌انیدرید، استایرن با غلظت ۱۰۰ درصد حاوی بنزوئیل‌پراکساید و استایرن/گلیسیدیل متاکریلات به روش خلأ-فشار به‌وسیله سیلندر آزمایشگاهی انجام گرفت. ابتدا نمونه‌ها ۳۰ دقیقه تحت خلأ ۰/۷ بار قرار گرفتند. در ادامه پس از افزودن محلول، به‌مدت یک ساعت فشار ۱۰ بار اعمال شد. نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید به‌منظور تعیین مقدار جذب توزین شده و سپس در ورقه‌های آلومینیومی پیچیده

پلیمره شدن انجام می‌گیرد. نتیجه کار تشکیل پلیمر غیرقابل آبشویی و جامد خواهد بود. شکل ۱ طرح کلی واکنش بین چوب، مالئیک‌انیدرید، استایرن و گلیسیدیل متاکریلات را نشان می‌دهد.

مواد و روش‌ها

تهیه ماده اولیه

چوب گونه ممرز (*Carpinus betulus*) از جنگل داراب‌کلا واقع در شهرستان میاندردود تهیه شد. گرده‌بینه‌ها به الوار تبدیل و به‌مدت دو ماه در هوای آزاد نگهداری شدند تا به رطوبت تعادل محیط برسند. الوارها برای تهیه نمونه‌های آزمون فیزیکی، براساس استاندارد ASTM-D4446-05 [۱۰]، به ابعاد ۲×۲×۲ سانتی‌متر مکعب تبدیل شدند. نمونه‌های آزمون با پنج تکرار، به‌صورت تصادفی به پنج سطح شاهد، اصلاح با مالئیک‌انیدرید، استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات گروه‌بندی شده و در آون تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. وزن و ابعاد خشک نمونه‌ها به‌ترتیب با ترازو با دقت ۰/۰۰۱ گرم و کولیس با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

بعد از پلیمر شدن (گرم)، W_t : وزن تر نمونه بعد از اشباع (گرم)

اندازه‌گیری خواص فیزیکی نمونه‌ها

تغییرات دانسیته، جذب آب، تغییرات ابعاد، کارایی ضد واکشیدگی (ASE) ^۲، ماندگاری پلیمر، فضای پر شده توسط پلیمر و ضریب حجیم‌کنندگی در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. ابتدا حجم و وزن خشک نمونه‌ها تعیین شد. به منظور اندازه‌گیری جذب آب و تغییرات ابعاد، وزن و حجم تر آنها طی غوطه‌وری طولانی مدت در آب تعیین شد. کارایی ضد واکشیدگی، فضای پر شده توسط پلیمر و ماندگاری [۱۱]، و ضریب حجیم‌کنندگی [۱۲] براساس روابط زیر محاسبه شد.

$$ASE = \frac{S_f - S_1}{S_f} \times 100 \quad (4)$$

ASE: کارایی ضد واکشیدگی (درصد). S_1 : واکشیدگی حجمی چوب تیمار شده (درصد). S_2 : واکشیدگی حجمی چوب تیمار نشده (درصد)

$$F_p = \frac{d_{cw} d_{od} p}{x d_{cw} d_p - d_{od} d_p} \quad (5)$$

F_p : فضای پر شده توسط پلیمر d_{cw} : دانسیته دیواره سلولی (۱/۵۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، d_{od} : دانسیته خشک چوب شاهد (گرم بر سانتی‌متر مکعب)، x : اختلاف حجم خشک نمونه قبل و بعد از اشباع (سانتی‌متر مکعب)، P : ماندگاری (گرم بر سانتی‌متر مکعب). d_p : دانسیته پلیمر (گرم بر سانتی‌متر مکعب)

$$p = \frac{x d}{d_{od}} - 1 \quad (6)$$

p : ماندگاری (گرم بر سانتی‌متر مکعب)، x : اختلاف حجم نمونه قبل و بعد از اشباع (سانتی‌متر مکعب)

شدند و برای واکنش در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت و سپس بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. نمونه‌ها برای تعیین مقدار مالئیک‌انیدرید جذب شده و افزایش وزن ناشی از اصلاح توزین شدند. نمونه‌های سطوح حاوی استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات پس از اشباع با مونومر مورد نظر، پیچیده در فویل آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و سپس بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا مونومر موجود در بخش داخلی نمونه نیز به پلیمر تبدیل شود. در پایان نمونه‌ها از آون خارج و توزین شدند. مقدار جذب و درصد افزایش وزن ناشی از اصلاح با مالئیک‌انیدرید و استایرن و نرخ تبدیل مونومر به پلیمر براساس روابط زیر به دست آمد:

$$X = \frac{M_t - M_c}{V} \times 100 \quad (1)$$

X : جذب (کیلوگرم بر متر مکعب)، M_t : وزن تر نمونه بعد از اشباع (کیلوگرم)، M_c : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (کیلوگرم)، V : حجم نمونه (متر مکعب)

$$WPG = \left(\frac{W_{wpc} - W_c}{W_c} \right) \times 100 \quad (2)$$

WPG : افزایش وزن (درصد)، W_{wpc} : وزن خشک نمونه بعد از پلیمر شدن (گرم)، W_c : وزن نمونه قبل از اشباع (گرم)

$$C = \frac{W_{wpc} - W_c}{W_t - W_c} \times 100 \quad (3)$$

C : نرخ تبدیل مونومر به پلیمر (درصد)، W_c : وزن نمونه قبل از اشباع (گرم)، W_{wpc} : وزن خشک نمونه

(شکل ۲-ب) نیز با چوب شاهد تفاوت آشکاری نداشت که نشان می‌دهد احتمالاً بخش اعظم مولکول‌های مالئیک‌انیدرید به دلیل واکنش با بسپارهای دیواره سلولی، موجب واکنش‌پذیری و حجیم‌شدن آن شدند. بنابراین، مولکول‌های مالئیک‌انیدرید در فضای خالی باقی نماندند و به دلیل عدم تمایل به تشکیل پلیمر، درون حفره رؤیت نشدند. این وضعیت به حفظ ساختار متخلخل در چوب اصلاح‌شده با مالئیک‌انیدرید انجامید [۱۲].

در سطح حاوی استایرن (شکل ۲-ج)، پلیمر به شکل جامد حفره‌های سلولی چوب را پر می‌کند. کوچک بودن منافذ دیواره‌ای ساختار چوب، عملاً نفوذ کارآمد این ترکیب به داخل دیواره را ناممکن می‌سازد [۸]. به نظر می‌رسد این مونومر بدون پیوند شیمیایی و صرفاً به صورت فیزیکی حفره‌های سلولی را پر می‌کند. همچنین خود پلیمر دارای ترک‌های واضحی است. این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که استایرن به‌عنوان مونومر وینیلی طی پلیمر شدن، با دیواره‌های سلول چوب واکنش شیمیایی نمی‌دهد که این امر به برهمکنش ضعیف بین پلیمر و در نهایت شکنندگی در خود پلیمر منتهی می‌شود [۱۰].

به نظر می‌رسد رفتار پرکنندگی استایرن/مالئیک‌انیدرید (شکل ۲-د) در مقایسه با چندسازه چوب‌پلیمر حاوی استایرن، برهمکنش خوبی با سطح بیرونی حفره‌های سلولی دارد، زیرا مخلوط مونومر به صورت یکنواخت‌تر پلیمر شده است [۱۰]. این موضوع قابل انتظار بود، زیرا مالئیک‌انیدرید به صورت یک بنیان آگریز با بسپارهای دیواره‌های سلولی واکنش می‌دهد و جایگزین گروه‌های هیدروکسیل بسپارها می‌شود. با افزودن گلیسیدیل متاکریلات (شکل ۲-ه)، پلیمر نه تنها حفره‌های

d: دانسیته خشک چوب- پلیمر (گرم بر سانتی متر مکعب)، d_{od} : دانسیته خشک چوب شاهد (گرم بر سانتی متر مکعب)

$$B = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad (7)$$

B: ضریب حجیم‌کنندگی (درصد)، a_1 : حجم خشک بعد از اصلاح (سانتی متر مکعب)، a_0 : حجم خشک اولیه (سانتی متر مکعب)

ریزننگار میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)
بررسی ریخت‌شناسی ساختار چوب با استفاده از دستگاه FE-SEM ساخت شرکت TSCAN جمهوری چک و مدل MIRA3 آزمایشگاه دانشگاه کردستان انجام گرفت.

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

برای ارزیابی ساختار شیمیایی به وسیله طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، قرص‌های کوچکی از آرد خشک و برمیدپتاسیم تهیه و با دستگاه اسپکتروسکوپی بررسی گردید.

برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چنددامنه‌ای دانکن (DMRT) انجام گرفت.

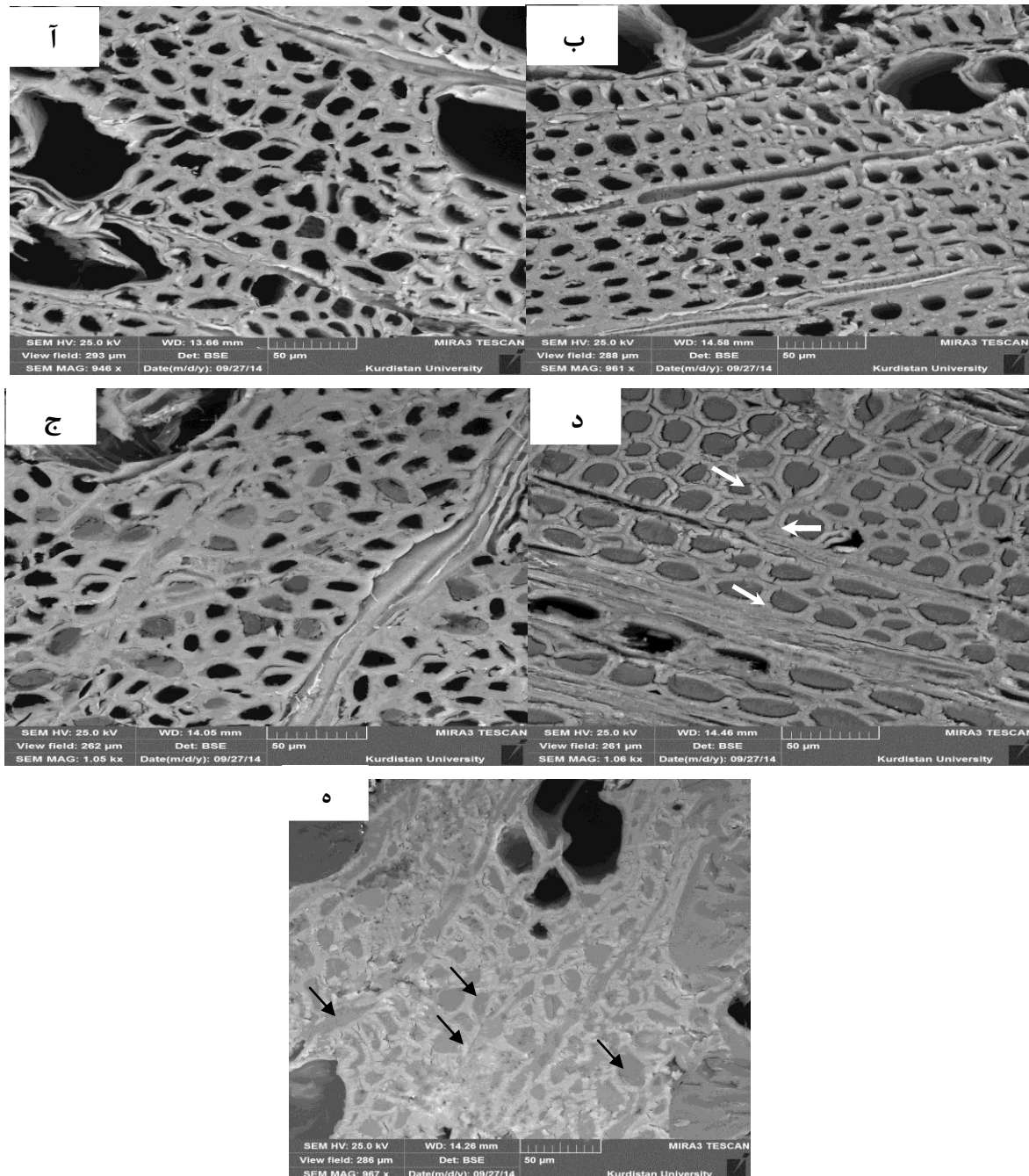
نتایج و بحث

ریخت‌شناسی ساختار چوب

شکل ۲ ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ نمونه‌های شاهد و تیمار شده را نشان می‌دهد. شکل ۲-آ حضور حفره‌ها و منافذ در ساختار چوب شاهد را نشان می‌دهد [۱۳]. ساختار سلولی چوب حاوی مالئیک‌انیدرید

در یک کمپلکس خوب چوب و پلیمر در چوب تیمار شده با مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات ایجاد شود که به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر به دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب می‌انجامد [۱۳].

سلولی را پر کرد، بلکه بدون فاصله مشهودی به دیواره سلولی متصل شد [۶، ۱۵]. براساس مشاهدات، بین پلیمر و دیواره‌های سلول چوب، برهمکنش فیزیکی، شیمیایی یا ترکیبی وجود دارد. برهمکنش‌های قوی ممکن است



شکل ۲. ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روشی سطوح مختلف: سطح شاهد (الف)، سطح اصلاح شده با مالئیک‌انیدرید (ب)، سطح اشباع شده با استایرن (ج)، سطح اشباع شده با مالئیک‌انیدرید/ استایرن (د)، سطح اشباع شده با مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات (ه).

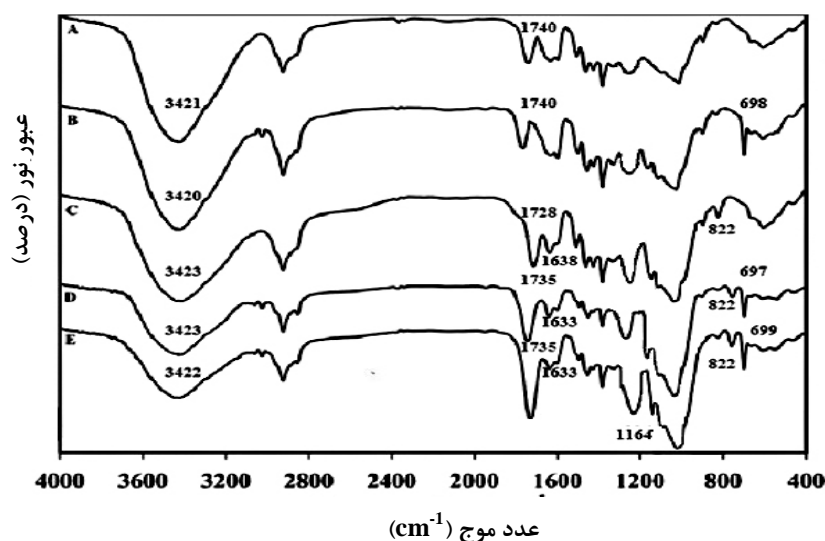
طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

شکل ۳ طیف‌سنجی فروسرخ نمونه‌های شاهد (A) و تیمارشده با استایرن (B)، مالئیک‌انیدرید (C)، مالئیک‌انیدرید/استایرن (D) و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات (E) را نشان می‌دهد. پیک نمایان‌شده در عدد موجی 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل ساختار چوب است که شدت آن در نمونه‌های تیمارشده با مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات (E)، به‌علت کاهش گروه‌های هیدروکسیل چوب در نتیجه واکنش با مالئیک‌انیدرید/گلیسیدیل متاکریلات، کمتر است. پیک در ناحیه 1735 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل استری است. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که واکنش مالئیک‌انیدرید به‌دلیل گروه‌های کربونیل پیوندیافته با دیواره‌های سلول چوب، و گلیسیدیل متاکریلات نیز متعاقباً از طریق باز شدن گروه اپوکسی ساختار و واکنش با دیواره‌های سلول چوب، بیشترین شدت پیک را در سطح مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات موجب شد

[۱۶-۱۸]. پیک ناحیه 1638 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه (C=C) در ساختار چوب است که در سطوح حاوی مالئیک‌انیدرید افزایش یافت [۱۶]. افزایش مختصر شدت پیک در ناحیه 1164 cm^{-1} برای ارتعاش کششی اتری (C-O) و واکنش گروه‌های هیدروکسیل چوب با مالئیک‌انیدرید و گلیسیدیل متاکریلات را تأیید می‌کند [۱۸]. بند دوگانه (C=C) مربوط به مالئیک‌انیدرید در ناحیه 822 cm^{-1} مشاهده شده است که نشان‌دهنده واکنش مالئیک‌انیدرید با گروه هیدروکسیل چوب است. ناحیه 699 cm^{-1} پیک مربوط به (C-H) خمشی خارج صفحه‌ای حلقه آروماتیک است که در همه سطوح حاوی استایرن مشاهده می‌شود [۱۸].

تغییرات دانسیته و پلیمر جذب‌شده

شکل ۴ میانگین دانسیته خشک و افزایش وزن سطوح تیمار با مالئیک‌انیدرید، استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات را نشان می‌دهد. دانسیته نمونه‌های تیمارشده نسبت به نمونه شاهد روند صعودی دارد. دانسیته چوب از 0.7 گرم بر



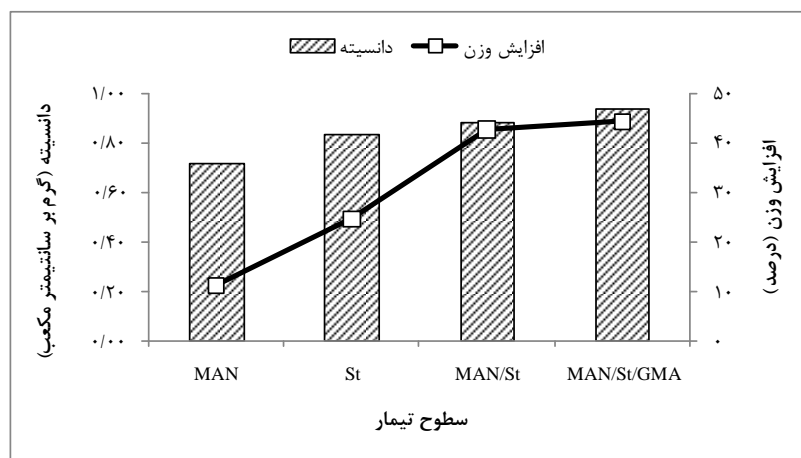
شکل ۳. طیف فروسرخ تبدیل فوریه سطوح مختلف: سطح شاهد (A)، سطح اصلاح‌شده با مالئیک‌انیدرید (B)، سطح اشباع‌شده با استایرن (C)، سطح اشباع‌شده با مالئیک‌انیدرید/استایرن (D)، سطح اشباع‌شده با مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات (E).

تبدیل مونومر به پلیمر در سطوح مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات نسبت به چوب پلیمر به ترتیب ۵۰/۳۲ و ۷۵/۲۳ درصد افزایش یافت که نشان‌دهنده پلیمر شدن کارآمد مونومر به صورت ماده جامد داخل چوب است و با نتایج تحقیقات گذشته مطابقت دارد [۱۳، ۱۵]. فضای پر شده در نمونه‌های تیمار شده با استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات به ترتیب ۰/۶۱، ۰/۷۶ و ۰/۷۹ درصد به دست آمد. براساس نتایج، در حضور مالئیک‌انیدرید، نرخ تبدیل مونومر به پلیمر و متعاقب آن، فضای پر شده در چوب افزایش یافت که حضور گلیسیدیل متاکریلات این اثر را شدت بخشید.

ضریب حجم‌کنندگی برای نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات به ترتیب ۶/۳۹، ۸/۶۷ و ۸/۹۶۵ درصد اندازه‌گیری شد که بین سطوح اصلاح شده مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات، اختلاف معنی‌داری وجود نداشت.

سانتی‌متر مکعب در سطح شاهد به ترتیب در نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید، استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات به ۰/۷۲، ۰/۸۴، ۰/۸۹ و ۰/۹۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب افزایش یافت. افزایش وزن در نمونه‌های تیمار شده با استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات به ترتیب ۲۴/۶۹، ۴۲/۸۳ و ۴۴/۴۲ درصد به دست آمد. در نمونه‌های حاوی استایرن، دانسیته تا حد زیادی افزایش یافت. مونومر استایرن یک مونومر غیرقطبی است که با پلیمر شدن درون خلل و فرج چوب، مقدار ماده جامد در واحد حجم و دانسیته را افزایش می‌دهد. دانسیته چوب با ساختار متخلخل دیواره‌های سلولی رابطه عکس دارد و افزایش دانسیته چوب طی فرایند اصلاح به کاهش نقطه اشباع الیاف [۱۱]، اندازه حفره‌های سلولی و نفوذپذیری منتهی خواهد شد.

جدول ۱ میزان جذب، ماندگاری پلیمر، نرخ تبدیل مونومر به پلیمر، فضای پر شده توسط پلیمر و ضریب حجم‌کنندگی در سطوح مختلف تیمار را نشان می‌دهد. با افزودن مالئیک‌انیدرید و گلیسیدیل متاکریلات، نرخ



شکل ۴. اثر سطوح مختلف تیمار بر تغییرات دانسیته و افزایش وزن

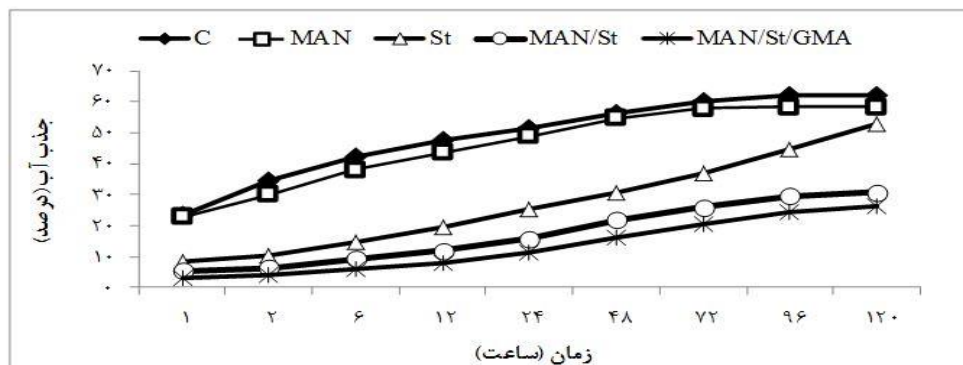
جدول ۱. مقدار جذب، ماندگاری پلیمر، نرخ تبدیل مونومر به پلیمر، فضای پر شده توسط پلیمر و ضریب حجیم‌کنندگی در سطوح مختلف تیمار

سطوح تیمار				صفات اندازه‌گیری شده
MAN/St/GMA	MAN/St	St	MAN	
۳۵۵	۳۸۰	۳۶۰	۵۱۰	جذب (Kg/m^3)
۲۲۲/۲۳	۱۹۴/۱۳	۱۷۰	-	ماندگاری پلیمر (Kg/m^3)
۸۴/۵۷	۷۲/۵۶	۴۸/۲۶	-	نرخ تبدیل مونومر به پلیمر (%)
۰/۷۹	۰/۷۶	۰/۶۱	-	فضای پر شده توسط پلیمر
۸/۹۶۵	۸/۶۷	-	۶/۳۹	ضریب حجیم‌کنندگی (%)

جذب آب

شکل ۵ جذب آب نمونه‌های تیمار شده و شاهد را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده با مالئیک‌انیدرید در زمان‌های غوطه‌وری ۱ و ۴۸ ساعت اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ولیکن جذب آب در سطوح مالئیک‌انیدرید، استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری به ترتیب با ۶/۰۷، ۱۴/۸۳، ۵۰/۴۹ و ۵۷/۷۸ درصد کاهش در مقایسه با نمونه شاهد، تفاوت معنی‌داری نشان داد. چوب شاهد جذب آب بالاتری در مقایسه با چندسازه چوب‌پلیمر نشان داد. این امر به علت گروه‌های هیدروکسیل آب‌دوست متعدد اجزاء تشکیل دهنده دیواره سلول چوب است که با تشکیل پیوند هیدروژنی، آب را به سطح خود

جذب می‌کنند [۱۳]. همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد چندسازه چوب‌پلیمر جذب آب را در مقایسه با شاهد کاهش می‌دهد که حداقل جذب آب به ترتیب در سطح مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات، متعاقباً مالئیک‌انیدرید/استایرن، استایرن و مالئیک‌انیدرید مشاهده شد. مالئیک‌انیدرید از طریق گروه‌های هیدروکسیل چوب واکنش داد، ولی به علت باز ماندن حفره‌ها، جذب آب کاهش اندکی نشان داد. افزایش درجه پلیمر شدن در سطح مالئیک‌انیدرید/استایرن و کاهش فضاهای خالی درون چوب، جذب آب کمتر را در پی دارد. با افزودن گلیسیدیل متاکریلات، کاهش مکان‌های آب‌دوست هیدروکسیل تشدید شد و بنابراین مقاومت در برابر نفوذ آب به داخل دیواره‌های سلولی بهبود زیادی یافت [۶، ۱۹].



شکل ۵. میانگین جذب آب نمونه‌های تیمار شده طی آزمون غوطه‌وری

تغییرات ابعاد

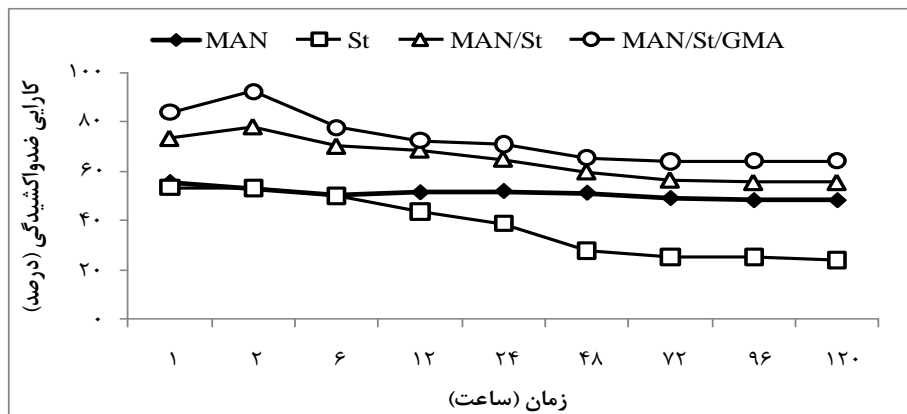
میانگین واکنش‌دهی حجمی پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری در نمونه‌های شاهد، ۱۹/۲۰ درصد و در سطوح مالئیک‌انیدرید، استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات به ترتیب با ۶۶/۲۱، ۲۴/۱۱، ۵۵/۵۷ و ۶۴/۲۱ درصد کاهش نسبت به شاهد، ۱۰/۲۸، ۱۴/۵۷، ۸/۵۳ و ۶/۸۷ درصد تعیین شد (شکل ۶).

شکل ۷ کارایی ضد واکنش‌دهی تیمار در نمونه‌های چوب پلیمر را نشان می‌دهد. بیشترین میانگین کارایی

ضد واکنش‌دهی در سطح مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات و در زمان ۱ ساعت، ۹۲/۲۴ درصد به دست آمد و کمترین کارایی در تیمار با استایرن در زمان ۱۲۰ ساعت، ۲۴/۰۸ درصد گزارش شد. براساس نتایج مقایسه میانگین‌ها، بین سطوح تیمار استایرن و مالئیک‌انیدرید تا زمان ۶ ساعت تفاوتی مشاهده نشد، ولی بعد از ۱۲ ساعت اختلاف معنی‌داری دیده شد. بین سطوح تیمار استایرن، مالئیک‌انیدرید/استایرن و مالئیک‌انیدرید/استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف معنی‌دار وجود داشت.



شکل ۶. اثر سطوح مختلف تیمار بر واکنش‌دهی طی غوطه‌وری طولانی مدت در آب



شکل ۷. میانگین کارایی ضد واکنش‌دهی نمونه‌های تیمار شده طی آزمون غوطه‌وری

ابعاد چندسازه چوب‌پلیمر می‌شود. همچنین این ترکیب مونومری قادر است از طریق پیوند دوگانه انتهایی با مونومر وینیلی استایرن واکنش دهد که به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر به دیواره سلولی، بهبود پرکنندگی، کاهش تخلخل و نفوذپذیری چوب و افزایش کارایی ضد واکشیدگی می‌انجامد [۳، ۱۸، ۱۹].

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی ریخت‌شناسی نشان داد که اصلاح مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات با پر کردن حفره‌ها، موجب توزیع یکنواخت مخلوط پلیمر در بخش عرضی چوب می‌شود. افزودن مالئیک‌انیدرید و گلیسیدیل متاکریلات سبب بهبود سازگاری پلیمر با دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب می‌شود. مونومر غیرقطبی استایرن بدون پیوند شیمیایی و تنها به صورت فیزیکی حفره‌های سلولی را پر می‌کند. بخش اعظم مولکول‌های مالئیک‌انیدرید با واکنش با ترکیب دیواره سلولی، موجب واکشیدگی و حجیم‌کنندگی آن شدند. رفتار پرکنندگی استایرن/ مالئیک‌انیدرید، از طریق برهمکنش مطلوب با سطح بیرونی حفره‌های سلولی، سطحی یکنواخت‌تر را تشکیل می‌دهد. با افزودن گلیسیدیل متاکریلات، پلیمر حفره‌های سلولی را پر می‌کند و بدون فاصله مشهودی به دیواره سلولی نیز متصل می‌شود. برهمکنش‌های قوی در کمپلکس چوب و پلیمر تلفیقی مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات به بهبود سازگاری پلیمر با دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب منتهی می‌شود. اعمال اصلاح با افزایش دانسیته، موجب بهبود آب‌گریزی و ثبات ابعاد نمونه‌های چوب‌پلیمر شد، به طوری که پس از طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، جذب آب و تغییرات

استایرن به‌عنوان مونومر وینیلی غیرقطبی، اثر نامحسوسی بر گروه‌های هیدروکسیل چوب دارد و فقط آوندها و دیگر فضاهای خالی (حفره‌های سلولی) چوب را پر می‌کند [۳]. اگرچه پلیمر در داخل دیواره وجود ندارد و از این نظر دیواره سلولی همچنان ظرفیت جذب آب زیادی دارد، استایرن بعد از پلیمر شدن به عنوان یک مانع فیزیکی در چوب با جلوگیری از جذب آب، جریان رطوبت را کند می‌کند [۱۸] و در نهایت پس از مدتی، میزان واکشیدگی چوب‌پلیمرها به اندازه چوب‌های شاهد می‌شود [۳]. نم‌پذیری چوب‌پلیمرها با افزودن یک واکشگر که با گروه‌های آزاد هیدروکسیلی واکنش دهد، کاهش می‌یابد [۴]. مالئیک‌انیدرید با یک پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) و دو گروه کربوکسیلات (-COO-)، دارای فعالیت زیادی است که واکنش‌پذیری مالئیک‌انیدرید را هم با چوب و هم با پلیمر بسیار افزایش می‌دهد. مالئیک‌انیدرید با ایجاد تورم در دیواره سلولی چوب و برقراری پیوند شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیلی، موجب کاهش نم‌پذیری چوب می‌شود [۱۲]. به‌طور کلی، این ترکیب با قابلیت نفوذ داخل دیواره و ایجاد پیش‌واکشیدگی، افزایش حجم کمتری در آب نشان می‌دهد. حضور پلیمر استایرن در حفره‌های ساختار چوب نیز این اثر را در سطوح اصلاح مالئیک‌انیدرید/ استایرن و مالئیک‌انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات تشدید کرده است. از سوی دیگر در مونومر دواملی گلیسیدیل متاکریلات با وزن مولکولی کم، پیوند دوگانه و گروه اپوکسی وجود دارد. این مونومر از گروه انتهایی اپوکسی با گروه‌های هیدروکسیل چوب واکنش می‌دهد. توانایی برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیلی چوب، موجب افزایش ثبات

می‌یابد. بیشترین کارایی ضد واکشیدگی نیز در سطح مالئیک انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات (۹۲/۲۴ درصد) مشاهده شد.

ابعاد سطح اصلاح مالئیک انیدرید/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات با افزایش وزن ۴۴/۴۲ درصد، ۵۷/۷۸ و ۵۰/۱۵ درصد در مقایسه با نمونه شاهد کاهش

References

- [1]. Dong, X., Li, Y., Fu, Y., Gao, J., and Liu, Y. (2012). Characterization and durability of wood-polymer Composites prepared by in- situ polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Scientific Research and Essays*, 7(24): 2143- 2149.
- [2]. Li, Y., Dong, X., Lu, Z., Jia, W., and Liu, Y. (2012). Effect of polymer in situ synthesized from methyl methacrylate and styrene on the morphology, thermal behavior, and durability of wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(1):13- 20.
- [3]. Omidvar, A. (2009). Wood polymer composite. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources press, Gorgan.
- [4]. Zhang, Y.L., Wan, H., and Zhang, S.Y. (2005). Characterization of sugar maple wood polymer composites: monomer retention and polymer retention. *Holzforschung*, 59(3): 322-329.
- [5]. Zhang, Y.L., Zhang, S.Y., Yang, D.Q., and Wan, H. (2006). Dimensional Stability of wood polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(6): 5085- 5094.
- [6]. Rashmi, R.D., Ilias, A., and Maji, T.K. (2003). Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker: effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource Technology*, 88: 185- 188.
- [7]. Soulounganga, P., Loubinoux, B., Wozniak, E., Lemor, A., and Ge´rardin, P. (2004). Improvement of wood properties by impregnation with polyglycerol methacrylate. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62(4): 281- 285.
- [8]. Elvy, S.B., Dennis, G.R., and Ng, L.T. (1995). Effect of coupling agent on the physical properties of wood polymer composites. *Journal Materials Processing technology*, 48(1- 4): 365- 372.
- [9]. 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.
- [10]. Standard Test Method for Anti-Swelling Effectiveness of Water-Repellent Formulations and Differential Swelling of Untreated Wood When Exposed to Liquid Water, American Society for Testing and Materials, ASTM Standard, D4446-05, 2005.
- [11]. Schnieder, M.H. Brebner, K.I., and Hartley, I.D. (1989). Swelling of a cell- lumen filled and wall bulked wood- polymer composite in water. *Wood and Fiber Science*, 23(2): 165-172.
- [12]. Iwamoto, Y., and Itoh, T. (2005). Vapor phase reaction of wood maleic anhydride (I): Dimensional Stability and durability of treated wood. *Journal Wood Science*, 51: 595-600.
- [13]. 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.
- [14]. Stolf, D.O., and Rocco 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.
- [15]. Devi, R.R., and Maji, T.K. (2007). Effect of Glycidyl Methacrylate on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites. *Polymer Composites*, 28: 1-5.
- [16]. Li, Y., Liu, Y., Xiang, X.M., and Xiang, F.H. (2010). Improvement of durability of wood by maleic anhydride. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 41: 67-70.

- [17]. Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y., and Liu, Y. (2013). Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84: 401-406.
- [18]. Devi, R.R., and Maji, T.K. (2002). Studies of properties of rubber wood with impregnation of polymer. *Bulletin of Materials Science*, 25(6): 527- 531.
- [19]. Mattos, B., Serrano, L., Gatto, D., Magalhaes, W.L.E., and Labidi, J. (2014). Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. *Thermochimica Acta*, 596: 70- 78.