

نقش عصاره برگ زیتون و نانوذرات در ساختار پوشش پلی‌اکریلات بر ویژگی‌های سطحی چوب تیمار گرمایی شده در طی هوازدهی طبیعی

زهرا نوروزی^۱، بهبود محبی^{۲*}، مرتضی ابراهیمی^۳، مارکو پتریچ^۴

۱. دانشجوی دکتری فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲. دانشیار گروه علوم چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۳. دانشیار گروه رنگ و پوشش، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

۴. استاد گروه صنایع چوب و تکنولوژی، دانشکده بیوتکنولوژی، دانشگاه لیوبلیانا، لیوبلیانا، اسلونی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۲

چکیده

پوشش‌های شفاف مانند پلی‌اکریلات در محیط بیرون به‌طور معمول عمر کوتاهی دارند، زیرا پرتوهای خورشید از آنها عبور می‌کنند و موجب تخریب سطح چوب می‌شوند. این پدیده را می‌توان با استفاده از جاذب‌های نور فرابنفش مناسب در ساختار پوشش کاهش داد. به همین منظور، در این پژوهش تأثیر عصاره برگ زیتون در ترکیب با نانوذرات TiO_2 و ZnO بر ویژگی‌های سطحی چوب تیمار گرمایی پوشش داده شده با پلی‌اکریلات طی هوازدهی طبیعی بررسی شد. در نهایت بر روی هر نمونه، شاخص‌های ارزیابی مانند تغییر رنگ، زاویه تماس، زبری سطح و رشد میکروارگانیسم‌ها توسط میکروسکوپ Dino lite اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که تغییرات رنگ در چوب تیمار گرمایی پوشش دهی شده در مقایسه با چوب پوشش دهی نشده اندک بود. همچنین زبری سطح طی هوازدهی در همه نمونه‌ها افزایش یافت. بیشترین زبری سطح در نمونه‌های پوشش دهی نشده مشاهده شد. اندازه‌گیری زاویه تماس بیان‌کننده ویژگی آب‌گریزی چوب تیمار گرمایی پوشش داده شده با پلی‌اکریلات به‌تنهایی یا ترکیب شده با افزودنی‌ها در طی شش ماه هوازدهی طبیعی بود. با توجه به نتایج تغییر رنگ و بررسی میکروسکوپی می‌توان بیان کرد که عصاره برگ زیتون به دلیل ویژگی آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی آن در ترکیب با نانوذرات اکسید روی کمترین تغییر رنگ و رشد میکروارگانیسم را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌اکریلات، چوب تیمار گرمایی، عصاره برگ زیتون، نانودی‌اکسید تیتانیوم، نانو اکسید روی، هوازدهی طبیعی.

مقدمه

نما و زیبایی چوب بسیار مهم است ایرادی اساسی به حساب می‌آید. در بین همه این عوامل، رطوبت و انرژی فوتون‌های نور خورشید بیشترین اثر تخریبی را دارند. رطوبت به صورت مولکول‌های آب و بر اثر ویژگی موینگی در سطح چوب و به دنبال آن در دیواره سلولی جذب شده و در نهایت چوب واکنشیده می‌شود (تخریب فیزیکی). تخریب فتوشیمیایی چوب ناشی از تابش نور خورشید (به‌ویژه امواج فرابنفش) بر سطح بدون پوشش آن است. در

هنگامی که چوب در معرض پرتوهای خورشید (به‌ویژه امواج فرابنفش)، رطوبت (باران، شبنم، برف)، تغییرات دما و آلودگی هوا قرار می‌گیرد، تغییرات پیچیده فیزیکی و شیمیایی در آن ایجاد می‌شود که تغییر رنگ چوب و هوازدهی را در پی دارد. این تغییر رنگ در کاربردهایی که

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۱۴۴۵۵۳۱۰۳

Email: Mohebbby@modares.ac.ir

ابتدا چوب بدون پوشش در اثر هوازدهی به رنگ زرد یا قهوه‌ای در می‌آید و احتمالاً به رنگ خاکستری تبدیل می‌شود. این تغییر رنگ مربوط به تجزیه لیگنین سلول‌های سطحی چوب است. ۹۵-۸۰ درصد نور فرابنفشی که جذب چوب می‌شود متعلق به لیگنین است [۱]. بنابراین، می‌توان سرعت هوازدهی چوب را قبل از کاربرد آن در محیط بیرون با پوشش‌های مات (پشت پوش) کنترل کرد؛ اما این پوشش‌ها سبب مخفی شدن رنگ و ساختار طبیعی چوب می‌شوند. بنابراین مصرف‌کنندگان، چوب پوشش‌دهی شده با پوشش‌های شفاف و نیمه‌شفاف را ترجیح می‌دهند [۲]. مشکل اصلی استفاده از پوشش‌های شفاف، مقاوم نبودن آن در برابر تابش‌های فرابنفش است. زیرا نور خورشید از آن عبور می‌کند و سبب تغییر رنگ چوب زیرین پوشش می‌شود [۳]. برای بهبود عملکرد پوشش‌های شفاف در محیط‌های بیرون می‌توان از روش‌های زیر استفاده کرد [۴]:

- اصلاح پوشش که شامل تغییر در ضخامت پوشش، ترکیب پوشش و نوع رزین است. به همین منظور، Schuh و Theurer [۵] بیان کردند که پوشش‌های شفاف نازک ممکن است به علت نفوذ ریس‌های قارچ دچار تخریب شوند، ولی پوشش‌های ضخیم مانع این عمل می‌شوند؛ ۲. استفاده از افزودنی‌های آلی و معدنی به‌عنوان جاذب‌های فرابنفش. در همین زمینه Aloui و همکاران [۶] در بررسی‌های خود به وجود ترک در پوشش اکریلیک به‌همراه جاذب معدنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نبود آن در پوشش اکریلیک با جاذب آلی دوهیدروکسی فنیل بنزوتریازول اشاره کردند؛ ۳. اصلاح چوب، با استفاده از روش‌های مختلف اصلاح مانند اصلاح گرمایی؛ می‌توان با اصلاح ساختار فیزیکی و شیمیایی چوب به اهدافی مانند ثبات زیاد ابعاد چوب در برابر تغییرات رطوبت و افزایش دوام در برابر میکروارگانیسم‌ها دست یافت [۷]. بر اثر اصلاح گرمایی چوب، نقش رطوبت در سازوکار شیمیایی هوازدهی و تغییر رنگ کاهش می‌یابد. اما همان‌گونه که

گفته شد، عوامل دیگری نیز در پدیده هوازدهی نقش دارند. با توجه به ساختار لیگنینی تر چوب‌های تیمار شده به روش گرمایی [۸]، پتانسیل تغییر رنگ در این چوب‌ها بر اثر تابش‌های فرابنفش خورشید همچنان وجود دارد و این تغییر رنگ مشکل مهمی در صنعت چوب تیمار گرمایی و کاهش تقاضای مصرف‌کننده ایجاد کرده است. بنابراین، با توجه به گرایش مردم در سال‌های اخیر به چوب‌های تیمار گرمایی به‌دلیل رنگ قهوه‌ای تیره آنها و از طرفی تغییر رنگ این چوب‌ها در محیط بیرون به دلیل حساسیتشان در برابر تابش‌های خورشید به‌ویژه امواج فرابنفش، در پژوهش کنونی سعی شد برای جلوگیری از تغییر رنگ چوب تیمار گرمایی شده، از پوشش پلی‌اکریلات پایه آب به‌عنوان ماده زمینه‌ای (ماتریس) به‌دلیل قیمت کمتر نسبت به دیگر پوشش‌ها، کشسانی زیاد و ثبات شیمیایی خوب، همراه با افزودنی‌های دارای آنتی‌اکسیدان طبیعی نظیر عصاره برگ زیتون و جاذب‌های معدنی (نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، نانوذرات اکسید روی) استفاده شود. تا کنون بررسی علمی مستندی برای استفاده گسترده از آنتی‌اکسیدان طبیعی عصاره برگ زیتون گزارش نشده است. پیش بینی می‌شود که این آنتی‌اکسیدان می‌تواند فرایند اکسید شدن پوشش و چوب زیرین آن در برابر امواج فرابنفش خورشید را به تأخیر بیندازد و در ترکیب با جاذب‌های معدنی نظیر نانوذرات اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم که براساس گزارش‌ها جاذب خوبی در محدوده فرابنفش دارند [۹]، اما دارای خاصیت فتوکالیستی هستند، از تغییر رنگ پوشش و چوب تیمار گرمایی شده در برابر امواج فرابنفش خورشید جلوگیری کنند.

مواد و روش‌ها

مواد

چوب تیمار گرمایی: گونه چوبی نوئل (*Picea sp.*) پس از خشک کردن و رسیدن رطوبت آن به حدود ۱۲ درصد،

پلی‌اکریلات حل شدند. سپس ترکیب پوشش براساس جدول ۱ تهیه و روی چوب اعمال شد.

جدول ۱. ترکیب پوشش به‌همراه افزودنی‌ها

شماره پوشش	پوشش همراه با افزودنی‌ها
۱	پلی‌اکریلات
۲	پلی‌اکریلات- عصاره برگ زیتون
۳	پلی‌اکریلات- عصاره برگ زیتون- نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم
۴	پلی‌اکریلات- عصاره برگ زیتون- نانوذرات اکسید روی
۵	پلی‌اکریلات- نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم
۶	پلی‌اکریلات- نانوذرات اکسید روی

پوشش‌دهی نمونه‌های چوب تیمار گرمایی

پس از برش چوب تیمار گرمایی با ابعاد $150 \times 100 \times 20$ میلی‌متر، مقدار 200 g/m^2 از پوشش پلی‌اکریلات همراه با افزودنی‌ها بر سطح هر نمونه منتقل شد و در دو لایه با فاصله ۲۴ ساعت از یکدیگر با استفاده از قلم‌مو به‌صورت یکنواخت بر سطح هر نمونه پخش شد.

هوازدگی طبیعی چوب تیمار گرمایی بدون پوشش و

پوشش‌دهی شده

پس از پوشش‌دهی همگی نمونه‌ها همراه با نمونه‌های بدون پوشش برای سنجش دوام پوشش به‌تنهایی و همراه با افزودنی‌های مختلف در برابر هوازدگی طبیعی، براساس استاندارد ASTM GV-97 [۱۲] بر روی سطوح شیبدار با زاویه ۴۵ درجه رو به جهت جنوب شرقی، مطابق شکل ۱ نصب شدند و به‌مدت ۶ ماه از تاریخ $1397/3/5$ تا $1397/9/3$ تحت شرایط آب‌وهوایی قرار گرفتند. برای هر نمونه سه تکرار در نظر گرفته شد. در هر دوره فاکتورهای محیطی مؤثر بر فرایند هوازدگی برای مدت ۶ ماه از ایستگاه سینوپتیک نوشهر به‌عنوان نزدیک‌ترین ایستگاه هواشناسی به محل آزمایش تهیه و در جدول ۲ ارائه شد.

به‌مدت ۲ ساعت تحت تیمار گرمایی در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد قرار گرفت [۱۰]. تیمار در شرکت گرمین چوب سازان دانش وابسته به مرکز رشد دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفت. سطح نمونه‌ها رنده و گندگی شده و سپس با سنباده شماره ۱۲۰ پرداخت کامل شد تا یکنواختی یکسان به‌دست آید. در نهایت نمونه‌های چوب با ابعاد $150 \times 100 \times 20$ میلی‌متر برای هوازدگی طبیعی برش داده شدند.

پوشش پلی‌اکریلات محلول در آب با کد ۱۳۵ خریداری شده از کارخانه آبنیل شیمی اصفهان، ساختاری شامل چهار مونومر دارد که عبارت‌اند از متیل متاکریلات، اتیل هگزیل اکریلات، اکریل آمید و متا اکریل آمید؛ جاذب‌های معدنی، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (با اندازه ۳۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۹ درصد، ساخت شرکت مرک)؛ نانوذرات اکسید روی (با خلوص ۹۹ درصد و اندازه ۳۰-۱۰ نانومتر ساخت شرکت آلمان)، آنتی‌اکسیدان طبیعی: عصاره ۷۰ درصد هیدروالکلی برگ زیتون ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{13}$) ساخت شرکت گل‌دارو آدونس ایران. براساس اطلاعات داده‌شده از این شرکت، آنالیز ترکیبات عصاره برگ زیتون با روش HPLC انجام گرفت و مواد تشکیل‌دهنده آن عمدتاً اولئوروپین با نسبت تقریبی ۶۰ درصد و هیدروکسی تیروزول با مقدار تقریبی ۳۰ درصد است.

روش کار

آماده‌سازی پوشش

برای اختلاط اولیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی با نسبت وزنی ۱ درصد در پوشش پلی‌اکریلات پایه آب (درصد وزنی جامد پوشش ۶۵ درصد است) از همزن به‌مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. سپس به‌منظور پراکنش مناسب نانوذرات در این پوشش از حمام آب اولتراسونیک به‌مدت ۲۰ دقیقه استفاده شد [۱۱]. همچنین عصاره برگ زیتون با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ درصد در پوشش

جدول ۲. فاکتورهای محیطی مؤثر بر هوازدگی چوب تیمار گرمایی بدون پوشش و پوشش‌دار شده

ماه	میانگین درجه حرارت ماهانه (°C)			میانگین رطوبت نسبی (%)			بارندگی (mm)		ساعات آفتابی (h)
	حداقل	متوسط	حداکثر	حداقل	متوسط	حداکثر	مجموع	مجموع	
خرداد	۱۹/۵	۲۶/۳	۲۲/۵	۶۴	۷۷	۸۹	۳۲/۲	۱۰/۴	۱۸۲/۳
تیر	۲۴/۳	۳۱/۶	۲۷/۹	۶۳	۷۵	۸۷	۳۳/۷	۲۶/۱	۱۶۷/۷
مرداد	۲۴/۳	۳۰/۵	۲۷/۴	۶۷	۷۸	۹۰	۷۵/۶	۲۳/۳	۱۴۲/۵
شهریور	۲۱/۸	۲۸/۶	۲۵/۲	۶۵	۷۷	۸۹	۲۵/۸	۱۷	۱۷۲/۲
مهر	۱۷/۲	۲۴/۳	۲۰/۷	۶۵	۷۹	۹۳	۳۹۰/۸	۲۰۰/۸	۱۴۴
آبان	۱۲/۶	۱۹/۵	۱۶/۱	۶۶	۸۰	۹۳	۱۸۲/۵	۴۵/۵	۱۰۷/۳
آذر	۱۰	۱۶/۱	۱۳/۱	۷۱	۸۳	۹۵	۱۳۱/۳	۳۸	۷۸/۹



شکل ۱. نحوه قرار گرفتن نمونه‌ها در محیط بیرون آزمون‌ها

اندازه‌گیری تغییر رنگ

برای اندازه‌گیری تغییر رنگ نمونه‌ها در طی هوازدگی از دستگاه اسپکتروفوتومتر استفاده شد. داده‌های این دستگاه براساس استاندارد ASTM D2244 [۱۳] و در غالب سیستم $L^* a^* b^*$ CIE ارائه می‌شود. این سیستم یک فضای رنگی سه‌بعدی است که در آن فاکتور L^* روشنی نمونه‌ها را نشان می‌دهد و از ۰-۱۰۰ متغیر است. حداکثر روشنی در آن ۱۰۰ است که نشان‌دهنده رنگ سفید است و حداقل روشنی صفر است که بیانگر تیرگی نمونه‌هاست. فاکتورهای بعدی a^* و b^* هستند که هر کدام به ترتیب در امتداد محور Xها از قرمزی (+a) تا سبزی (-a) و در امتداد محور Yها از زردی (+b) تا آبی (-b) را نشان می‌دهند. برای مقایسه اختلاف رنگ نمونه‌ها از فاکتور ΔE استفاده می‌شود. این فاکتور براساس رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

$$\Delta E^* = (\Delta L^{2*} + \Delta a^{2*} + \Delta b^{2*})^{1/2} \quad (1)$$

اندازه‌گیری زبری سطح

برای آگاهی از میزان پایداری پوشش به‌همراه افزودنی‌ها در برابر پرتوهای خورشید در طی دوره هوازدگی و تعیین این تغییرات، از دستگاه سنجش زبری سطح HUATEC مدل SRT-۶۲۰۰ استفاده شد. این دستگاه دو فاکتور Ra و Rz را اندازه‌گیری می‌کند. Ra میانگین همه بلندی‌هایی است که سوزن دستگاه (حسگر) در خط سیر تعیین شده (۲/۵ میلی‌متر) می‌پیماید (رابطه ۲).

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i| \quad (2)$$

به این منظور در هر دوره روی هر نمونه، فاکتورهای مزبور با سه تکرار اندازه‌گیری شدند. محدوده تعیین شده

برای این اندازه‌گیری‌ها با خط سیر ۲/۵ میلی‌متر (حداکثر دامنه دستگاه) در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس

برای پی بردن به نپذیری سطح نمونه‌های پوشش‌دار شده در طی هوازگی طبیعی از روش تعیین زاویه تماس قطره آب نسبت به سطح نمونه استفاده شد. برای این هدف از دستگاه زاویه‌سنج مدل PGX-Goniometer ساخت سوئیس استفاده شد. این دستگاه حجم قطره را تنظیم می‌کند و توانایی اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیک و استاتیک را دارد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس از روش دینامیک استفاده شد. حجم هر قطره آب برابر ۳/۵ میکرولیتر و مدت زمان اندازه‌گیری نیز ۱۸۰ ثانیه با سه تکرار بر روی هر نمونه در نظر گرفته شد.

بررسی میکروسکوپی

از میکروسکوپ قابل حمل Dino-lite با بزرگنمایی ۲۰۰، برای بررسی بروز ترک‌های سطحی ناشی از پدیده هوازگی طبیعی و رشد احتمالی کپک‌ها و قارچ‌ها براساس استاندارد ASTM D3274-95 [۱۴] استفاده و از سطوح نمونه‌ها در هر ماه عکس برداری شد.

نتایج و بحث

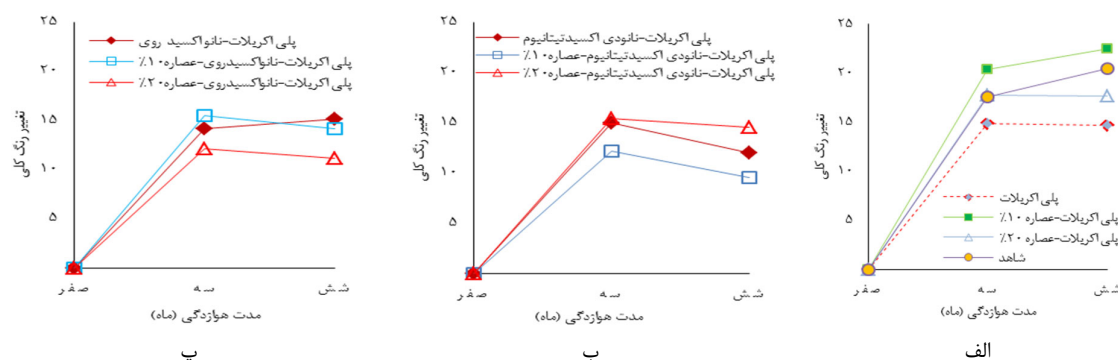
تغییر رنگ

ΔE^* پارامتری است که تغییرات کلی رنگ سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این پارامتر برآیند تغییرات همه پارامترهاست. ΔE^* (تغییر کلی رنگ)، ΔL^* (تغییر روشنایی) و تغییر ویژگی‌های رنگی (Δa^* ، Δb^*) در شکل ۲ و جدول ۲ آمده است. براساس نتایج حاصل از تغییر رنگ، چوب تیمار گرمایی که با پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد و ۲۰ درصد پوشش‌دهی شده در مقایسه با نمونه تیمار شده که با پلی‌اکریلات به تنهایی پوشش‌دهی شده است، تغییر رنگ بیشتری را از خود طی هوازگی نشان داده‌اند (شکل ۲ الف). دلیل این امر را می‌توان چنین بیان کرد که عصاره

برگ زیتون در این تحقیق به‌عنوان آنتی‌اکسیدان استفاده شده است [۱۵] که اکسایش را در دوره هوازگی طبیعی به تأخیر می‌اندازد و به‌عنوان جاذب امواج فرابنفش محسوب نمی‌شود. همچنین پوشش به‌همراه جاذب معدنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد، ۲۰ درصد و پلی‌اکریلات بدون افزودنی به دلیل جذب زیاد آن در محدوده (۴۱۵ λ نانومتر) [۹] تغییر رنگ کمتری داشت (شکل ۲). از طرفی چوب تیمار گرمایی پوشش‌دهی شده با پلی‌اکریلات-نانوذرات اکسید روی-عصاره برگ ۲۰ درصد زیتون حداقل تغییر رنگ را طی شش ماه هوازگی از خود نشان داد (شکل ۲ پ). دلیل این امر را می‌توان کاربرد ترکیبی آنتی‌اکسیدان طبیعی که نقش تأخیردهنده در اکسایش و رباینده رادیکال را ایفا می‌کند [۱۵] و نیز نانوذرات اکسید روی که به‌عنوان جاذب عمل می‌کند [۹] دانست. از طرفی مشاهده می‌شود که هر قدر غلظت عصاره برگ زیتون افزایش یابد، تغییر رنگ کلی در نمونه‌های چوب تیمار گرمایی پوشش‌دهی شده با پلی‌اکریلات کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع ممکن است افزایش ترکیبات فنولی مانند اولئوروپین در عصاره با غلظت زیاد باشد. تغییر رنگ کلی در چوب تیمار گرمایی بدون پوشش با گذشت زمان بیشترین مقدار را از خود نشان داد (شکل ۲ الف). در توضیح این مطلب می‌توان گفت که در طی تیمار حرارتی مقدار لیگنین افزایش می‌یابد و از آنجا که لیگنین به دلیل دارا بودن گروه‌های رنگساز مانند کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل فنولی امواج فرابنفش خورشید را جذب می‌کند و سبب ایجاد رادیکال‌های آزاد به‌ویژه رادیکال‌های فنوکسی می‌شوند، در نهایت این رادیکال‌ها با ایجاد ساختارهای کینونی موجب تغییر رنگ چوب طی هوازگی طبیعی می‌شوند [۸]. فاکتور ΔL^* نشان‌دهنده اختلاف شدت تغییر روشنی نمونه‌ها نسبت به روز نخست است. ΔL^* نشانه افزایش روشنی نمونه یا به تعبیری سفیدتر شدن سطح نمونه نسبت به روز نخست است؛

درحالی که ΔL^* - نشانه تیره‌تر شدن نمونه‌ها نسبت به روز نخست قرار گرفتن در برابر پرتوهای خورشید است. همچنین فاکتور Δa^* و Δb^* نشان‌دهنده شدت تغییر رنگ نمونه‌ها نسبت به روز نخست است. Δa^* + نشانه گرایش نمونه‌ها به قرمزی بیشتر است؛ درحالی که Δa^* - بیانگر گرایش نمونه‌ها به سبزی بیشتر است. Δb^* + و Δb^* - به ترتیب نمایانگر میزان تمایل رنگ پوشش‌ها به سمت زردی و آبی هستند. در این بررسی، اندازه‌گیری‌ها بیانگر کاهش ΔL^* و Δb^* در نمونه‌های چوب تیمار گرمایی (شاهد) بودند (جدول ۲). همچنین کاهش روشنایی در دوران قرار گرفتن چوب تیمار گرمایی در محیط بیرون را می‌توان به تخریب لیگنین و تشکیل گروه‌های رنگی نظیر کینون‌ها نسبت داد که در نهایت سبب تیره شدن سطح چوب می‌شود [۱۶]. البته رشد میکروارگانیسم‌ها نیز در تیره شدن سطح چوب نقش مهمی دارند [۱۷]. کاهش Δb^* با

افزایش مدت زمان هوازدهی در این نمونه‌ها بیانگر تمایل آنها به آبی‌تر شدن است. دلیل تمایل چوب تیمار گرمایی به آبی‌تر شدن طی شش ماه هوازدهی طبیعی نیز مربوط به شست‌وشو و حذف لیگنین تخریب‌شده طی بارندگی و رطوبت در محیط است [۱۷]. در همه نمونه‌های پوشش‌دهی شده ΔL^* پس از پوشش‌دهی کاهش یافت. این کاهش بیانگر تیره شدن سطح نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی است. در نمونه‌های پوشش‌دهی شده با "پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد - نانودی‌اکسید تیتانیوم" این کاهش کمتر است (جدول ۳). با گذشت زمان در همه نمونه‌های پوشش‌دهی شده ΔL^* مقادیر مثبتی را از خود نشان داد. در توضیح این مطلب می‌توان گفت خاصیت بازدارندگی امواج فرابنفش توسط پوشش پلی‌اکریلات به همراه افزودنی‌ها کاهش می‌یابد و چوب تحت تأثیر این امواج قرار می‌گیرد.



شکل ۲. تغییر رنگ کلی (ΔE^*) چوب تیمار گرمایی با افزودنی‌های متفاوت

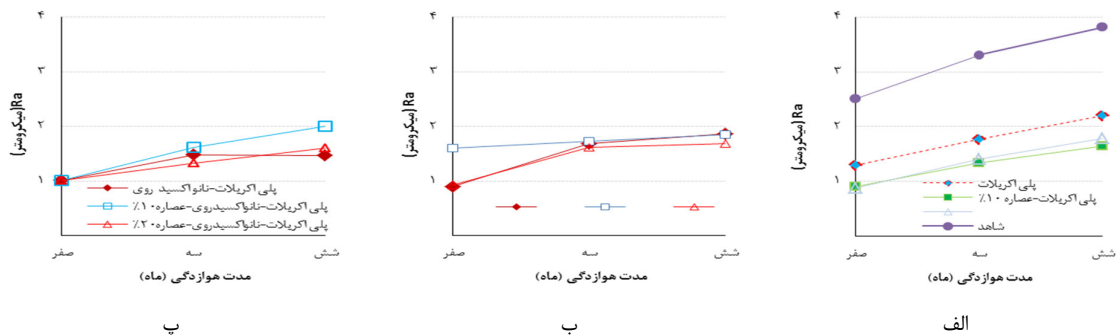
جدول ۳. میانگین پارامترهای تغییر رنگ چوب پوشش‌دهی شده با فرمولاسیون‌های گوناگون پس از هوازدهی

پارامتر تغییر رنگ پس از هوازدهی طبیعی (ماه)									نوع پوشش
Δb^*			Δa^*			ΔL^*			
شش	سه	صفر	شش	سه	صفر	شش	سه	صفر	
-۱۶/۱۶	-۱۲/۴۳	-	-۷/۶۶	-۸/۳۹	-	-۸/۶۱	-۷/۵۱	-	چوب شاهد
-۱۰/۲۲	-۶/۰۰	۹/۱۲	-۴/۰۵	-۲/۷۴	۵/۱۰	۶/۰۹	۱۲/۴۷	-۱۴/۱	پلی‌اکریلات
-۱۳/۱۰	-۴/۵۹	۸/۳۲	-۴/۶۱	-۴/۵۱	۶/۳۲	۱۷/۲۱	۱۸/۸۱	-۱۵/۲	پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۱۰٪
-۱/۰۲	۱/۵۹	۲/۲۷	-۷/۷۳	-۶/۵۵	۸/۶۹	۱۴/۷۷	۱۵/۴۷	-۱۳/۵	پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۲۰٪
-۶/۲۶	-۷/۳۷	-۱۵/۱	-۱/۵	-۱/۱۶	-۰/۱۶	۱۱/۱۶	۱۱/۳۳	۰/۵۲	پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۱۰٪- نانودی‌اکسید تیتانیوم
-۱/۵۴	-۱/۱۶	-۱۳/۰۵	-۱/۵۵	-۱/۵۸	۲/۸۵	۸/۹۸	۱۰/۸۰	-۵/۷۶	پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۲۰٪- نانودی‌اکسید تیتانیوم
۰/۷۴	۱/۸۴	-۱/۶۸	-۵/۱۱	-۳/۷۴	۵/۳۵	۱۴/۳۳	۱۴/۱۴	-۱۲/۰۹	پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۱۰٪- نانواکسید روی
-۰/۲۲	۲/۵۲	۱/۸۹	-۳/۸۳	-۳/۱۴	۶/۰۹	۷/۳۱	۹/۰۷	-۱۱/۹	پلی‌اکریلات-عصاره برگ زیتون ۲۰٪- نانواکسید روی
۵/۲	۵/۳۶	-۱۷/۴۸	-۲/۴۸	-۲/۹۸	۳/۷۷	۱۰/۳۱	۱۳/۶۱	-۵/۰۲	پلی‌اکریلات- نانودی‌اکسید تیتانیوم
-۰/۸۹	۱/۲۴	-۰/۰۵	-۴/۴۷	-۴/۰۶	۵/۴۳	۱۴/۰۹	۱۳/۳۲	-۱۲/۰۱	پلی‌اکریلات- نانواکسید روی

زبری سطح

تغییراتی می‌شود که می‌تواند ناشی از تخریب ساختار رزین یا دیگر اجزای پوشش یا افزودنی‌ها باشد. با گذشت زمان در همه نمونه‌های پوشش‌دهی شده و نمونه شاهد زبری سطح افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان تخریب سطح پوشش در اثر جدا شدن، شسته شدن یا حل شدن آن در آب باران در شرایط متغیر جوی بیان کرد که در نهایت سبب افزایش زبری سطح چوب پوشش‌دهی شده می‌شود؛ ولی در نهایت بیشترین زبری سطح در نمونه شاهد مشاهده شد. این افزایش زبری ممکن است به دلیل بروز ترک‌های میکروسکوپی باشد که ممکن است در طی تیمار گرمایی یا برش در چوب ایجاد شده باشد و زمانی که نمونه‌ها در محیط بیرون در برابر عوامل جوی قرار گرفتند این ترک‌ها گسترش یافتند و سبب ایجاد زبری در نمونه‌های چوب تیمار گرمایی شدند (شکل ۳ الف).

نتایج مربوط به زبری سطح چوب تیمار گرمایی (شاهد) و پوشش‌دهی شده با پلی‌اکریلات و افزودنی‌های متفاوت در شکل ۳ آمده است. با مشاهده فاکتور R_a به دست آمده پس از پوشش‌دهی می‌توان نتیجه گرفت که در اثر پوشش‌دهی زبری سطح چوب نسبت به نمونه شاهد کمتر می‌شود. همچنین استفاده از افزودنی‌ها تأثیری در زبری سطح چوب نداشت (شکل ۳). کاهش زبری سطح بر اثر پوشش به‌تنهایی یا همراه با افزودنی‌ها نسبت به نمونه شاهد پس از پوشش‌دهی، ممکن است به قابلیت نفوذ پوشش به درون فضاهای متخلخل سطح چوب و پر کردن حفره‌های آوندی و الیاف چوب مربوط باشد که بر اثر آن در چوب سطحی صاف‌تر پدید می‌آید. از طرفی زمانی که فیلم پوششی تحت تأثیر شرایط جوی قرار می‌گیرد با گذشت زمان دچار



شکل ۳. تغییرات زبری سطح چوب تیمار گرمایی با افزودنی‌های متفاوت در اثر هوازدهی طبیعی

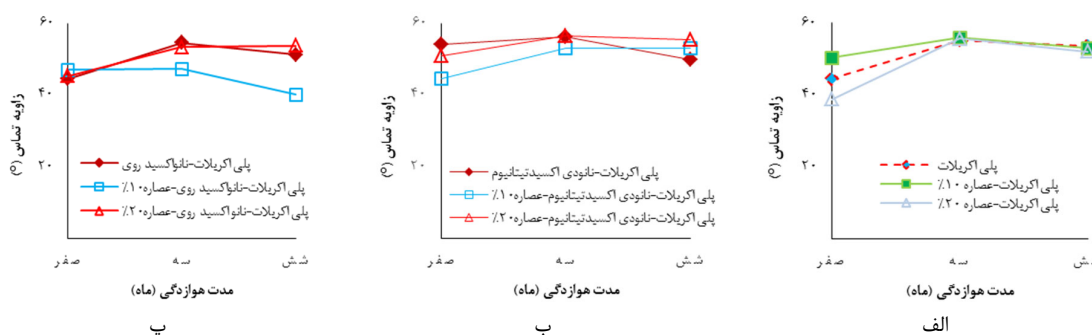
پوشش‌های گوناگون است. طبق نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس، قرار گرفتن نمونه‌ها به مدت سه ماه در محیط بیرون سبب افزایش زاویه تماس نمونه‌های پوشش‌دهی شده نسبت به روز اول شد (شکل ۴). افزایش زاویه تماس پس از هوازدهی مربوط به ساختار آمورف پلی‌اکریلات است. در توضیح این مطلب می‌توان گفت زمانی که فیلم خشک می‌شود هنوز مولکول‌های آب در ساختار آن به صورت میکروسکوپی قرار دارند. بنابراین با قرار گرفتن در معرض پرتوهای خورشید ساختار فیلم

زاویه تماس

نتایج این آزمون برای چوب تیمار گرمایی پوشش‌دهی شده با پلی‌اکریلات و افزودنی‌های مختلف در شکل ۴ آمده است. اندازه‌گیری زاویه تماس از این نظر اهمیت دارد که در واقع شاخص مناسبی برای بررسی ترشوندگی سطح چوب توسط چسب یا مایعات قطبی و غیرقطبی است. در واقع ویژگی ترشوندگی پوشش‌های مختلف یک معیار مهم قابلیت جریان پوشش بر سطح چوب است. در حقیقت این ویژگی بیان‌کننده توانایی پراکنش و نفوذ

زیتون ۱۰ درصد" پوشش‌دهی شده است، زاویه تماس پس از شش ماه قرار گرفتن در محیط بیرون اندکی کاهش یافت (شکل ۴ پ). این کاهش می‌تواند نشانه تمایل به رفتار آبدوستی جزئی پوشش باشد که ممکن است در اثر آبخویی پوشش یا افزودنی باشد. شایان ذکر است که در چوب تیمار گرمایی بدون پوشش، به دلیل پخش شدن قطره آب در سطح نمونه هوازده، امکان اندازه‌گیری زاویه تماس وجود نداشت.

فشرده‌شده و به مرور زمان با خروج آب فیلم ساختار منظم پیدا می‌کند [۱۸] همچنین زاویه تماس در همه نمونه‌های پوشش‌دهی شده طی شش ماه نسبت به روز اول تغییرات یکسانی را از خود نشان داد (شکل ۴). این مطلب بیانگر مقاومت خوب پوشش به‌تنهایی یا همراه با افزودنی‌ها در برابر آب و رطوبت در مدت شش ماه هوازگی طبیعی است. تنها در چوب تیمار گرمایی که با استفاده از "پلی‌اکریلات-نانوآکسید روی-عصاره برگ



شکل ۴. تغییرات زاویه تماس چوب تیمار گرمایی با افزودنی‌های متفاوت در اثر هوازگی طبیعی

تغییرات سطح چوب لزوماً به‌تنهایی توسط پرتو فرابنفش ایجاد نمی‌شود؛ ممکن است در رطوبت بیشتر تحت تأثیر فعالیت کپک و قارچ قرار گیرند. همچنین در چوب تیمار گرمایی پوشش‌دهی شده با پوشش شفاف پلی‌اکریلات به‌تنهایی، تغییر رنگ و رشد میکروارگانیسم‌ها دیده شد (شکل ۵ ب)، زیرا امواج فرابنفش خورشید از پوشش شفاف عبور می‌کند و سبب تخریب پوشش و ماده زیرین آن می‌شود. این تخریب شامل تغییر رنگ، کاهش براق بودن و کاهش انعطاف‌پذیری پوشش است [۴، ۱۷]. در پوشش پلی‌اکریلات به‌همراه آنتی‌اکسیدان طبیعی، عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد و ۲۰ درصد، بر اثر هوازگی پوشش از سطح چوب حذف شده و زمینه ورود میکروارگانیسم‌ها فراهم شد (شکل‌های ۵ پ و ۵ ت). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از آنتی‌اکسیدان طبیعی به‌تنهایی نمی‌تواند پوشش را در برابر عوامل هوازگی محافظت کند. در

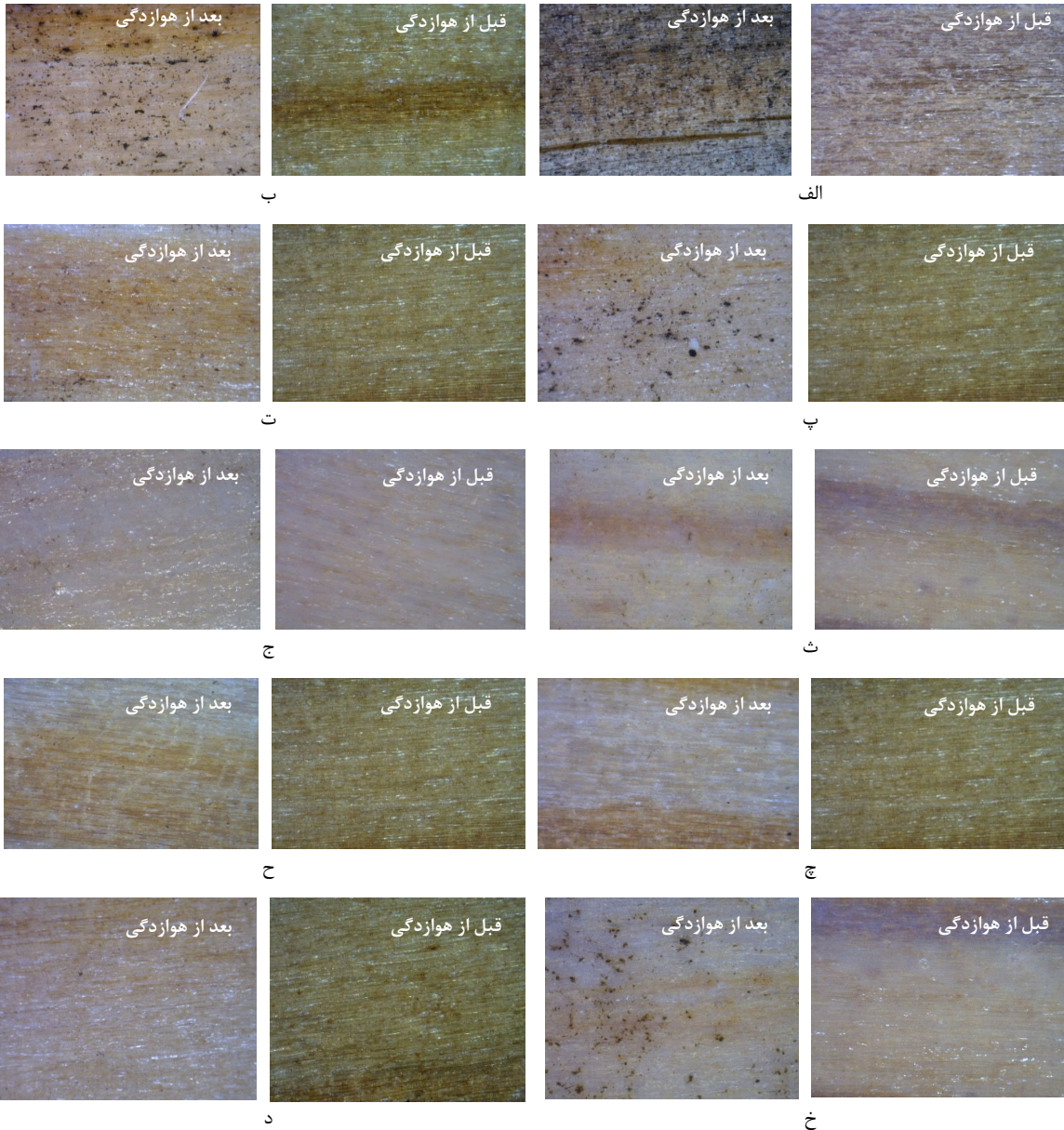
بررسی میکروسکوپی

نتایج تصویربرداری از سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ Dino lite به‌منظور بررسی رشد احتمالی میکروارگانیسم‌ها در دوره هوازگی طبیعی و تأثیر آنها بر تغییر رنگ پوشش‌ها و نیز بررسی ترک‌های ناشی از هم‌کشیدگی و اکسیدگی در شکل ۵ برای چوب تیمار گرمایی بدون پوشش (شاهد) و پوشش‌دهی شده با پلی‌اکریلات به‌همراه افزودنی‌های گوناگون نشان داده شده است.

بررسی‌ها نشان‌دهنده بروز ترک‌های عمیق در نمونه‌های تیمار گرمایی بدون پوشش بود. در واقع می‌توان گفت تخریب نمونه‌های چوب تیمار گرمایی بدون پوشش از نخستین روزهای قرارگیری در برابر شرایط جوی آغاز شد و با گذشت زمان به‌صورت تیره شدن رنگ، کندگی الیاف، رشد میکروارگانیسم‌ها، تجمع آلودگی و ترک‌های عمیق در سطح بروز کرد (شکل ۵-الف). بنابراین می‌توان گفت

موضوع را می‌توان قابلیت جذب پرتو فرابنفش در نانوذرات اکسید روی و نانودی اکسید تیتانیوم [۹] به همراه خاصیت آنتی میکروبی در نانواکسید روی [۱۹] و عصاره برگ زیتون [۲۰] بیان کرد.

پوشش همراه با جاذب معدنی نانواکسید روی، نانواکسید روی- عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد و نانودی اکسید تیتانیوم- عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد کمترین حملات میکروارگانیسم‌ها مشاهده شد (شکل ۶ ت). دلیل این



شکل ۵. بررسی میکروسکوپی چوب تیمار گرمایی طی شش ماه الف) بدون پوشش و پوشش‌های ب) پلی اکریلات، پ) پلی اکریلات- عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد، ت) پلی اکریلات- عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد، ث) پلی اکریلات- نانودی اکسید تیتانیوم- عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد، ج) پلی اکریلات- دی اکسید تیتانیوم- عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد، چ) پلی اکریلات- نانواکسید روی- عصاره برگ زیتون ۱۰ درصد، ح) پلی اکریلات- نانواکسید روی- عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد، خ) پلی اکریلات- نانودی اکسید تیتانیوم، د) پلی اکریلات- نانواکسید روی.

نتیجه‌گیری

در اثر پوشش‌دهی به دلیل نفوذ پوشش به همراه افزودنی‌ها در خلل و فرج چوب در مقایسه با نمونه شاهد کاهش یافت. در طول هوازدگی زبری سطح چوب تیمار گرمایی پوشش‌دهی شده افزایش از خود نشان داد، ولی این افزایش در مقایسه با چوب تیمار گرمایی بدون پوشش چشمگیر نبود. با استفاده از نتایج زاویه تماس می‌توان بیان کرد که کشش سطحی نمونه‌ها بر اثر هوازدگی طبیعی دستخوش تغییرات چندانی نشده است. همچنین توصیه می‌شود که از عصاره‌های گیاهی دیگر در ترکیب با نانوذرات برای بهبود عملکرد چوب تیمار گرمایی در محیط بیرون استفاده شود.

سپاسگزاری

نگارندگان سپاس خود را از حمایت‌های شرکت گرمین سازان چوب دانش برای تهیه و آماده‌سازی چوب تیمار گرمایی شده با نام Retowood ابراز می‌دارند.

هدف اصلی این پژوهش، اصلاح و تقویت پوشش شفاف پلی‌اکریلات با انگیزه افزایش مقاومت به هوازدگی نمونه‌های چوبی پوشش‌دهی شده با آن بوده است. برای این منظور از جاذب‌های معدنی نظیر نانوذرات اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم به همراه عصاره برگ زیتون به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی که فرایند اکسید شدن را به تأخیر می‌اندازد استفاده شد. بررسی نتایج به دست آمده از آزمون تغییر رنگ و تصاویر میکروسکوپی، حاکی از آن بود که اصلاح پوشش شفاف پلی‌اکریلات با استفاده از افزودنی‌هایی مانند نانو اکسید روی، نانو اکسید روی-عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد، نانو دی‌اکسید تیتانیوم-عصاره برگ زیتون ۲۰ درصد توانست نمونه‌های چوب تیمار گرمایی پوشش‌دهی شده را در برابر تخریب ناشی از هوازدگی محافظت کند. همچنین نتایج نشان داد زبری سطح نمونه‌ها

References

- [1]. Temiz, A., Yildiz, U., Aydin, I., Eikenes, M., Alfredsen, G., Çolakoglu, G. (2005). Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Journal of Applied Surface Science*, 250: 35-42.
- [2]. George, B., Suttie, E., Merlin, A., Deglise, X. (2005). Photo degradation and photostabilisation of wood the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88: 268-274.
- [3]. Dawson, B.S.W., Singh, A.P., Kroese, H.W., Schwitzer, M.A. S., Gallagher, S.J., Riddiough, S. Wu. (2008). Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilisation of wooden surfaces. Part 2: coating and weathering performance. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5: 207-219.
- [4]. Evans, P.D., Hasse, J.G., Shakri, A., Seman, B.M., Kiguchi, M. (2015). The search for durable exterior clear coatings for wood. *Journal of Coatings*, 5: 830-864.
- [5]. Schuh, A.E. Theurer, H.C. (1937). Effect of film thickness on physical properties and exposure behavior. *Industrial and Engineering Chemistry*, 29: 182-189.
- [6]. Aloui, F., Ahajji, A., Irmouli, Y., George, B., Charrier, B., Merlin, A. (2007). Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clear coating systems: comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science*, 253: 3737-3745.
- [7]. Hill, C.A.S. (2006). *Wood modification: chemical, thermal and other processes*, Belgium.
- [8]. Cao, Y., Jiang, J., Lu, J., Huang, R., Jiang, J.I., Wu, Y. (2012). Color change of chinese fir through steam-heat treatment. *BioResources*, 7 (3):2809-2819.
- [9]. Miklečić, J., Lučić Blagojević, S., Petrić, M., Jirouš-Rajkovi, V. (2015). Influence of TiO₂ and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions. *Progress in Organic Coatings*, 89: 67-74.
- [10]. Militz, H., (2002). Thermal treatment of wood. In: *European Process and Their Background, the International Research Group on Wood Preservation. IRG:WP 02-40241*, Cardiff, Wales.

- [11]. Sow, C., Riedl, B., Blanchet, P. (2010). UV-waterborne polyurethane-acrylate nano composite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *Journal of Coat Technology Research*, 8: 211–221.
- [12]. Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials, Annual Book of ASTM Standard, G7-97, 2003.
- [13]. Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, Annual Book of ASTM Standard, D2224-02, 2016
- [14]. Standard Test Method for Evaluating Degree of Surface Disfigurement of Paint Films by Microbial (Fungal or Algal) Growth or Soil and Dirt Accumulation. Annual Book of ASTM Standard, D3274-95.
- [15]. Saha, S. Kocaefe, D. Boluk, Y. Pichette, A. (2011). Enhancing exterior durability of Jack Pine by photo-stabilization of acrylic polyurethane coating using bark extract. Part 1: Effect of UV on color change and ATR–FT-IR analysis. *Progress in Organic Coatings*, 70: 376-382.
- [16]. Yildiz, S., Yildiz, U., Cafer, T., Eylem, D. (2011). The effects of natural weathering on the properties of heat-treated alder wood. *Journal of Bio resources*, 6: 2504- 2521.
- [17]. Pandey, K. K., Srinivas, K. (2015). Performance of polyurethane coatings on acetylated and benzoyleated rubber wood. *European Journal Wood Product*, 73: 111-120.
- [18]. Saha, S., Kocaefe, D., Boluk, Y., Pichette, A. (2013). Surface degradation of CeO₂ stabilized acrylic polyurethane coated thermally treated jack pine during accelerated weathering. *Applied Surface Science*, 276: 86-94.
- [19]. Shi, L. E., Li, Z. H., Zheng, W., Zhao, Y. F., Jin, Y. F., Tang, Z.-X. (2014). Synthesis, antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles. *Food Additives and Contaminates*, 31: 173-186.
- [20]. Korukluoglu, M., Sahan, Y., Yigit, A. (2008). Antifungal properties of olive leaf extracts and their phenolic compounds. *Journal of Food. Safety*, 28: 76-87.

The role of olive leaf extract and nanoparticles incorporation in polyacrylate coating structure on surface properties of heat treated wood during natural weathering

Z. Nowrouzi; Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Science, Faculty of Natural Resources, University of Tarbiat Modares, Noor, I.R. Iran

B. Mohebbi*; Assoc., Prof., Department of wood and paper science, Faculty of Natural Resources, University of Tarbiat Modares, Noor, I.R. Iran

M. Ebrahimi; Assoc., Prof., Department of Paint and Coating, Faculty of Polymer & Color Engineering, University of Amirkabir, Tehran, I.R. Iran

M. Petrič; Prof., Department of Wood Science and Technology, Faculty of Biotechnical, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia

(Received: 18 December 2019, Accepted: 11 February 2020)

ABSTRACT

Wood coating with clear coats such as polyacrylate have a short service life since solar radiations pass through the coat and cause subsequent discoloration of wood surface. These phenomena can be decreased by using suitable UV absorbants in the coats. Therefore, in this research, olive leaf extract in combination with nano-particles of titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) were added to the polyacrylate coat as the substrate to study the possible effects of different formulated coats on surface properties of the thermally modified wood after exposure to the natural weathering for a long period. The surface properties of the coated wood such as color change, surface roughness and wettability of the coated wood were studied during the weathering period. The microscopy was carried out on the coated wood to evaluate any morphological changes of wood surface as well as any mold growth. The results showed less color changes in the coated thermally modified wood. Also, surface roughness increased due to the weathering in all coats. However, roughness increased in all samples including control and treated ones, showing the highest roughness in uncoated samples. The result of contact angle showed that the polyacrylate coated samples kept their low wettability during the weathering periods. However, the wettability was increased in the control samples. It could also be concluded that olive leaf extract caused less mold growth and less color changes due to its anti-oxidant and bioresistance properties.

Keywords: Polyacrylate, Thermally treated wood, Olive leaf extract, ZnO nanoparticles, TiO_2 nanoparticles, Natural weathering.

* Corresponding Author, Email: mohebbiyb@modares.ac.ir, Tel +981144553103