

## اثر اصلاح دیواره‌ای چوب پلیمر استایرن با انیدرید مالئیک و گلیسیدیل متاکریلات بر رفتار گرمایی، مکانیکی و دوام طبیعی فرآورده

### چکیده

در تحقیق حاضر اثر اصلاح انیدرید مالئیک و گلیسیدیل متاکریلات بر رفتار گرمایی، مکانیکی و دوام طبیعی چوب پلیمر حاصل از گونه ممرز و مونومر استایرن بررسی شد. نمونه‌های آزمون مکانیکی و زیستی در پنج تیمار شاهد، اصلاح با انیدرید مالئیک، استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل-متاکریلات به ترتیب بر اساس استانداردهای (1994) ASTM D143 و EN 113 (1996) تهیه گردیدند. اشباع به روش خلاء- فشار در سیلندر آزمایشگاهی انجام شد. جهت انجام واکنش با انیدرید مالئیک، نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت تحت دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. در سطح حاوی مونومر استایرن پس از اشباع نمونه‌ها، پلیمر شدن به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و متعاقباً برای همین زمان، تحت دمای  $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت. حجیم‌شدگی چوب اصلاح‌شده با انیدرید مالئیک، حضور استایرن در حفرات سلولی، و برهمکنش پلیمر با دیواره متعاقب اصلاح با انیدرید مالئیک و گلیسیدیل متاکریلات به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأیید شد. تشکیل ساختار شبکه‌ای متعاقب واکنش استایرن، گلیسیدیل متاکریلات و انیدرید مالئیک با چوب به بهبود پایداری حرارتی فرآورده حاصل انجامید. افزایش وزن ناشی از اصلاح از ۲۴/۶۹ درصد در نمونه‌های حاوی استایرن به ۴۲/۸۳ و ۴۴/۴۲ درصد به ترتیب در نمونه‌های انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل-متاکریلات افزایش یافت. کمترین تخلخل نیز در سطح انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات، ۲۱ درصد بود. خواص مکانیکی در سطح انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات، نسبت به سطح شاهد، بیشترین بهبود را نشان دادند. انیدرید مالئیک با پیوند دوگانه و گروه کربوکسیلات واکنش‌پذیری بالایی با چوب و پلیمر نشان داد. همچنین، مونومر دو عاملی گلیسیدیل متاکریلات طی واکنش با گروه‌های هیدروکسیل یا انیدرید مالئیک و مونومر استایرن، به بهبود چسبندگی پلیمر به دیواره سلولی انجامید. بهبود معنی‌دار خواص مکانیکی سطوح اصلاح‌شده را می‌توان به برهمکنش کمپلکس پلیمر با دیواره‌های سلولی اصلاح‌شده و توزیع یکنواخت پلیمر در حفرات سلولی نسبت داد. اصلاح دیواره با انیدرید مالئیک و حضور گلیسیدیل متاکریلات از طریق کاهش و مسدود شدن گروه‌های هیدروکسیل، تغییر ساختار هلولولوز، و حضور پلیمر به عنوان یک مانع فیزیکی سخت در چوب، از توسعه میسیلیوم‌های قارچ جلوگیری نموده‌است.

**واژگان کلیدی:** چوب پلیمر، خواص مکانیکی، گلیسیدیل متاکریلات، انیدرید مالئیک، مقاومت در برابر پوسیدگی.

فرزانه حیدری<sup>۱</sup>

مریم قربانی<sup>۲\*</sup>

سید مجید ذبیح‌زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

[ghorbani\\_mary@yahoo.com](mailto:ghorbani_mary@yahoo.com)

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۰۶

## مقدمه

رشد شتابان جمعیت جهان و به تبع آن افزایش تقاضا برای مصرف چوب از یک سو و محدودیت منابع جنگلی از سوی دیگر، لزوم استفاده بهینه از این ماده پربها را بیشتر کرده است. انواع روش‌های حفاظت و اصلاح چوب در سطح جهان گسترش یافته است و سالانه ده‌ها ماده شیمیایی برای حفاظت چوب، تولید و به ثبت می‌رسند [۱]. نگرانی‌های زیست‌محیطی استفاده از مواد حفاظتی، اقدامات راهبردی جهت رفع معایب چوب و جبران کمبود چوب را به سوی روش‌هایی سوق داده است که به کمک آن بتوان چوب را بدون آثار زیان‌بار بر طبیعت اصلاح کرد. اصلاح چوب با استفاده از مواد و روش‌های دوستدار طبیعت، خواص چوب را برای بسیاری از کاربردها بهبود می‌بخشد [۲ و ۳]. در چند دهه گذشته، برای بهبود خواص چوب، چندسازه چوب پلیمر از طریق اشباع چوب با مونومر یا پیش پلیمری با وزن مولکولی کم تولید شده است [۴]. بررسی چوب پلیمر حاصل از گونه‌های مختلف با انواع مونومرهای قطبی و غیر قطبی نشان داد که بسته به نوع تیمارکننده، خصوصیات مکانیکی و فیزیکی چوب پلیمر نسبت به چوب تیمارنشده افزایش می‌یابد [۵]. Li و همکاران (۲۰۱۳) در چوب پلیمر ساخته شده از متیل-متاکریلات و استایرن دریافتند که حضور پلیمر در حفرات سلولی با تقویت زمینه چوب، بهبود خواص خمشی و پایداری حرارتی چوب را به همراه داشت [۶]. Kaki و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی اثر مونومرهای حفره‌ای استایرن و متیل‌متاکریلات بر خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی چوب راش ایرانی در سطوح مختلف غلظت، بهبود مقاومت‌های مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی را گزارش نمودند که با افزایش غلظت مونومر محسوس‌تر شد [۷]. اغلب مونومرهای وینیلی با ماهیت غیر قطبی مانند استایرن، اثر محسوسی بر گروه‌های هیدروکسیل چوب ندارند و صرفاً حفرات سلولی و دیگر فضاهای خالی چوب را پر می‌کنند [۸]. اصلاح ترکیبی با تشکیل پیوند بین مونومرهای غیرقطبی و گروه‌های هیدروکسیل چوب، علاوه بر حضور پلیمر در حفره، با کاهش جذب آب ساختار دیواره، بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی را محسوس‌تر خواهد نمود [۴ و ۹]. قبل از

اشباع چوب با مونومر اصلاح‌شده وینیلی، اصلاح نمونه‌ها با مالئیک‌انیدرید می‌تواند دیواره سلولی را متورم و متعاقب واکنش شیمیایی با چوب به کاهش خاصیت آب‌دوستی چوب منتهی شود [۱۰]؛ و همچنین، انیدرید مالئیک، با ایجاد اتصال عرضی قوی بین چوب و پلیمر متیل-متاکریلات باعث پر شدن فضای خالی بین زنجیره پلیمری و دیواره چوب و بهبود خصوصیات فرآورده خواهد شد [۱۱].

جفت‌کننده‌ها نیز نقش مهمی در بهبود سازگاری و اتصال بین دیواره سلولی چوب و پلیمرهای حفره‌ای ایفا می‌کنند [۱۲]. چوب پلیمرهای حاوی جفت‌کننده گلیسیدیل‌متاکریلات دارای ثبات ابعاد و خواص مکانیکی بالاتری بودند که به تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیلی چوب و گروه‌های اپوکسی گلیسیدیل-متاکریلات نسبت داده شد [۴]. در واقع، مونومر استایرن وارد دیواره سلولی نمی‌شود، اما در نتیجه ساختار گلیسیدیل‌متاکریلات، قادر به برقراری اتصال با دیواره سلولی می‌گردد [۱۳].

اثر مثبت استفاده از مونومرهای مختلف حفره‌ای بر خواص فیزیکی، مکانیکی و زیستی برخی گونه‌های چوبی اثبات گردیده است، ولیکن تاکنون تحقیقی پیرامون اثر اصلاح ترکیبی انیدرید مالئیک/ گلیسیدیل‌متاکریلات/ استایرن بر ویژگی‌های چوب ممرز انجام نشده است. حضور توأم انیدرید مالئیک و گلیسیدیل‌متاکریلات احتمالاً به تولید فرآورده‌ای با خواص کاربردی مطلوب‌تر منجر می‌شود. در این تحقیق اثر انیدرید مالئیک و گلیسیدیل-متاکریلات بر رفتار گرمایی، مکانیکی و دوام طبیعی چوب پلیمر حاصل از گونه چوبی ممرز و مونومر استایرن بررسی خواهد شد.

## مواد و روش‌ها

## تهیه نمونه‌های آزمونی

گرده‌بینه‌های گونه ممرز (*Carpinus betulus*)، به الوار تبدیل و پس از خشک شدن، به نمونه‌های آزمونی تعیین خواص مکانیکی و دوام طبیعی بر اساس ابعاد استانداردهای ASTM D143 (1994) [۱۴] و EN 113 (1996) [۱۵] به ترتیب با ۵ و ۱۰ تکرار تبدیل شدند.

کلیه تیمارهای حاوی انیدرید مالئیک به همین ترتیب استفاده شد. مونومر وینیلی استایرن حاوی بنزوئیل-پراکساید به میزان دو درصد وزنی مونومر، به عنوان آغازگر واکنش پلیمرشدن در تیمارهای دارای استایرن و گلیسیدیل متاکریلات با نسبت حجمی ۵:۱ به مونومر به عنوان عامل جفت کننده در تیمار انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات استفاده گردید. جدول ۱ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش را نشان می دهد.

نمونه های آزمونی به صورت تصادفی به ۵ تیمار شاهد، اصلاح با انیدرید مالئیک، استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات گروه بندی گردیدند و در آون تحت دمای  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. وزن و ابعاد خشک نمونه ها به ترتیب با ترازویی با دقت  $0.001\text{ g}$  و کولیس با دقت  $0.1\text{ mm}$  اندازه گیری شدند.

### آماده سازی محلول اصلاح

محلول انیدرید مالئیک/استون با غلظت ۲۰ درصد با استفاده از انیدرید مالئیک در حلال استون تهیه شد و در

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده شیمیایی	درجه	درجه خلوص (%)	نقطه جوش ( $^\circ\text{C}$ )	جرم مولکولی (g/mol)	دانسیته ( $\text{g/cm}^3$ )	شرکت تولیدکننده
استایرن	صنعتی	۹۹/۸	۱۴۵-۱۴۶	۱۰۴/۱۵	۰/۹۰۶	پتروشیمی تبریز
انیدرید مالئیک	آزمایشگاهی	۹۹	۲۰۲	۹۸/۰۶	۱/۴۸	مرک
گلیسیدیل متاکریلات	آزمایشگاهی	۹۵	۱۸۹	۱۴۲/۱۵	۱/۰۷	دایجونگ
بنزوئیل پراکساید	آزمایشگاهی	۷۵	-	۲۴۲/۲۳	۲/۲۱	مرک
استون	آزمایشگاهی	۹۹/۵	۵۵-۶۵	۵۸/۰۸	۰/۷۹	دایجونگ

و انیدرید مالئیک/استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات پس از اشباع با مونومر، پیچیده در فویل آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $90^\circ\text{C}$  [۱۶]. و متعاقباً بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، تحت دمای  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  قرار داده شدند تا ضمن خشک شدن، مونومر موجود در بخش داخلی نمونه نیز به پلیمر تبدیل شود و مشکل بوی استایرن برطرف گردد. در خاتمه نمونه ها از آون خارج و توزین گردیدند. افزایش وزن [۱۷] و تخلخل [۱۸] طبق روابط زیر به دست آمد:

$$\text{WPG} = \left( \frac{W_{\text{wpc}} - W_{\text{u}}}{W_{\text{u}}} \right) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

WPG<sup>۱</sup>: افزایش وزن (%). Wwpc: وزن خشک نمونه بعد از اشباع (g) و Wu: وزن نمونه قبل از اشباع (g).

### فرآیند اصلاح

اشباع نمونه ها در تیمارهای مختلف به روش خلأ- فشار به وسیله سیلندر آزمایشگاهی انجام گردید. ابتدا نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ  $0.7$ - بار قرار گرفتند. در ادامه پس از افزودن محلول انیدرید مالئیک با غلظت ۲۰ درصد در استون به عنوان حلال، به مدت یک ساعت فشار ۸ بار اعمال گردید. نمونه ها از سیلندر خارج و پس از توزین، جهت انجام واکنش، در فویل آلومینیومی پیچیده شدند و به مدت ۴ ساعت تحت دمای  $120^\circ\text{C}$  داخل آون قرار گرفتند [۱۰]. در مرحله بعد، نمونه ها از آون خارج و بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، داخل آون تحت دمای  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  قرار داده شدند. در مرحله دوم، اشباع نمونه های استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن با مونومر استایرن حاوی بنزوئیل پراکساید انجام گردید. در تیمار انیدرید مالئیک/استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات، گلیسیدیل متاکریلات نیز در اختلاط با مونومر استایرن به نسبت حجمی ۵:۱ استفاده گردید. نمونه های سطوح حاوی استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن

<sup>۱</sup> Weight percent gain

میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۰/۳ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون سختی نیز روی نمونه‌هایی به ابعاد ۵۰×۵۰×۱۵۰ (شعاعی\*مماسی\*طولی) میلی‌متر و سرعت بارگذاری ۶ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. آزمون مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*) مطابق با استاندارد EN 113 (1996) روی نمونه‌هایی به ابعاد ۲۵×۱۵×۵۰ (شعاعی\*مماسی\*طولی) میلی‌متر انجام شد... پس از ۱۶ هفته، نمونه‌ها از ظروف حاوی محیط کشت عصاره مالت آگار خارج و متعاقب زودن ریشه‌ها از سطوح نمونه، درون آون تحت دمای ۱۰۳±۲°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. با اندازه‌گیری وزن خشک پس از تخریب، کاهش وزن<sup>۳</sup> نمونه‌ها طبق رابطه زیر محاسبه شد

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

WL: کاهش وزن (%)، W<sub>1</sub>: وزن خشک اولیه (g)، W<sub>2</sub>: وزن خشک ثانویه (g)

### آنالیز آماری

برای تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از آزمون‌های مکانیکی از نرم‌افزار SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی (تجزیه واریانس یک‌طرفه) استفاده شد. همچنین گروه-بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (DMRT) در سطح اطمینان ۹۹٪ انجام شد.

### نتایج و بحث

#### ریخت‌شناسی

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. شکل ۱a سطح متخلخل تشکیل‌شده از حفرات و فضاهای بین سلولی در نمونه شاهد را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۱b، مولکول‌های انیدرید مالئیک با ورود به ترکیب دیواره سلولی، موجب حجیم‌شدگی آن شدند و به دلیل عدم تمایل به تشکیل پلیمر، درون حفره رؤیت نشدند (با دایر قرمز رنگ تورم دیواره سلولی نشان داده شد). شکل ۱c نشان می‌دهد که پلیمر در ساختار چوب، حفرات سلولی را پر می‌کند،

$$F_p = \frac{d_{cw} d_{od} p}{x d_{cw} d_p - d_{od} d_p} \quad \text{رابطه (۲)}$$

F<sub>p</sub>: فضای پر شده توسط پلیمر، d<sub>cw</sub>: دانسیته دیواره سلولی (۱/۵۴ g/cm<sup>3</sup>)، d<sub>od</sub>: دانسیته خشک چوب شاهد (g/cm<sup>3</sup>)، x: اختلاف حجم خشک نمونه قبل و بعد از اشباع (cm<sup>3</sup>)، p: ماندگاری (g/cm<sup>3</sup>)، d<sub>p</sub>: دانسیته پلیمر (g/cm<sup>3</sup>)

$$F_v = F_p - 1 \quad \text{رابطه (۳)}$$

F<sub>v</sub>: فضای پر نشده توسط پلیمر، F<sub>p</sub>: فضای پر شده توسط پلیمر

#### مطالعه ریخت‌شناسی<sup>۱</sup>

به منظور مطالعه ریخت‌شناسی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه گردید. تصاویر از سطوح دارای پوشش طلا با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان FESEM مدل TESCAN- MIRA3 ساخت کشور چک تهیه گردید. ولتاژ تصویربرداری ۲۵KV در نظر گرفته شد.

#### آنالیز گرمایی<sup>۲</sup>

اساس روش آنالیز وزن سنجی گرمایی یا TGA بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. آنالیز حرارتی با استفاده از دستگاه ساخت شرکت Dupont کشور آمریکا و مدل TGA 9S1 در دامنه دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در محیط نیتروژن و با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه اندازه‌گیری شد.

#### آزمون مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی

برای انجام آزمون‌های سختی، مقاومت فشار موازی الیاف و مقاومت خمشی، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D143 (1994) تبدیل شدند و اندازه‌گیری خواص به‌وسیله دستگاه 20-STM- SANTAM انجام گرفت. آزمون خمش روی نمونه‌هایی به ابعاد ۲۵×۲۵×۴۱۰ (شعاعی\*مماسی\*طولی) میلی‌متر و با سرعت بارگذاری ۱/۳ میلی‌متر بر دقیقه، آزمون فشار موازی الیاف روی نمونه‌هایی به ابعاد ۲۵×۲۵×۱۰۰ (شعاعی\*مماسی\*طولی)

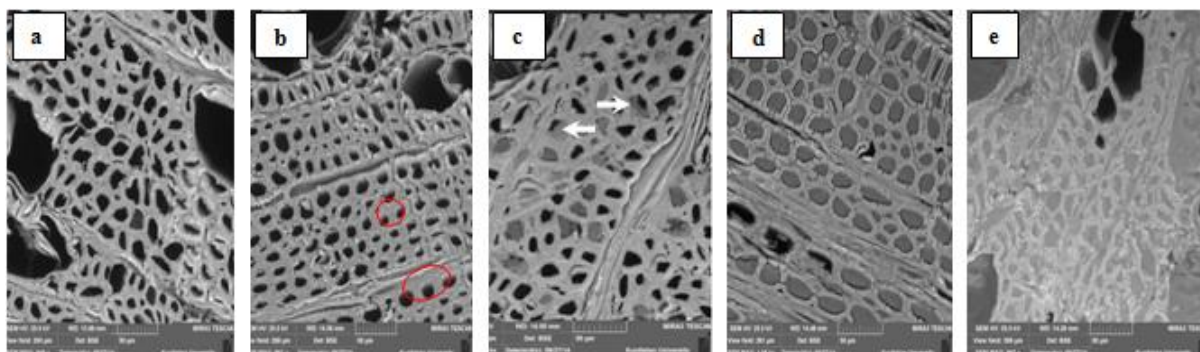
<sup>3</sup>. Field Emission- Scanning electron microscopy

<sup>4</sup>. Thermogravimetric Analysis

<sup>5</sup>. Weight loss

امر قابل انتظار بود زیرا انیدرید مالئیک با بسپارهای دیواره-های سلولی واکنش می‌دهد و جایگزین گروه‌های هیدروکسیل بسپارها می‌شود. با افزودن گلیسیدیل-متاکریلات، پلیمر نه تنها حفرات سلولی را پر نمود، بلکه بدون فاصله مشهودی به دیواره سلولی متصل شد (شکل e (۱)).

اگرچه با مشاهده فاصله بین پلیمر و دیواره سلولی به نظر نمی‌رسد که پلیمر در واکنش با دیواره سلولی باشد (فلش-های سفیدرنگ نشان‌دهنده فاصله بین پلیمر و دیواره سلولی است). ترکیب استایرن/انیدرید مالئیک (شکل d (۱) در مقایسه با چندسازه چوب پلیمر حاوی استایرن، برهمکنش خوبی با سطح بیرونی حفرات سلولی دارد. این



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تیمارهای مختلف: شاهد (a)، اصلاح شده با انیدرید مالئیک (b)، اشباع شده با استایرن (c)، اشباع شده با انیدرید مالئیک/استایرن (d)، سطح اشباع شده با انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات (e).

که توزیع انرژی حرارتی در اغلب پیوندها را میسر می‌سازد. به نظر می‌رسد که در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، جرم باقیمانده نمونه‌های چوب پلیمر نسبت به شاهد کاهش یافت. این نتیجه می‌تواند ناشی از تجزیه ترکیب گلیسیدیل متاکریلات/استایرن از سطح اجزای چوب باشد. همچنین مشاهده شد که حداکثر افت جرم چوب پلیمر بالاتر از چوب شاهد است. در توجه کاهش وزن بیشتر نمونه‌های چوب پلیمر اظهار شد که احتمالاً برهمکنش قوی بین استایرن، گلیسیدیل متاکریلات و انیدرید مالئیک با چوب، ساختار شبکه‌ای ایجاد کرده است که به عنوان یک سد عمل کرد. در تماس با حرارت، فرآورده‌های حاصل از تجزیه ترکیبات تشکیل‌دهنده سطوح، امکان ورود به داخل چوب پلیمر را نداشته و این امر به کاهش وزن بیشتر نمونه‌های چوب پلیمر منتهی شد [۲۱]. جدول ۲ خواص گرمایی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده را نشان می‌دهد.

### پایداری گرمایی

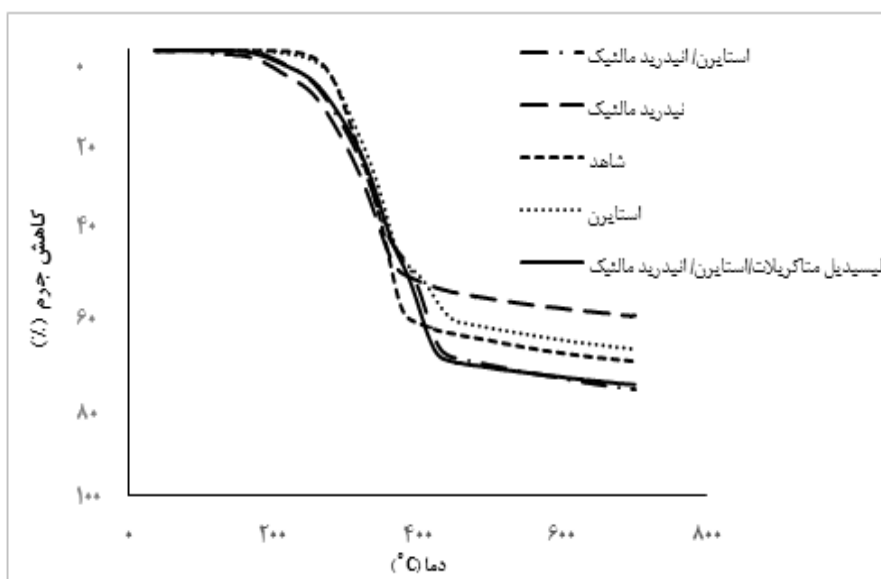
در شکل ۲ رفتار گرمایی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده آورده شده است. اجزای تشکیل‌دهنده چوب (سلولز، همی سلولز و لیگنین) در دمای مختلفی تخریب می‌گردند. سلولز به علت درجه بلورینگی بالا در برابر حرارت مقاوم است. از سوی دیگر، همی سلولز و لیگنین آمورف هستند و تخریب آن‌ها قبل از سلولز شروع می‌شود [۱۹]. در تیمار با انیدرید مالئیک تنها یک کاهش جرم بین دمای ۴۵۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید که به ثبات گرمایی بالاتر همی سلولز بعد از استری شدن مربوط است [۲۰]. بر اساس نتایج، پایداری گرمایی تیمار تلفیقی بالاتر از نمونه شاهد بود. ترکیب انیدرید مالئیک/گلیسیدیل متاکریلات/استایرن با تشکیل یکنواخت پلیمر داخل چوب، مسدودکنندگی ساختار متخلخل چوب و پایداری را ایجاد می‌کند. منبع اصلی این پایداری، برهمکنش شیمیایی پیش پلیمر با اجزای چوب و اتصال شیمیایی جدید است

جدول ۲- خواص گرمایی نمونه‌های شاهد اصلاح شده

سطوح اصلاح	Ti (°C)	Tmax (°C)	WTma (%)	Tf (°C)	WTf (%)
شاهد	۲۴۱	۳۲۵	۲۵/۶۳	۳۷۰	۵۴/۲۲
استایرن	۲۵۹	۳۹۴	۴۹/۴۶	۴۴۰	۵۹/۴۷
انیدرید مالئیک	۲۰۱	۳۳۲	۳۳/۰۶	۳۷۶	۴۹/۸۶
انیدرید مالئیک/ استایرن	۲۲۲	۳۸۰	۴۶/۹۲	۴۲۷	۶۶/۲۲
انیدرید مالئیک/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات	۲۳۰	۳۸۶	۵۰/۷۸	۴۲۵	۶۷/۹

Ti = دمای شروع تخریب، Tmax = دمای حداکثر تخریب، WTMAX = کاهش وزن متناظر با حداکثر دمای تخریب،

Tf = دمای تخریب نهایی، WTf = کاهش وزن متناظر با دمای تخریب نهایی

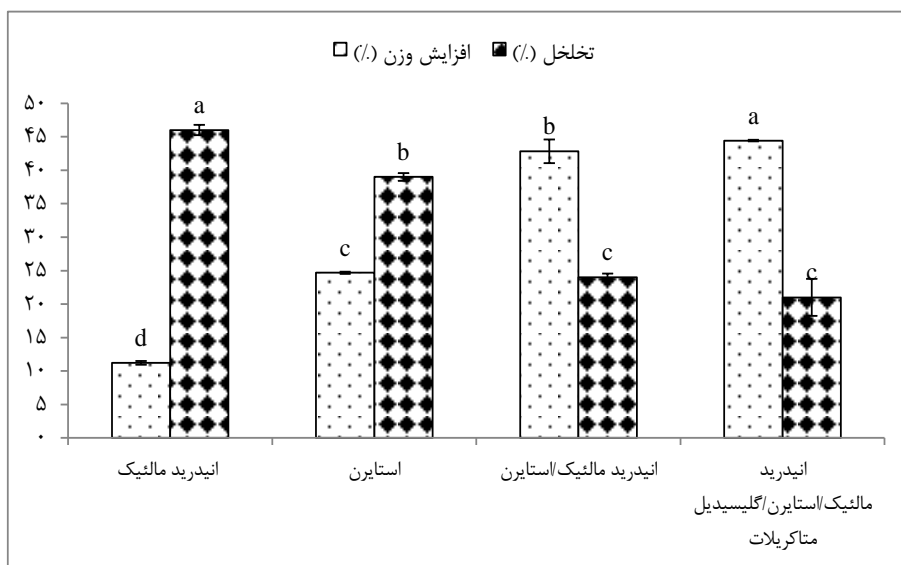


شکل ۲- نمودار آنالیز گرمایی در نمونه‌های شاهد و اصلاح شده

### ویژگی‌های مکانیکی و زیستی

شکل ۳ افزایش وزن سطوح مختلف اصلاح و حفرات سلولی خالی را نشان می‌دهد. افزایش وزن ناشی از اصلاح در تیمارهای مختلف انیدرید مالئیک، استایرن، انیدرید مالئیک/ استایرن و انیدرید مالئیک/ استایرن/ گلیسیدیل- متاکریلات به ترتیب، ۱۱/۲۱، ۲۴/۶۹، ۴۲/۸۳ و ۴۴/۴۲ درصد گزارش گردید. در نمونه‌های حاوی مونومر، فضای پر شده در حفرات سلولی افزایش یافته و فضای خالی کمتری در ساختار چوب باقی ماند که نشان‌دهنده پلیمر شدن کارآمد مونومر به صورت ماده جامد داخل چوب

است. تخلخل تیمارهای انیدرید مالئیک/ استایرن و انیدرید مالئیک/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات باهم اختلاف معنی-داری نداشتند. در نمونه‌های اصلاح شده با انیدرید مالئیک، استایرن، انیدرید مالئیک/ استایرن و انیدرید مالئیک/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات تخلخل ۴۶، ۳۹، ۲۴ و ۲۱ درصد برآورد شد. بر اساس نتایج، برهمکنش قوی بین چوب و پلیمر تلفیقی انیدرید مالئیک/ استایرن/ گلیسیدیل متاکریلات به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر با دیواره سلولی و کاهش تخلخل چوب منتهی می‌شود [۲۲، ۲۳].



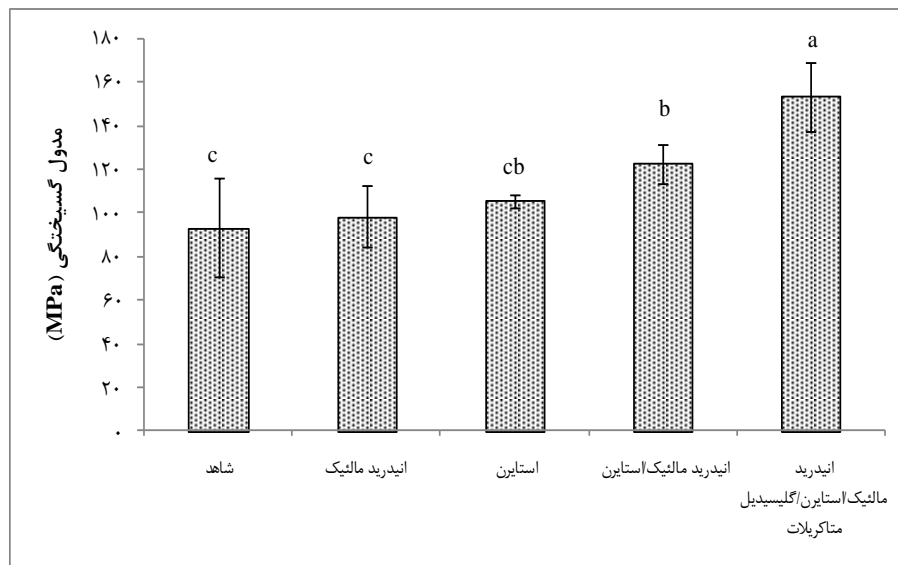
شکل ۳- اثر تیمارهای مختلف بر افزایش وزن و تخلخل نمونه‌های اصلاح‌شده

۱۳/۱۳، ۱۶/۶۵ و ۳۳/۹۰ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت. در واقع، وجود پلیمر در چوب سفتی دیواره نازک سلولی را برای جلوگیری از کمانش تحت فشار بار به اندازه کافی بالا برده است [۲۴، ۲۵]. بهبود خواص خمشی در تیمار تلفیقی (انیدرید مالئیک/ استایرن/ گلیسیدیل-متاکریلات) ممکن است به برهمکنش بهتر بین مونومر و چوب به واسطه حضور انیدرید مالئیک در دیواره سلولی نسبت داده شود. گلیسیدیل متاکریلات نیز از طریق گروه اپوکسی با انیدرید مالئیک و از سمت پیوند دوگانه کربن-کربن با مونومر استایرن واکنش داد که باعث افزایش چسبندگی و سازگاری بین دیواره سلول چوب و استایرن می‌شود [۱۰]. تشکیل یک پلیمر قوی پوشش‌دهنده روی سطح ثبات جانبی دیواره سلول چوب را تقویت می‌کند [۱۷، ۲۲]. سفتی پلیمر تشکیل شده در چوب به افزایش مقاومت آن کمک می‌کند [۲۴]. اثر مهارکنندگی با اثر متقابل بین استایرن و انیدرید مالئیک با گروه‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. این اثر در محدوده بار الاستیک بیشتر نمایان است، گرچه این تقویت و نگهداری دیواره سلولی تا مرحله پلاستیک و شکست هم ادامه داشته است [۱۸].

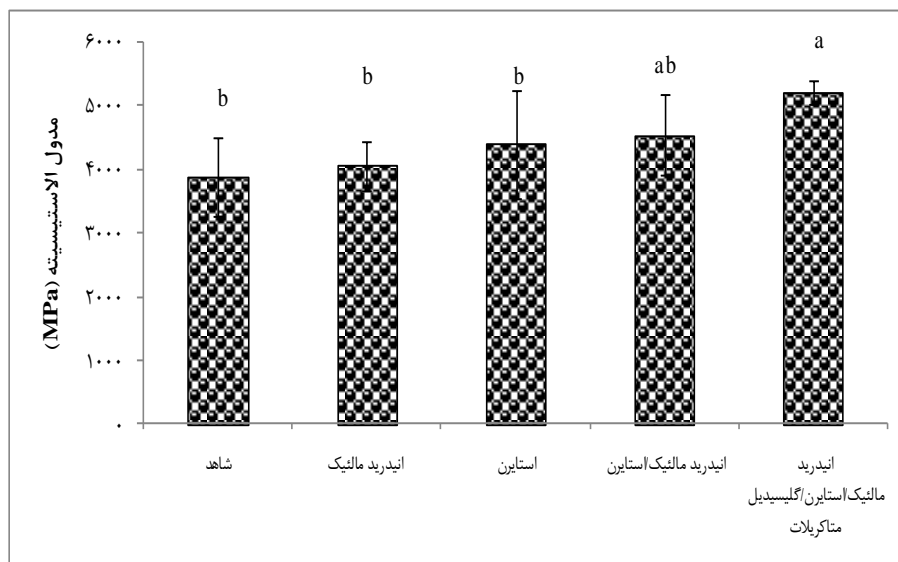
### خواص مکانیکی

#### خواص خمشی

شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب میانگین مدول گسیختگی و الاستیسیته نمونه‌های شاهد و اصلاح شده را نشان می‌دهد. طبق نتایج مدول الاستیسیته و گسیختگی، بین تیمارهای مختلف استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات و نمونه‌های شاهد در سطح اعتماد ۹۹ درصد اختلاف معنی‌دار مشاهده شد، ولیکن اختلاف بین سطوح شاهد و انیدرید مالئیک معنی‌دار نبوده است. بر اساس نتایج، میانگین مدول گسیختگی از ۹۳/۲۶ MPa در نمونه‌های شاهد به حداکثر ۱۵۳/۷ MPa در سطح تلفیقی انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات افزایش یافت. مدول گسیختگی نمونه‌های اصلاح شده با انیدرید مالئیک، استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات، به ترتیب ۵/۶۸، ۱۳/۴۱، ۳۱/۵۲ و ۶۴/۸۰ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت. مدول الاستیسیته نمونه‌های اصلاح شده با انیدرید مالئیک، استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات به ترتیب ۴/۲۴،



شکل ۴- اثر سطوح مختلف اصلاح بر مدول گسیختگی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده



شکل ۵- اثر سطوح مختلف اصلاح بر مدول الاستیسیته نمونه‌های شاهد و اصلاح شده

### فشار موازی الیاف و سختی

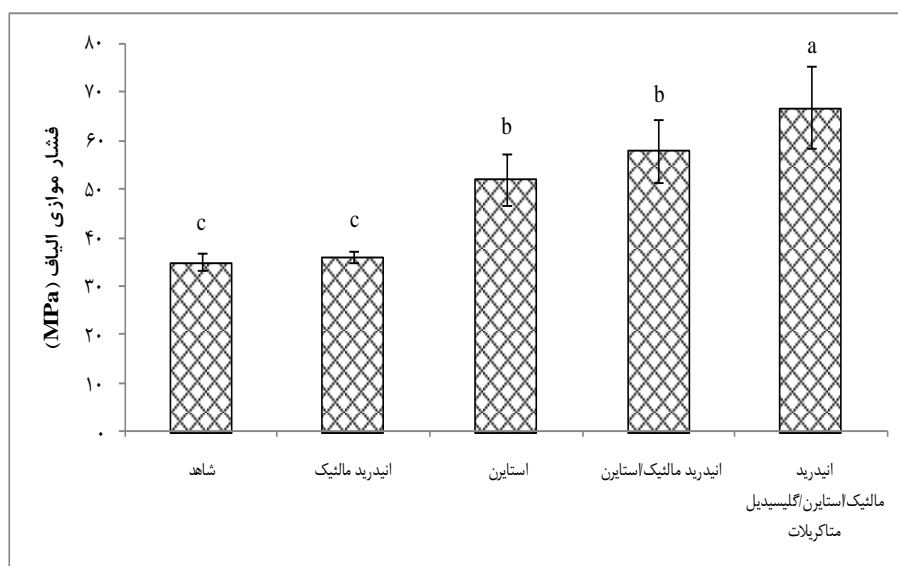
میانگین فشار موازی الیاف نمونه‌های شاهد و اصلاح شده در شکل ۶ نشان داده شده است. طبق نتایج گروه بندی دانکن، فشار موازی الیاف و سختی نشان داد که اختلاف معنی داری بین نمونه‌های شاهد و اصلاح شده با انیدرید مالئیک وجود نداشت، اما بین سایر تیمارها با شاهد اختلاف معنی داری مشاهده شد. چوب شاهد با دیواره نازک و حفرات سلولی خالی، در مقابل فشار موازی الیاف دچار کم‌انرژی می‌شود. حضور پلیمر در حفره با ایجاد پوشش بر دیواره و افزایش ضخامت آن، موجب ثبات و

استحکام جانبی می‌شود. بیشترین مقدار فشار موازی الیاف مربوط به اصلاح با انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل-متاکریلات بود که ۹۱/۰۵ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت. افزایش ضخامت دیواره سلولی با پلیمر و واکنش گلیسیدیل متاکریلات با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب تا حد زیادی ثبات جانبی آن را تحت فشار موازی الیاف افزایش می‌دهد [۲۶]. همچنین این موضوع می‌تواند ناشی از سفتی پلیمر و کاهش فضاهای خالی بین ذرات و ماده زمینه‌ای باشد. در واقع تشکیل پلیمر داخل

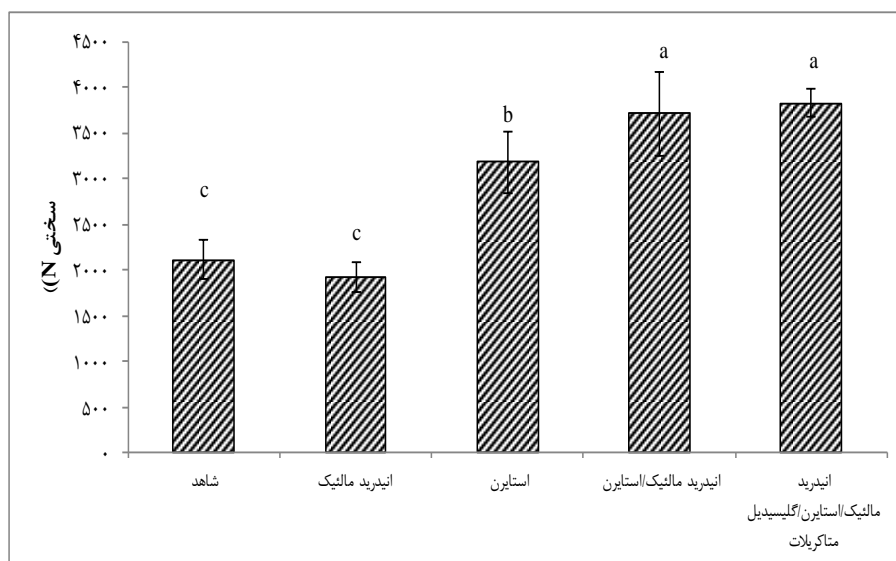


نشان داد که به ساختار پلیمری سفت‌وسخت تشکیل‌شده در چوب و پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده بین گروه اپوکسی گلیسیدیل‌متاکریلات و گروه‌های هیدروکسیل چوب نسبت داده می‌شود [۴]. به عبارت دیگر گلیسیدیل‌متاکریلات با ایجاد اتصالات عرضی و درگیر کردن گروه‌های هیدروکسیل آزاد چوب باعث بهبود سختی چوب شده است [۲۵]. همچنین، رطوبت چوب بر ویژگی‌های مکانیکی مؤثر است. در چندسازه چوب پلیمر حاصل، رطوبت‌پذیری چوب کاهش می‌یابد. منطقی است که انتظار داشته باشیم کاهش گروه‌های هیدروکسیل در دسترس، شبکه هیدروکسیل پیوسته را در دیواره سلول کاهش داده و باعث کاهش انعطاف‌پذیری چوب می‌شود.

چوب، نسبت فضای خالی آن را کاهش داده و مقدار نیروی لازم برای تغییر شکل چوب پلیمر را افزایش می‌دهد [۹]. مطابق نتایج، بیشترین مقدار سختی در تیمار انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات و کمترین مقدار در نمونه‌های انیدرید مالئیک به ترتیب، ۳۸۳۴/۳۱ و ۱۹۲۴/۷۱N گزارش شد (شکل ۷). سختی در تیمارهای استایرن، انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات نسبت به نمونه‌های شاهد به ترتیب، ۵۰/۴۰، ۷۲/۴۲ و ۸۱/۱۵ درصد افزایش یافت. نوع پلیمر، اتصال‌دهنده‌های عرضی، روش و میزان پلیمرشدن روی سختی چوب پلیمر تأثیر می‌گذارد. سختی در نمونه‌های اصلاح‌شده با انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل‌متاکریلات بیشترین افزایش را



شکل ۶- اثر سطوح مختلف اصلاح بر فشار موازی الیاف نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده

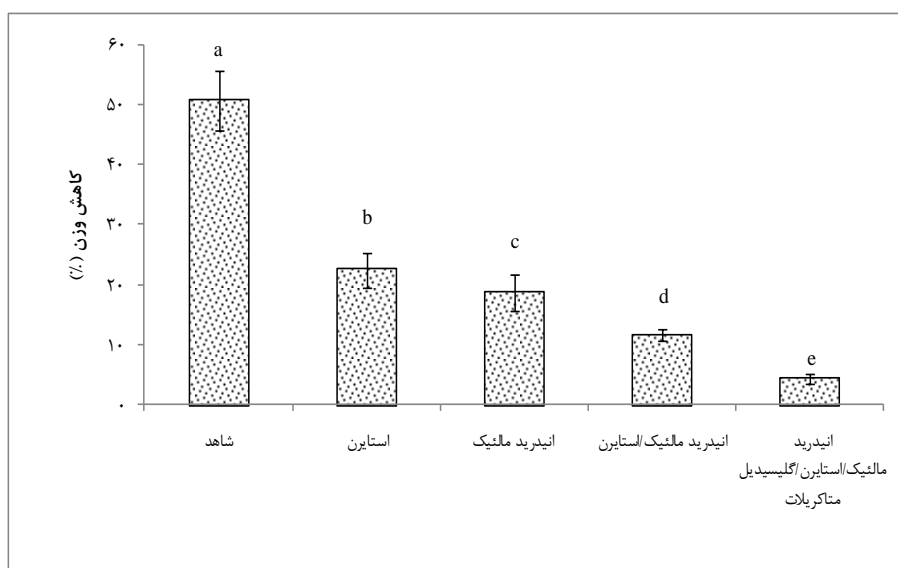


شکل ۷- اثر سطوح مختلف اصلاح بر سختی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده

سلول چوب واکنش دهد و یک گروه استری متصل به دیواره‌های سلولی چوب و گروه کربوکسیل جدید ایجاد نماید [۱۰]. گلیسیدیل متاکریلات نیز می‌تواند به وسیله گروه اپوکسی ساختارش با گروه‌های هیدروکسیل چوب حاوی انیدرید مالئیک و از طریق پیوند دوگانه با استایرن واکنش دهد [۲۶، ۲۷]. پر شدن مکان‌های فوق، موجب کند شدن حرکت مولکول‌های آب و کاهش نهم‌پذیری چوب پلیمر می‌شود که به جلوگیری از رشد و گسترش قارچ‌ها می‌انجامد [۱۱، ۲۸]؛ بنابراین ریسه‌ها و آنزیم‌های پوسیدگی قارچی نمی‌توانند وارد حفرات و ریز روزنه‌های دیواره سلولی اصلاح شده شوند [۱۹، ۲۴]. بهبود مقاومت زیستی را می‌توان به جانشینی گروه‌های هیدروکسیل توسط ترکیبات اصلاحی نیز نسبت داد که با تغییر در ترکیبات چوب، آن را برای آنزیم‌های قارچ غیرقابل شناسایی می‌کنند [۱۷]. پلیمر، حفرات سلولی را مسدود کرده و مانع حرکت میسیلیوم قارچ در حفرات و از آنجا به پونکتواسیون‌ها و نهایتاً به دیواره سلول‌ها می‌شود [۸].

#### مقاومت به پوسیدگی

طبق نتایج گروه‌بندی دانکن، بین مقاومت به پوسیدگی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده اختلاف معنی‌داری وجود داشت (جدول ۲). در شکل ۶ کاهش وزن نمونه‌ها متعاقب تخریب زیستی ناشی از قارچ پوسیدگی سفید رنگین‌کمان نشان داده شده است. بیشترین کاهش وزن در نمونه‌های شاهد، ۵۰/۷۱ درصد بود، اما در نمونه‌های اشباع شده با انیدرید مالئیک، استایرن و تلفیقی انیدرید مالئیک/استایرن و انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات، به ترتیب ۱۸/۵۸، ۲۲/۴۵، ۱۱/۶۰ و ۴/۳۵ درصد بود. اصلاح با مونومر، مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید چوب پلیمر را بهبود بخشید که طی اصلاح با انیدرید مالئیک این اثر محسوس‌تر بود و بالاترین مقاومت در تیمار انیدرید مالئیک/استایرن/گلیسیدیل متاکریلات مشاهده شد. با کاهش رطوبت دیواره‌های سلولی، حداقل رطوبت مورد نیاز برای رشد قارچ تأمین نمی‌شود [۱۷]. انیدرید مالئیک با یک گروه انیدرید فعال می‌تواند با گروه هیدروکسیل دیواره



شکل ۶- اثر سطوح مختلف اصلاح بر کاهش وزن نمونه‌های شاهد و اصلاح شده در برابر قارچ پوسیدگی سفید

توان به برهمکنش کمپلکس پلیمر با دیواره‌های سلولی اصلاح شده و توزیع یکنواخت و همگن آن در حفرات سلولی نسبت داد. اصلاح دیواره با انیدرید مالئیک و گلیسیدیل متاکریلات از طریق کاهش و مسدود شدن گروه‌های هیدروکسیل، تغییر ساختار هلوسلولز و کاهش رطوبت دیواره سلولی و حضور پلیمر به عنوان یک مانع فیزیکی سخت در چوب، از توسعه و گسترش میسلیوم-های قارچ جلوگیری نموده است. پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آتی اثر اصلاح ترکیبی بر میزان مقاومت چوب در برابر هوازدگی و سایر عوامل مخرب زنده از قبیل موربانه و با هدف ارتقای کاربری گونه‌های چوبی سریع-الرشد نیز ارزیابی گردد.

## نتیجه‌گیری

اصلاح دیواره با انیدرید مالئیک و حضور گلیسیدیل-متاکریلات با پر کردن حفرات و برهمکنش قوی در کمپلکس چوب پلیمر، به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر با دیواره سلولی و پایداری حرارتی منتهی شد. افزایش وزن ناشی از اصلاح شیمیایی دیواره و حضور جفت‌کننده با پلیمر شدن کارآمد مونومر، به کاهش تخلخل چوب و بهبود مقاومت‌های مکانیکی و زیستی چوب انجامید. واکنش‌پذیری بالای انیدرید مالئیک و مونومر دوعاملی گلیسیدیل متاکریلات با چوب و پلیمر منجر به بهبود چسبندگی و سازگاری پلیمر به دیواره سلولی شد. بهبود معنی‌دار خواص مکانیکی سطوح اصلاح شده را می

## منابع

- [1] Moheby, B., 2003. Modification of wood and lignocellulosic materials and their technology, National Conference of processing and cellulosic materials usage, 1-2 October. Rezvanshahr, 205-214. (In Persian).
- [2] Jahantigh, H., Omidvar, A. and Khazaian, A., 2013. Distribution of Polymer in environmentally friendly modified wood. In: The first national conference of protection and planning of environment. Iran, Hamedan, Feb. 21:1-6. (In Persian).
- [3] Bavaneghi, F., Ghorbani, M. and Kargarfard, A., 2012. Effects of acetylation and press time on heat transfer in particleboard mat from Hornbeam wood (*Carpinus betulus*). Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 27 (3): 510-521. (In Persian).
- [4] 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.

- [5] Schnieder M.H., 1994. Wood- polymer composites. *Wood Fiber Science*, 26(1): 142-151.
- [6] Li, Y., Dong, X., Lu, Z., Jia, W. and Liu, Y., 2013. 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.
- [7] Kaki, R., Ghorbani, M. and Omidvar, A., 2014. Effect of styrene and methyl methacrylate monomers on mechanical properties and decay resistance of beech (*Fagus Orientalis*). *Journal of Forest and Wood Products*, 68(1):195-207. (In Persian).
- [8] Omidvar, A., 2009. *Wood polymer composite*, 1th Ed., Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources press, Gorgan, 127 p. (In Persian).
- [9] 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.
- [10] Li, Y., Liu, Y.X., Wang, X.M, Liu, Q, Yu, H.P. and Li, J., 2011. Wood-Polymer Composites Prepared by the In Situ Polymerization of Monomers within Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 119: 3207–3216.
- [11] Nikkhah Shahmizadi, A., Ghorbani, M. and Amininasab, S.M., 2015. Investigation on the mechanical and decay resistance properties of wood modified with maleic anhydride and methyl metacrylate. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(3): 491-502. (In Persian).
- [12] Li, Y., Meng, X., Li, J. and Liu, Y., 2010. Performance of wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of styrene. *Applied Mechanics and Materials Vols*, 26(28): 181-185.
- [13] 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.
- [14] Standard test method for small clear specimens of timber. Designation, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, ASTM- D143 Standard, 1994.
- [15] *Wood preservatives. Method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values.* Beuth Verlag GmbH, Berlin, European standards, EN 113, 1996.
- [16] Devi, RR and Maji, T.K., 2006. Effect of chemical modification with styrene and glycidyl methacrylate on the properties of the pinewood. *Indian Journal of Engineering & Material Sciences*, 13: 149-154.
- [17] Li, Y., Liu, Y.X., Wang, X.M, Liu, Q, Yu, H.P. and Li, J., 2011. Wood-Polymer Composites Prepared by the In Situ Polymerization of Monomers within Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 119: 3207–3216.
- [18] Schnieder, M.H., Brebner, K.I. and Hartley, I.D., 1991. Swelling of a cell- lumen filled and wall bulked wood- polymer composite in water. *Wood and Fiber Science*, 23(2): 165-172.
- [19] Hill, C.A.S., 2006. *Wood modification: Chemical, Thermal and Other Processes.* Wiley Series in Renewable Resources. Wiley and Sons: Chichester, Sussex, UK, 260p.
- [20] Bodirlau, R., Teaca, C.A. and Spiridon, I., 2008. Chemical modification of beech wood: effect on thermal. *Bioresources*, 3(3): 789-800.
- [21] Devi R.R. and Maji T.K., 2012. Chemical modification of simul wood with styrene- acrylonitrile copolymer and organically modified nanoclay. *Wood science technology*. 46: 299-315.
- [22] Devi, R.R. and Maji, T.K., 2007. Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood-polymer composites. *Polymer Composites*, 28(1): 1-5.
- [23] 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.

- [24] Yildiz, Ü.C., Yildiz, S. and Gezer, E.D., 2005. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in Turkey. *Bioresource Technology*, 96(9): 1003-1011.
- [25] Lawniczak, V.M., 1973. Effect of moisture content changes on the strength of polystyrene modified wood. *Holzforschung*, 25(2): 38-43.
- [26] Rozman, H.D., Kumar, R.N., Abdul Khalil, H.P.S., Abusamah, A., Lim, P.P. and Ismail, H., 1997. Preparation and properties of oil palm frond composite on methacrylic silane and glycidyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 33(3): 225- 230.
- [27] Rozman, H.D., Banks, W.B. and Lawther, M.L., 1994. Improvement of fiberboard properties through fiber activation and subsequent copolymerization with vinyl monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(2): 191- 200.
- [28] Hill, C.A.S., Hale, M.D., Ormondroyd, G.A., Kwon, J.H. and Forster, S.C., 2006. Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed to the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Holzforschung*, 60: 625-629.

## Effect of cell wall modification of styrene wood polymer with maleic anhydride and glycidyl methacrylate on thermal and mechanical behaviors and natural durability of composite

### Abstract

This research investigated the effect of maleic anhydride and glycidyl methacrylate on thermal and mechanical behaviors and natural durability of wood polymer made from hornbeam and styrene monomer. Samples of mechanical and biological tests were prepared in five levels; control, modified with maleic anhydride (MA), styrene (ST), maleic anhydride/styrene (MA-ST) and maleic anhydride/styrene/glycidyl methacrylate (MA-ST-GMA), according to ASTM D143 and EN113 standards, respectively. Impregnation was performed by vacuum- pressure method using experimental cylinder. Samples treated by MA were heated in oven for 4 hours at 120°C. After the impregnation with styrene monomer, polymerization was performed in oven at 90°C for 24 hours, and subsequently at 103±2°C for the same period. Bulking of modified wood with MA, the presence of ST in the cell cavities, and interaction between polymer and cell wall through modification with MA and GMA were confirmed by scanning electron microscopy. Formation of network structure due to the reactions between ST, GMA, MA and wood resulted in an improved thermal stability of composite. Weight gain was increased from 24.69% to 42.83 and 44.42 in MA-ST and MA-ST-GMA samples, respectively, due to modification in styrene samples. The lowest porosity (21%) was observed in MA-ST-GMA samples. The highest improvement of mechanical properties was measured in MA-ST-GMA samples compared with the control. MA with double bonds and carboxylate group showed a high reactivity with wood and polymer. In addition, difunctional GMA monomer caused better adhesion of polymer to cell wall through the reaction by hydroxyl group or MA and styrene monomer. A significant improvement in the mechanical properties of modified levels can attributed to interaction of polymer complex with modified cell walls and uniform distribution of polymer in cell lumens. Cell wall modification with MA and presence of GMA prevented the development of fungi mycelium through reduction and blocking of hydroxyl groups, changing the hollocellulose structure, and the presence of polymer in wood as a hard physical barrier.

**Keywords:** wood-polymer, mechanical properties, glycidyl methacrylate, maleic anhydride, decay resistance.

F. Heydari<sup>1</sup>  
M. Ghorbani<sup>2\*</sup>  
S.M. Zabihzadeh<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Sc. Student, Department of Wood and paper, Natural Resources Faculty, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, I.R. Iran.

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Corresponding author:  
[ghorbani\\_mary@yahoo.com](mailto:ghorbani_mary@yahoo.com)

Received: 2016/05/31  
Accepted: 2016/06/26