

بررسی میکروسکوپی اثرات اصلاح سطح چوب با فرایند سل ژل بر کیفیت پوشش‌دهی آن با پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان

چکیده

در این تحقیق با استفاده از مطالعات میکروسکوپی اثرات اصلاح سطح چوب صنوبر با فرایند سل ژل بر کیفیت پوشش‌دهی آن با پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان برای کاربرد در فضای باز بررسی شد. برای این منظور از پوشش سل ژل ترا اتوکسی سیلان استفاده شد و پس از خشک شدن آن، پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان با دستگاه فیلم کش اعمال شد. کیفیت پوشش‌دهی با استفاده از میکروسکوپ‌های فلئورسنت، لیزری (CLSM)، الکترونی (EDX-SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات EDX حاکی از حضور گروه‌های سیلانی در نمونه اصلاح‌شده با فرایند سل ژل بود. نتایج مطالعات میکروسکوپی فلئورسنت نشان داد که برخلاف پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان که فقط حفرات سلولی را پر کرده بودند، پوشش سل ژل بیشتر در دیواره‌های سلولی نفوذ کرده است. مطالعات میکروسکوپ CLSM نشان داد که در اثر آمایش سطح چوب با فرایند سل ژل از میزان زبری پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان در اثر هوازگی کاسته می‌شود.

واژگان کلیدی: پوشش‌دهی، آلکیدی، پلی‌اورتان، سل ژل، هوازگی.

هادی غلامیان^۱
اصغر طارمیان^{۲*}
کامبیز پورطهماسی^۳

^۱ استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

^۲ دانشیار 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

مسئول مکاتبات:

tarmian@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵

مقدمه

در دهه‌های اخیر با عرضه رنگ‌ها و پوشش‌های جدید که قابلیت حفاظتی بالایی دارند انتظارات بیشتری در خصوص افزایش عمر مفید مواد طبیعی مانند چوب ایجاد شده است [۱]. خواص حفاظتی پوشش‌ها یکسان نبوده و وابسته به پارامترهای زیادی مانند ماهیت رزین، روش آمایش سطح، پرداخت کاری، ضخامت پوشش و وجود رنگ‌دانه تقویتی و غیره است [۲، ۳]. یکی از عوامل مؤثر بر کیفیت رنگ‌کاری چوب، نوع و کیفیت پرداخت چوب است و در تولید مبلمان چوبی، فرآیندهای پرداخت

رنگ‌کاری اهمیت زیادی داشته و در ارزیابی فنی، اقتصادی و زیباشناختی در نظر گرفته می‌شوند [۴]. بررسی‌ها بر روی تأثیر عوامل جوی بر قدرت چسبندگی، برشی و کششی رنگ‌های الکیدی پایه روغنی و آکریلیکی نشان داد که به‌طور کلی هوازگی پوشش‌ها موجب کاهش میزان چسبندگی آن‌ها می‌گردد و میزان مقاومت به برش و کشش فیلم‌های رنگی نیز کاهش می‌یابد [۵]. همچنین مطالعات بر روی بررسی تأثیر رطوبت چوب بر روی میزان چسبندگی پوشش‌های رنگی نشان داد که با افزایش میزان رطوبت میزان چسبندگی

کاهش می‌یابد [۶].

نفوذ و میزان خمیدگی پوشش‌ها در اثر هوازدگی افزایش می‌یابد [۱۳، ۱۴]. میکروسکوپ هم‌کانون CLSM ابزار مناسبی برای بررسی میزان زبری پوشش‌های گوناگون [۱۵، ۱۶] و بررسی محل اتصال پوشش‌ها با سطح چوب، میزان سایش و درک مکانیسم چسبندگی پوشش‌ها است [۱۷، ۱۸]. با استفاده از میکروگراف‌های میکروسکوپ پویشی^۳ می‌توان پوشش‌های سل ژل قرار گرفته بر روی بافت‌های چوب نظیر فیبرها، آوندها و تراکئیدها را مشاهده کرد [۱۱، ۱۶، ۱۹]. تاکنون تحقیقی در ارتباط با مکانیسم اثر آمایش سطح چوب از طریق ایجاد نانو فیلم سیلانی به روش سل ژل بر نفوذ پوشش در بافت چوب و مقاومت آن در برابر هوازدگی در مقیاس میکروسکوپی انجام نشده است. این تحقیق بر این فرضیه استوار است که استفاده از فرایند سل ژل می‌تواند نفوذ پوشش‌ها را افزایش داده و در نهایت موجب کاهش زبری سطح پوشش در اثر هوازدگی شود؛ بنابراین، در تحقیق حاضر اثرات آمایش سطح چوب با فرایند سل ژل بر کیفیت پوشش‌دهی با رنگ‌های آلکیدی و پلی‌اورتان و نفوذ آن‌ها در بافت چوب قبل و بعد از هوازدگی با استفاده از مطالعات میکروسکوپی مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

روش‌های اجرایی تحقیق

در ابتدا نمونه‌های چوبی خشک‌شده به ابعاد استاندارد $15 \times 10 \times 2$ (L×R×T) برش داده شدند و پس از پرداخت کاری بر روی مقاطع مماسی آن‌ها پوشش‌های سل ژل و پوشش‌های رنگی با استفاده از دستگاه فیلم‌کش ساخت شرکت TQC با ضخامت ۲۰۰ میکرون و سرعت ۱۵ میلی‌متر در ثانیه اعمال شد و در شرایط هوازدگی میدانی قرار داده شدند (جدول ۱). بررسی‌های میکروسکوپی سطوح چوبی پوشش خورده قبل و بعد از هوازدگی انجام شد. برای پوشش‌دهی پوشش‌های ترکیبی، به ترتیب پرداخت کاری، پوشش سل ژل، خشک شدن و پوشش نهایی (آلکیدی و پلی‌اورتان) اعمال شد.

با استفاده از انواع روش‌های پرداخت و اصلاح سطح چوب مانند آمایش سطح با روش سل ژل^۱ بر روی چوب می‌توان شرایط مناسب‌تری را برای پوشش‌دهی فراهم کرد. هرچه پرداخت کاری به‌خوبی انجام شود، نهایتاً خواص ظاهری (براقیت، شفافیت و...) و فیزیکی (چسبندگی به سطح، کشش سطحی و...) پوشش نهایی بهبود می‌یابد. در سال‌های اخیر برای بهبود خواص پوشش‌های سطوح چوبی از ترکیبات جدیدی مانند ارگانوسیلان‌ها و روش سل ژل استفاده می‌شود که جزو ترکیبات سبز به شمار می‌آیند و آلودگی زیست محیط کمتری دارند [۷]. فرایند سل ژل که همچنین با نام رسوب‌دهی محلول شیمیایی از آن یاد می‌شود، یک روش شیمی تر است که در مهندسی و علم مواد به‌طور گسترده استفاده می‌شود. این روش معمولاً برای تولید مواد با شروع از یک محلول کلئیدی (سل) که به‌عنوان پیش ماده برای یک شبکه به‌هم‌پیوسته (ژل) از ذرات گسسته یا پلیمرهای شبکه‌ای است، بکار می‌رود. تحقیقات Tshabalala و Gangstad (۲۰۰۳) نشان دادند که با استفاده از فرایند سل ژل و استفاده از ترکیبات سیلانی متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان^۲ می‌توان شبکه‌های سیلانی مفیدی در سطح چوب ایجاد نمود تا مقاومت به جذب آب چوب افزایش یابد [۸]. هدف از روش سل ژل انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید فیلم‌ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب است که می‌توانند بعد از یک مرحله فرایند شیمیایی با سطح، خواص خاصی را به دنبال داشته باشند [۹]. مهم‌ترین و متداول‌ترین فرایند سل ژل در تهیه مواد پوشش‌ها مورد مصرف در صنایع چوب مسیر الکوکسیدی است [۱۰]. این روش بر اساس شیمی الکوکسیدها بنا نهاده شده است. در اینجا سل از پیش ماده الکوکسید حل‌شده در آب که به‌عنوان یک حلال بکار برده می‌شود تشکیل شده است. در نتیجه هیدرولیز و تراکم این پیش ماده، سل به ژل تبدیل شده که طی خشک‌کردن تحت شرایط خاصی شبکه معدنی از آن تشکیل می‌شود. علاوه بر آن مسیر الکوکسید امکان تهیه محصولات با درجه خلوص و همگنی بالا در دمای پایین تر را میسر می‌سازد [۱۱، ۱۲]. مطالعات میکروسکوپ فلورسنت بر روی پوشش‌های چوب نشان داده است که تخریب سطحی نظیر ترک‌ها و برجستگی‌ها و میزان عمق

^۱ Sol Gel

^۲ Methyltrimethoxysilane

^۳ SEM

جدول ۱- انواع پوشش‌های مورد استفاده

کد پوشش	مواد تشکیل‌دهنده پوشش
شاهد	نمونه شاهد (بدون پوشش)
T	پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان
AS	پوشش سیلر و کیلر آلکیدی پایه حلال
PS	پوشش سیلر و کیلر پلی اورتان پایه حلال
TAS	پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان + پوشش سیلر و کیلر آلکیدی پایه حلال
TPS	پوشش سل‌ژل تترا اتوکسی سیلان + پوشش سیلر و کیلر پلی اورتان پایه حلال

گونه چوبی

آماده‌سازی سطح و زیرسازی آن است. پس از برش چوب به اندازه‌های استاندارد، به‌وسیله سنباده با زبری به ترتیب ۱۲۰ و ۲۸۰ سطح آن پرداخت شد.

الوارهای صنوبر (*Populus nigra*) مورد استفاده از بازار بزرگ چوب‌فروشان کرج واقع در جاده مخصوص کرج تهیه شد. الوارها در کوره چوب خشک‌کنی تا رطوبت حدود ۱۵ درصد خشک شدند و برای رسیدن به رطوبت تعادل ۱۲ درصد (رطوبت نسبی ۶۵ درصد و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) داخل اتاق کليماتيزه قرار داده شدند.

آمایش سطح با فرایند سل‌ژل

مواد سل‌ژل شامل ۹۰ سی‌سی اتانول (۹۵ درصد)، ۱۰ سی‌سی ترکیب شیمیایی سیلانی ۹۸ درصد (تترا اتوکسی سیلان یا گلسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان)، ۱۰ سی‌سی آب مقطر و ۱۰ سی‌سی آمونیاک (۲۸ درصد) در یک ظرف در بسته باهم ترکیب شده (دستگاه هموژنایزر التراسونیک) به‌وسیله دستگاه فیلم‌کش با ضخامت فیلم تر ۲۰۰ میکرون و بر روی سطوح چوب پوشش داده شدند. سپس، پوشش‌ها به ترتیب به مدت ۵ ساعت در دمای محیط (۲۴ درجه سانتی‌گراد) و ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. مراحل فرایند سل‌ژل به‌صورت شماتیک در شکل ۱ نمایش داده شده است.

پوشش‌های مصرفی

سیلر و کیلر آلکیدی استفاده‌شده در این تحقیق تولیدی کارخانه صنایع رنگ و رزین دُرسا شیمی (برلیان) بود و درصد ماده خشک آن بعد از رقیق شدن با تینر و آماده برای رنگ‌کاری ۱۱ درصد و قبل از رقیق شدن با حلال ۳۰ درصد بود. از سیلر و کیلر پلی‌اورتان تولیدی کارخانه صنایع رنگ و رزین پارس اشن استفاده شد و درصد ماده خشک آن بعد از رقیق شدن با تینر و آماده برای رنگ‌کاری ۱۱ درصد و قبل از رقیق شدن با حلال ۴۵ درصد بود.

مطالعات میکروسکوپی

به‌منظور مطالعات میکروسکوپی ابتدا شناساگر رنگی (رنگ‌دانه فلئورسین) با محلول سل‌ژل و پوشش رنگی ترکیب شد و سپس بر روی چوب با استفاده از دستگاه فیلم‌کش اعمال شد. سپس نمونه‌ها به ابعاد $15 \times 20 \times 50$ میلی‌متر برش داده شدند و برای نرم شدن، در محفظه‌ای با رطوبت نسبی ۹۰ درصد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. سپس، با استفاده از دستگاه میکروتوم مدل سارتوریوس ساخت کشور آلمان لایه‌های نازک از سطح پوشش برداشته شد. برای جلوگیری از پیچ خوردن، لایه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در میان ۲ عدد لام شیشه‌ای قرار داده شده و توسط ۲ گیره محکم ثابت شدند.

مواد سل‌ژل

از حلال‌ها شامل استن، اتانول و آمونیاک و ترکیب سیلانی تترا اتوکسی سیلان^۱ برای شستشوی سطوح چوب و ساخت پوشش‌های سل‌ژل استفاده شد. همه مواد از شرکت زیگما-آلدریج^۲ خریداری شدند.

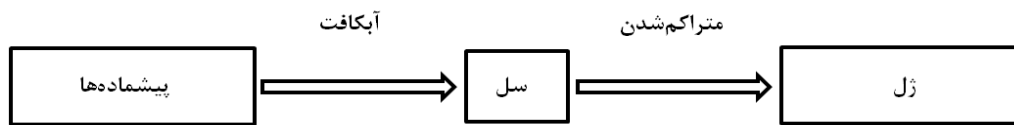
پرداخت‌کاری و شستشوی سطح با حمام

اولتراسونیک

قبل از اعمال هر پوشش بر روی چوب نیازمند به

¹ Tetraethoxysilane

² Sigma Aldrich



شکل ۱- فرایند سل ژل به اختصار

افق معمولاً ۵، ۴۵ و ۹۰ درجه و برابر با زاویه عرض جغرافیایی محل (زاویه ۳۶ درجه، استان البرز شهر کرج) می‌باشند. در این روش نمونه‌ها بر روی سکو به طرف جنوب با یک زاویه ثابت قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها در شرایط محیط به مدت ۲۴۰ روز از ۱۵ شهریورماه سال ۹۳ تا ۱۵ اردیبهشت سال ۹۴ قرار گرفتند.

آزمون آماری

از طرح کاملاً تصادفی برای نمونه‌برداری استفاده شد. با استفاده از نرم‌افزار SPSS، معنی‌داری اختلاف بین میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون چنددامنه دانکن در سطح ۵ درصد تجزیه و تحلیل شد. برای اغلب آزمون‌ها از ۱۰ تکرار استفاده شد.

نتایج و بحث

میکروسکوپ فلورسنت

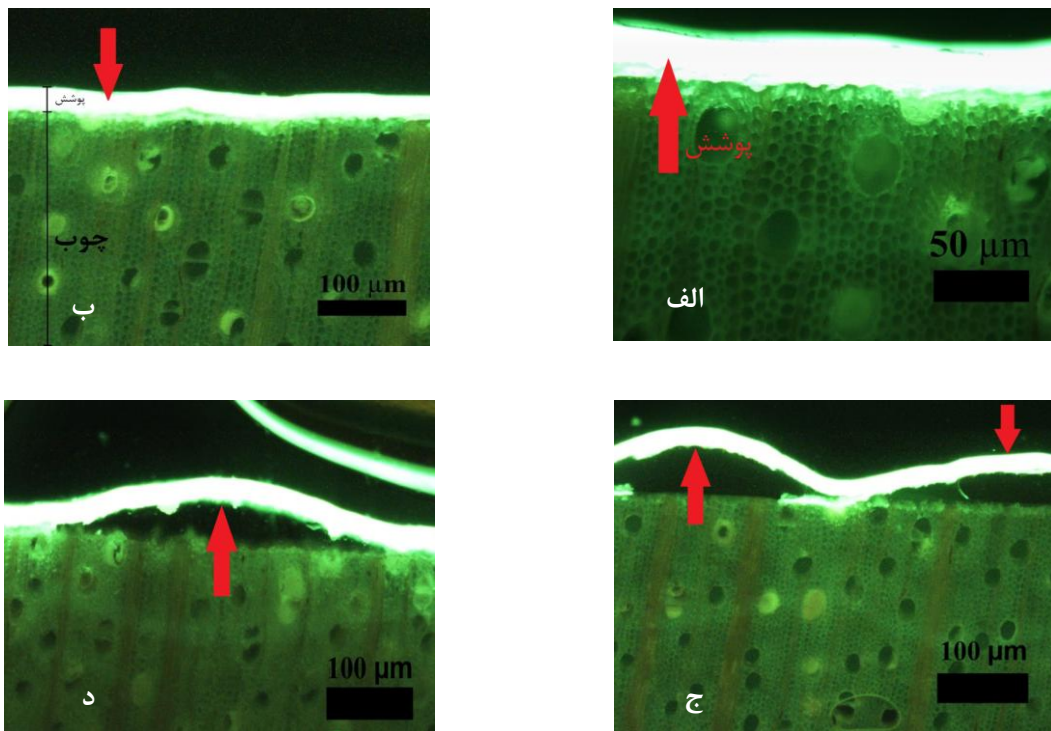
نتایج نشان داد که میانگین ضخامت خشک پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان برابر با 50 ± 5 میکرون و میزان عمق نفوذ آن‌ها در چوب برابر با 50 ± 10 میکرون بود (شکل ۳ الف و ب). محل قرارگیری این پوشش‌ها بیشتر در سطح چوب و داخل حفرات سلولی سطحی مشاهده شد. نتایج نشان داد تفاوت معناداری میان پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان وجود ندارد. همچنین، همان‌طور که در شکل ۲ (ج و د) نشان داده شده است پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان پس از قرار گرفتن تحت شرایط هوازگی تسریع شده دچار تخریب سطحی شدند. این نوع تخریب‌ها به صورت بلندشدن لایه پوشش رنگی و همچنین ترک‌های مویین در سطح چوب قابل مشاهده است. تحقیقات [۶] نیز نشان داد که در اثر هوازگی و افزایش رطوبت، میزان چسبندگی پوشش‌ها کاهش می‌یابد.

از میکروسکوپ فلورسنت مدل Nikon با نور انگیزاننده UV برای بررسی ضخامت پوشش فیلم خشک، نحوه پراکنش پوشش در سطح چوب و عمق نفوذ پوشش‌ها در بافت چوب استفاده شد. همچنین، از شناساگر رنگی که زیر میکروسکوپ به رنگ سبز مشاهده شد، استفاده شد. اندازه‌گیری کمی عمق نفوذ پوشش‌ها با استفاده نرم‌افزار NIS-Elements انجام شد. معیار تعیین عمق نفوذ، فاصله‌ای از سطح چوب بود که در آن دیواره‌های فیبرها مشاهده می‌شود. از میکروسکوپ CLSM جهت بررسی توپوگرافی سطح و میزان زبری پوشش‌ها از میکروسکوپ مدل VK-9700 و استاندارد ۲۵۱۷۸-ISO/DIS3 استفاده شد. زبری خاصیتی از بافت سطحی ماده است که با توپوگرافی ناهموار آن در مقایسه با یک سطح صاف ایده آل شناسایی می‌شود. یک سطح زبر حاوی ناهمواری، برآمدگی و فرورفتگی‌هایی است که به فاصله بسیار کم از یکدیگر قرار گرفته‌اند. هر چه میزان زبری کاهش یابد میزان صافی و صیقلی بودن سطح افزایش یافته و در نهایت موجب افزایش کیفیت سطح می‌گردد. از میکروسکوپ SEM و آنالیز EDX ساخت کارخانه هیتاچی^۱ مدل SU3500 جهت اندازه‌گیری ذرات، شکل هندسی ذرات، شناسایی ترکیبات شیمیایی پوشش، پراکنش ذرات در سطح چوب و محل قرارگیری ذرات بر روی دیواره‌های سلولی استفاده شد.

آزمون هوازگی طبیعی

در این تحقیق از سکوی هوازگی فضای باز ساخت دانشگاه تهران (قطب علمی مدیریت کاربردی گونه‌های چوبی تند رشد) استفاده شد. این آزمون مطابق با استاندارد ISO ۸۷۷ انجام شد. زاویه‌های متداول جهت قرار دادن نمونه‌ها در معرض نور در دامنه نزدیک به سطح

^۱ Hitachi HTA

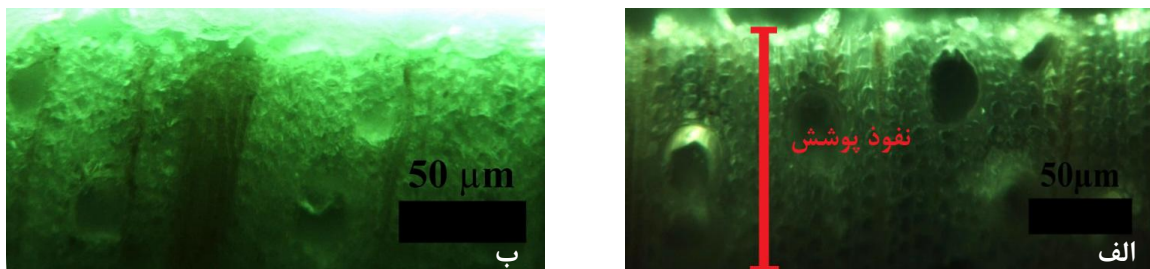


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی محل قرارگیری پوشش‌های آلکیدی (الف و ج) و پلی‌اورتان (ب و د) قبل و بعد از هوازدگی؛ شکل‌های بالا: قبل از هوازدگی و شکل‌های پایین: بعد از هوازدگی

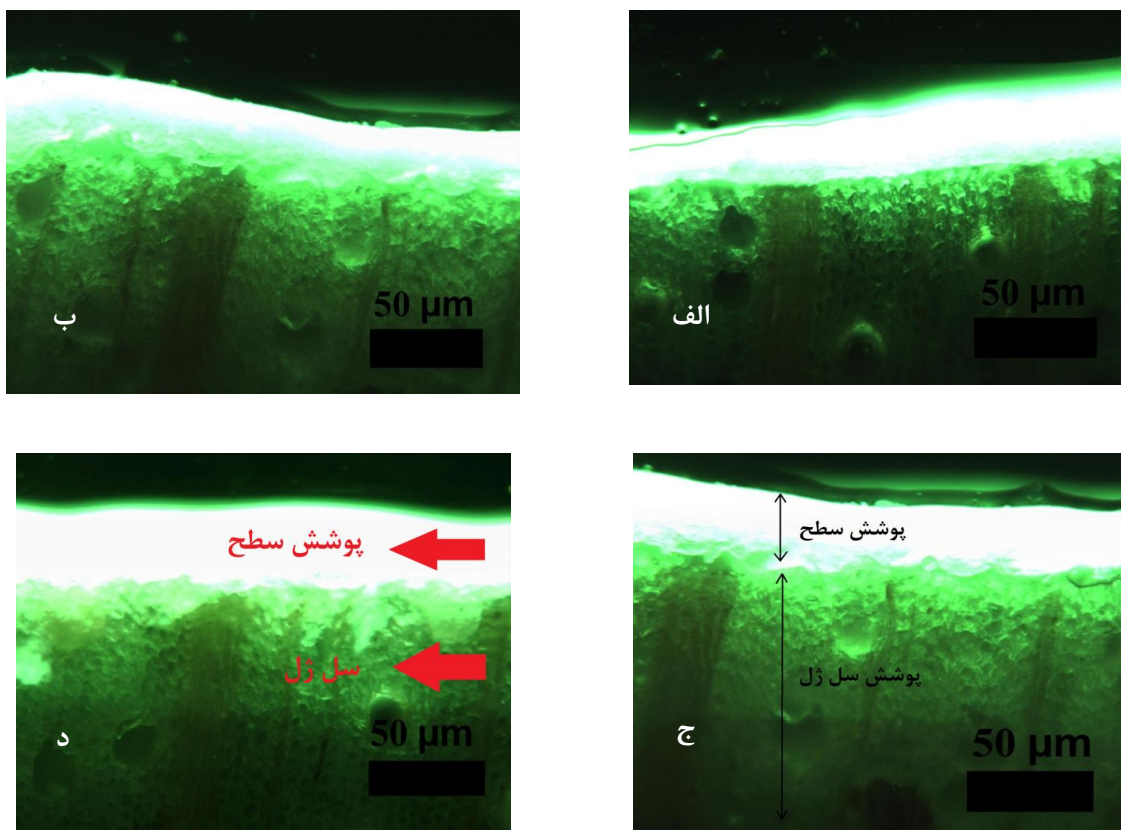
حدود 50 ± 150 میکرون بود که در شکل ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان در سطح چوب و حفرات سلولی و پوشش‌های سلول بیشتر در عمق چوب و بر روی دیواره‌های سلولی مشاهده شدند. همچنین، میزان تخریب این پوشش‌ها بعد از هوازدگی بسیار کمتر از دیگر پوشش‌ها بود. شدت گسیختگی لایه‌های فیلم پوشش از سطح چوب و همچنین متورم شدن دیواره‌های سلولی بعد از هوازدگی کمتر بود (شکل ۴ ج و د) که علت آن را می‌توان به اتصال مناسب پوشش‌های رویه (آلکیدی و پلی‌اورتان) به زیر لایه نسبت داد. Jamali و Evans (۲۰۰۸) نیز با استفاده از ترکیبات دیگری در فرایند سلول به نتایج مشابهی دست یافتند [۲۰]. تحقیقات Rasmussen و همکاران (۲۰۱۴) نیز نشان داد که می‌توان با استفاده از تیتانیوم مشتق شده در اثر فرایند سلول میزان چسبندگی پوشش‌های چوب را افزایش داد [۲۱].

میانگین ضخامت پوشش‌های سلول برابر با 10 ± 2 میکرون و میزان عمق نفوذ آن‌ها در حدود 50 ± 150 میکرون بود (شکل ۳ الف). همان‌طور که در شکل‌ها نشان داده شده است، میزان عمق نفوذ این نوع پوشش‌ها در چوب در مقایسه با پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان بیشتر است. قابل ذکر است این پوشش مانند پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان به صورت توده‌ای در حفرات سلولی چوبی دیده نمی‌شود و بیشتر بر روی دیواره‌ها قابل‌رؤیت است [۱۱]. همچنین، پس از هوازدگی سطوح پوشش داده با سلول خام (T) دچار تخریب شدید شدند که علت آن را می‌توان به جذب بالای آب توسط دیواره‌های سلولی دانست، همان‌طور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است دیواره‌های سلولی در اثر هوازدگی و متورم شدن زیاد از حالت اولیه خود خارج شده و بافت چوبی به‌طور کلی تغییر شکل داده و تخریب شده است.

میانگین ضخامت پوشش‌های ترکیبی سلول، آلکیدی و پلی‌اورتان 50 ± 5 میکرون و میزان عمق نفوذ آن‌ها



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی محل قرارگیری پوشش‌های سل ژل قبل و بعد از هوازگی؛ الف: قبل از هوازگی و ب: بعد از هوازگی



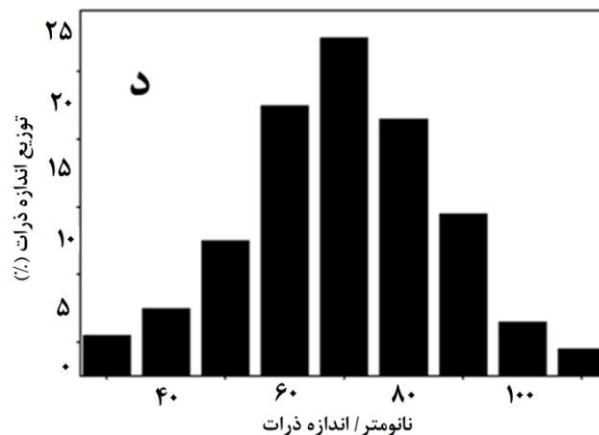
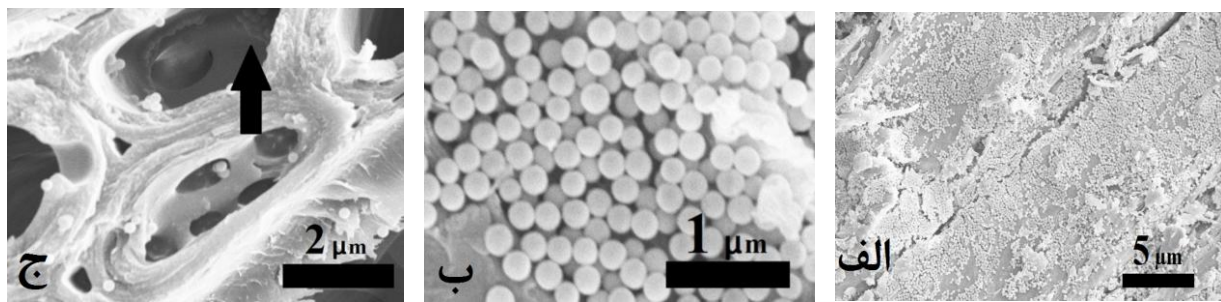
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی از نمونه پوشش خورده با پوشش‌های ترکیبی سل ژل، آلکیدی و پلی‌اورتان (TAS: الف و ج TPS: ب و د) قبل از هوازگی (الف و ب) و بعد از هوازگی (ج و د)

قابل رویت است (۵ ج). در گذشته، در تحقیقات متعدد نفوذ چنین نانوذراتی به داخل دیوارسلولی گزارش شده است [۱۱، ۱۶، ۱۹].

همچنین، نتایج حاصل از اندازه‌گیری پراکنش اندازه نانو ذرات توسط میکروسکوپ SEM در شکل ۵-د قابل مشاهده است.

میکروسکوپ SEM

نتایج نشان داد که ذرات حاصل از فرآیند سل ژل در سطح چوب به شکل کروی و در مقیاس نانو هستند (شکل ۵). همچنین نتایج نشان داد که نانو ذرات توانسته‌اند واکنش خوبی با سطح چوب ایجاد کنند زیرا در همه آن‌ها نفوذ این نانو ذرات به داخل دیواره‌های سلولی به راحتی



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ SEM از نانو ذرات سیلان در اثر فرآیند سل ژل T.

در شکل الف، پوشش سل ژل در مقطع مماسی چوب دیده می‌شود، علامت پیکان در شکل ج بیانگر وجود توده ذرات سیلان در دیوار فیبرها است و شکل د توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد.

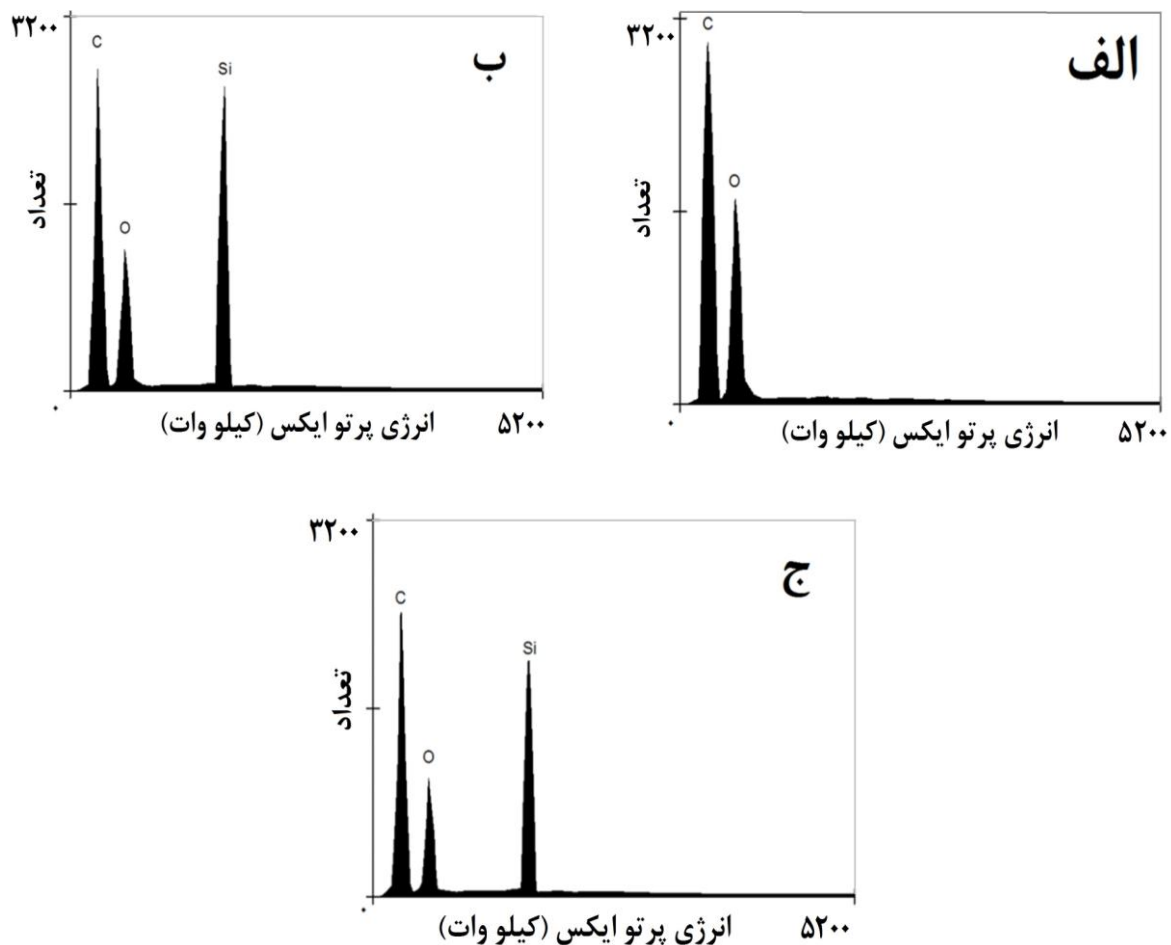
گروه‌های سیلانی پوشش داده است [۲۲، ۲۳، ۲۴]. همچنین پس از هوازگی نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس نشان داد که ارتفاع پیک سیلان به مراتب کمتر از زمانی است که تحت تأثیر هوازگی قرار نگرفته بود.

میکروسکوپ CLSM

در جدول ۲ میزان تغییرات فاکتور زبری Sa (μ) نمونه‌های پوشش‌داده شده قبل و بعد از قرارگیری در شرایط هوازگی نشان داده شده است. پس از پوشش‌دهی میزان زبری همه نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت و به ترتیب کمترین میزان زبری در پوشش‌های PS، AS، TPS، TAS، T و شاهد مشاهده شد (جدول ۲) Yamaguchi و Enomae (۲۰۰۶) و Tshabalala و Sung (۲۰۰۷) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. به عبارت دیگر، کمترین میزان زبری به ترتیب مربوط به پوشش‌های پلی‌اورتان پایه حلال و پوشش‌های آلکیدی بود [۱۵ و ۱۶].

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس

نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) به وسیله میکروسکوپ (SEM) نشان داد که نانو ذرات تشکیل شده در سطح چوب در اثر فرآیند سل ژل ماهیت سیلانی دارند (شکل ۶). در این شکل نمونه الف-چوب خام و نمونه ب- نمونه پوشش داده شده با سل ژل T قبل از هوازگی و نمونه ج- نمونه پوشش داده شده با سل ژل T بعد از هوازگی است. همان‌طور که در شکل الف نشان داده شده است نمونه شاهد فاقد پیک سیلانی است و نشان‌دهنده آن است که سطح چوب خام بیشتر حاوی کربن و اکسیژن است ولی در شکل ب علاوه بر حضور پیک‌های کربنی و اکسیژنی حضور پیک سیلانی کاملاً مشخص است. همچنین در اثر پوشش‌دهی سطح با فرآیند سل ژل از ارتفاع پیک‌های کربن و اکسیژن کاسته شده است که دلیل آن واکنش و حضور سیلان‌هایی است که در اثر واکنش‌های سطحی، سطح چوب را با ذرات و



شکل ۶- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (الف: نمونه شاهد و قبل از پوشش دهی با فرآیند سل ژل، ب: بعد از پوشش دهی با فرآیند سل ژل و قبل از هوازدگی و ج: بعد از پوشش دهی با فرآیند سل ژل و بعد هوازدگی)

(TPS)، تترا اتوکسی سیلان + پوشش سیلر و کیلر آلکیدی (TAS) و پوشش سل ژل تترا اتوکسی سیلان (T) نسبت به نمونه شاهد به ترتیب به میزان ۴۳، ۳۹ و ۱۲ درصد کاهش یافت. Fernando (۲۰۰۶) نیز نشان داد که پرداخت و بتونه کاری سطح چوب ارتباط مستقیمی با میزان زبری دارد و با پرداخت و بتونه کاری سطح چوب می‌توان میزان زبری پوشش‌های نهایی را کاهش داد [۲۵]. بعد از هوازدگی، میزان زبری نمونه‌های پوشش داده شده به جز پوشش‌های T کمتر از نمونه شاهد بود و بیشترین میزان زبری به ترتیب مربوط به نمونه‌های T، شاهد، AS، PS، PW، TAS و TPS بود. میزان زبری پوشش‌های T به میزان ۵۲ درصد بیشتر از نمونه شاهد و میزان زبری پوشش‌های AS، PS، TAS و TPS به ترتیب

همچنین نتایج نشان داد پوشش‌دهی با سل ژل باعث کاهش میزان زبری سطح می‌شود زیرا نانو ذرات تشکیل شده در اثر فرآیند سل ژل بر سطح چوب رسوب کرده و تا حدودی خلل و فرج سطحی را پر می‌کند. قبل از هوازدگی، فرآیند سل ژل در پوشش‌های ترکیبی TPS و TAS اختلاف معنی‌داری را در میزان زبری سبب نشد؛ بنابراین، پوشش سل ژل قبل از هوازدگی تأثیر چندانی بر میزان زبری نداشت. به عنوان مثال، پوشش PS (پلی‌اورتان پایه حلال) با پوشش‌های TPS از لحاظ میزان زبری تفاوت معناداری ندارد ولی پس از هوازدگی، استفاده از سل ژل در پوشش‌های ترکیبی TAS و TPS باعث کاهش زبری در نمونه‌ها شد. میزان زبری پوشش‌های سل ژل تترا اتوکسی سیلان + پوشش سیلر و کیلر پلی‌اورتان پایه حلال

استفاده از پوشش‌های پایه آبی با ترکیبات عمده آکرلیک‌ها و پلی‌اورتان به نتایج مشابهی دست یافتند [۲۶].

در جدول ۲ نتایج آزمون آماری پارامتر زبری قبل و بعد از هوازگی نشان داده شده است. به‌طور کلی نتایج نشان داد قبل از هوازگی میزان زبری نمونه شاهد و T نزدیک به هم بوده و در یک گروه قرار دارند و اختلاف معناداری میان آن‌ها دیده نمی‌شود ولی دارای اختلاف معناداری با دیگر پوشش‌ها می‌باشند. همچنین پس از هوازگی نمونه‌های ترکیبی سل‌ژل، آلکیدی و پلی‌اورتان عکس‌العمل بهتری داشته و اختلاف معناداری را با نمونه شاهد نشان دادند.

۱۷، ۲۳، ۶۲ و ۶۲ درصد نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت. پس از قرارگیری پوشش‌ها در معرض هوازگی میزان زبری همه آن‌ها افزایش داشت و بیشترین میزان زبری مربوط به پوشش‌های T (پوشش سل‌ژل ترا اتوکسی سیلان) بود. تحقیقات Bulcke و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان داد که میزان زبری پوشش‌ها در اثر هوازگی افزایش می‌یابد. میزان زبری در این پوشش بسیار بیشتر از نمونه شاهد بود و علت افزایش قابل‌توجه زبری در این پوشش می‌تواند ناشی از جذب بیشتر آب باشد [۲۶]؛ بنابراین، مقاوم‌ترین پوشش در برابر هوازگی در رابطه با زبری سطح، پوشش‌های ترکیبی سل‌ژل، آلکیدی و پلی‌اورتان بود که تغییرات کمتری را از خود در اثر هوازگی نشان دادند. Bulcke و همکاران (۲۰۰۷) نیز با

جدول ۲- میزان پارامتر زبری (μ) پوشش‌ها قبل و بعد از هوازگی

نوع پوشش	فاکتور زبری		انحراف معیار و گروه‌بندی آماری	
	قبل از هوازگی	بعد از هوازگی	قبل از هوازگی	بعد از هوازگی
شاهد	۲۳/۳۸	۴۴/۵۷	*۲/۱ a	*۲/۲ b
T	۲۰/۴۳	۶۷	*۳/۳ a	*۳/۲ a
AS	۱۲/۰۶	۳۶/۶۹	**۰/۲۵ b	*۱/۹ c
PS	۱۱/۲	۳۴/۳۳	*۰/۷۱ b	*۳/۸ c
TAS	۱۴/۱۹	۱۶/۹۳	*۲/۱ b	**۴/۶ d
TPS	۱۳/۳۴	۱۶/۶۳	*۰/۸۸ b	*۳/۲ d

** - معنی دار در سطح ۱ دصد

* - معنی دار در سطح ۵

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی نتایج میکروسکوپ فلئورسنت نشان داد که پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان در فاز اول سیلر به درون حفرات سلولی نفوذ کرده (100 ± 30 میکرون)، به‌سرعت خشک شده و سپس کیلر در سطح حالت شیشه‌ای و صلبی ایجاد کرده است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این نوع پوشش‌ها، اتصالات از نوع مکانیکی بوده که در اثر نفوذ پوشش به داخل حفرات و خلل و فرج سطح چوب ایجاد می‌شود. Gholamiyan و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان داد که پوشش‌های سیلر و کیلر در سطح چوب واکنش شیمیایی ایجاد نمی‌کنند بلکه دلیل اصلی

چسبندگی آن‌ها به سطح چوب، چسبندگی مکانیکی^۱ است [۴]. همچنین نتایج نشان داد برخلاف پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان پوشش‌های فرایند سل‌ژل بیشتر بر روی دیواره‌های سلولی چوب قرار گرفته‌اند و تمایل زیادی جهت واکنش با عناصر تشکیل‌دهنده بافت چوبی دارند. پس از قرارگیری نمونه‌ها در شرایط هوازگی میدانی، پوشش‌های فاقد فرایند سل‌ژل دچار معایبی نظیر ترک‌های سطحی شدند و فیلم رنگی از سطح چوب جدا شد؛ بنابراین، می‌توان گفت کرد که پوشش‌های سل‌ژل توانسته‌اند میزان چسبندگی پوشش‌ها را به سطح چوب افزایش داده و اثرات تخریبی هوازگی را کاهش دهند.

^۱ Mechanical adhesion

تأثیر قرار گرفت. در مجموع با توجه به مطالعات میکروسکوپی مختلف می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اصلاح سطح با فرایند سل ژل توانسته است مقاومت به هوازدگی را در پوشش‌های رویه آلکیدی و پلی‌اورتان افزایش دهد. پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آینده، تأثیر استفاده از فرایند سل ژل برای بهبود مقاومت به چسبندگی و مقاومت به سایش پوشش دهی رایج در صنعت مبلمان و بررسی مکانیسم دقیق عملکرد فرایند سل ژل با پوشش‌ها با استفاده از تکنیک‌های XRD و XPS مورد ارزیابی قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور و دانشگاه تهران تشکر و قدردانی نمایند.

نتایج میکروسکوپ CLSM نشان داد که پوشش‌های سل ژل میزان زبری را کاهش می‌دهند و علت این کاهش پر کردن حفرات، خلل و فرج‌های سطحی چوب است. همچنین، پوشش‌های آلکیدی و پلی‌اورتان به دلیل ماهیت صلبی، پوششی صاف و براقی با ضخامت حدود ۵۰ میکرون در سطح ایجاد کرده و میزان زبری را کاهش می‌دهند. در اغلب پوشش‌ها به علت تغییر در ماهیت فیلم و شکستن اتصالات شیمیایی، زبری پس از هوازدگی افزایش یافت. یکی دیگر از دلایل افزایش زبری پوشش‌ها می‌تواند ناشی از وقوع تنش در پوشش در اثر افزایش دمای سطح فیلم نسبت به مغز آن باشد. در نمونه‌های پوشش داده شده با سل ژل خام (T) به دلیل افزایش جذب آب بیشتر میزان تخریب و زبری افزایش یافت ولی در نمونه‌های پوشش‌های ترکیبی سل ژل، آلکیدی و پلی‌اورتان (TAS و TPS) به علت افزایش چسبندگی به وجود آمده میان پوشش و سطح چوب، زبری کمتر تحت

منابع

- [1] DeMeijer, M., 2001. Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOC-content. *Progress in Organic Coatings*, 43: 217–225.
- [2] Allen, NS., Edge, M. and Ortega, A., 2004. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, 85(3): 927–946.
- [3] Lowry, M. S., Hubble, D. R., Wressell, A. L., Vratsanos, M. S., Pepe, F. R. and Hegedus C. R., 2008. Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5(2): 233–239.
- [4] Gholamiyan, H., Tarmian, A., Doost Hosseini, K. and Azadfallah, M., 2011. The effect of nano particles and common furniture paints on water resistance behavior of poplar wood (*P.nigra*). *Iranian Scientific Association of Wood & Paper Industries*, 2(1): 16–26. (In Persian).
- [5] Williams, R., Winandy, J. and Feist, C., 1987. Paint adhesion to weathered wood. *Journal of Coatings Technology*, 59 (749): 43– 49.
- [6] Kord, B., zare, H. and Hosseinzadeh, A., 2016. Investigation on the effect of mixed rapeseed stalk residues with wood particles, and mixing of melamine and urea formaldehyde resin on properties of manufactured particleboard. *Iranian Journal of wood and paper industries*, 7(2):167-178. (In Persian).
- [7] Unger, B., Bucker, M., Reinsch, S. and Hubert, T., 2012. Chemical aspects of wood modification by sol-gel-derived silica. *Wood Science and Technology*, 47: 83–104.
- [8] Tshabalala, M. A., Kingshott, P., VanLandingham, M. R. and Plackett, D., 2003a. Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel process. *Journal of applied polymer science*, 88: 2828–2841.

- [9] Christine Ritschkoff, A., Jamsa, S., mahlberg, R., Mannila, J., Nikkola, J., wang, S. and Peltonen, J., 2010. Advanced wood products with nanoengineered surfaces. International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry. Sept. 27-29, Otaniemi, Espoo, Finland, p169-171.
- [10] Wang, SH., Liu, C., Liu, G., Zhang, M., Li, J. and Wang, C., 2011. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process. *Applied Surface Science*, 258: 806– 810.
- [11] Tshabalala, M. A. and Gangstad, J. E., 2003b. Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel deposition. *Journal of Coatings Technology*, 75(943): 37–43.
- [12] Nikkola, J., Mahlberg, R., Mannila, J. and Jamsa, S., 2010. Effect of curing process on simulated antisoiling properties of sol-gel coating on pine sapwood. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 (4): 441–448.
- [13] Jayme, G. and Harders-Steinhäuser, M., 1970a. Microscopy of wood and paper fibres. Microscopic staining procedures, In Freund, H., *Handbook of microscopy in technology*, Vol. V Microscopy of wood and paper, Part 2 Microscopy in technology of wood converting and wood degradation. Umschau-Verlag, Frankfurt/Main, 151 p.
- [14] Werthmann, B., 1993a. Microscopic testing of chemical pulps, mechanical pulps, and paper. Microscopic staining methods. Springer Berlin Heidelberg, 66-99.
- [15] Enomae, T. and Yamaguchi, N., 2006. Influence of coating properties on paper-to-paper friction of coated paper. *Journal of Wood Science*, 52: 509–513.
- [16] Tshabalala, M. and Sung, L.p., 2007. Wood surface modification by in-situ sol-gel deposition of hybrid inorganic-organic thin films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4 (4): 483–490.
- [17] Dill-Langer, G., Lütze, S. and Aicher, S., 2004. Microfracture in wood monitored by confocal laser scanning microscopy. *Wood Science and Technology*, 36(6): 487–499.
- [18] Singh, A. P. and Dawson, B. S. W., 2004. Confocal microscope — a valuable tool for examining wood-coating interface. *Journal of Coatings Technology and Research*, 1(3): 235–237.
- [19] Tomsic, B., mončič, B., rel, B., Černe, L., Tavčer, P. F., Zorko, M., Jerman, I., Vlčnik, A. and Kovač, J., 2008. Sol-gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 47: 44–57.
- [20] Jamali, A. and Evans, P.D., 2008. In: Coatability of thermal-oil-treated post-MPB, FPInnovations-Forintek Division, Canada. 210 p.
- [21] Rasmussen, J.S., Barsberg, S. and Felby, C., 2014. Complex between lignin and a Ti-based coupling agent. *Holzforschung*, 68(5): 541–548.
- [22] Donath, S., Militz, H. and Mai, C., 2004. Wood modification with alkoxysilanes. *Wood science and technology*, 38(7): 555–566.
- [23] Tingaut, P., Weigenand, O., Mai, C., Militz, H. and Sèbe, G., 2006. Chemical reaction of alkoxysilane molecules in wood modified with silanol groups. *Holzforschung*, 60: 271– 277.
- [24] Donath, S., Militz, H. and Mai, C., 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*, 60: 40–46.
- [25] Fernando, de., Moura, L. and Hernandez, R.E., 2006. Evaluation of varnish coating performance for three surfacing methods on sugar maple wood. *Forest Products Journal*, 56: 11–12.
- [26] Bulcke, J.V.D., Acker, J.V., Saveyn, H. and Stevens, M., 2007. Modeling film formation and degradation of semi-transparent exterior wood coatings. *Progress in Organic Coatings*, 58:1–12.

Microscopic investigation on the effects of wood surface modification with sol-gel method on the quality of polyurethane and alkyd coatings

Abstract

In this research, the effects of poplar wood surface modification using sol-gel method on the quality of alkyd and polyurethane coatings for outdoor application were studied. For this purpose, the wood surface was modified with Tetraethoxysilane (T) sol-gel material. Then, solvent-borne alkyd (AS) and solvent-borne polyurethane (PS) coatings were applied. The quality of coatings was evaluated by microscopic observation using fluorescence, confocal laser scanning microscopy (CLSM) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive x-ray (EDX-SEM) Spectroscopy. The results of EDX showed a noticeable silicon peak in the sol-gel-treated specimens. The results of fluorescence microscopic studies showed that alkyd and polyurethane coatings only present in the cell lumens but the sol-gel penetrates into the cell walls. Laser microscope results showed that the modification of wood surface with sol-gel process reduces the roughness of alkyd and polyurethane coatings caused by weathering.

Key words: coating, sol-gel, alkyd, polyurethane, weathering.

H.Gholamiyan¹
A. Tarmian^{2*}
K. Pourtahmasi³

¹ Assistant Prof., Department of wood and paper science & technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

² Associate Prof., Department of wood and paper science & technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

³ Professor, Department of wood and paper science & technology, Faculty of natural resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Corresponding author:
tarmian@ut.ac.ir

Received: 2016/10/09
Accepted: 2017/02/13