



دانشگاه گوارش و مهندسی مواد

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و هفتم، شماره چهارم، ۱۳۹۹

۱۹-۳۳

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2021.18191.1879

مطالعه رفتار حرارتی و زاویه تماس قطره در چوب پلیمر فورفوریل‌شده صنوبر

*آیسونا طلائی^۱، توحید محمودی^۲ و حمیده عبدالزاده^۳

^۱استادیار گروه صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران،
^۲دانشجوی کارشناسی ارشد گروه صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران،
^۳دکتری علوم صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۱۰

چکیده

سابقه و هدف: چوب پلیمرهای مختلف، ویژگی‌های متفاوتی را در مقایسه با چوب ماسیو دارند. فورفوریل‌سیون به‌عنوان تیمار اصلاحی باعث بهبود ویژگی‌های گونه‌های چوبی کم‌دوام می‌شود. فورفوریل‌الکل به دیواره سلولی چوب نفوذ می‌کند و با ایجاد پیوند با گروه‌های هیدروکسیل آمورف سلولز، باعث تورم دائمی چوب، کاهش جذب آب، پایداری ابعادی چوب و مقاومت بیولوژیکی در برابر پوسیدگی می‌گردد. پژوهش‌های انجام‌شده تاکنون بیش‌تر به بررسی تغییرات فیزیکی و مکانیکی ایجادشده در این فراورده‌ها پرداخته است از این‌رو این پژوهش به‌منظور بررسی رفتار حرارتی و زاویه تماس قطره در چوب پلیمر فورفوریل‌شده صنوبر انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: نمونه‌های چوب پلیمر با اشباع تحت فشار و پلیمریزاسیون منومر فورفوریل‌الکل با کاتالیزور حرارت ساخته شدند. برای به‌دست آوردن دو غلظت متفاوت محلول، فورفوریل‌الکل و اتانول به ترتیب با نسبت‌های حجمی ۷۰:۳۰ و ۳۰:۷۰ ترکیب شدند. نمونه‌های چوبی در دو سطح فورفوریل‌سیون کم‌وزیاد با افزایش درصد وزنی به ترتیب ۰/۲۵٪ و ۵۸/۸۳٪ آماده شدند. ثبات ابعاد با غوطه‌وری طولانی مدت طبق استاندارد ASTM D-4442، زاویه تماس قطره با روش قطره‌گذاری آب دیونیزه و رفتار حرارتی نمونه‌ها با تکنیک‌های TGA (آنالیز وزن‌سنجی حرارتی) و DTG (مشتق توزین حرارتی) بررسی شدند. اتمسفر مورد استفاده برای شبیه‌سازی اشتعال چوب در شرایط واقعی هوا بود و به نمونه‌ها از ۳۰°C تا ۶۰۰°C حرارت داده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که واکنش‌دهی حجمی و جذب آب نمونه‌های فورفوریل‌شده نسبت به نمونه‌های شاهد کاهش می‌یابد. زاویه تماس قطره نیز در نمونه‌های فورفوریل‌شده نسبت به نمونه‌های شاهد افزایش نشان داد و بیش‌ترین زاویه تماس قطره در فورفوریل‌سیون سطح زیاد به‌دست آمد. با محدود شدن فضاهای جذب رطوبت و نفوذ کم‌تر آب در داخل خلل و فرج چوب زاویه تماس قطره و خاصیت ترشوندگی چوب پلیمر حاصل کاهش یابد. نتایج آنالیز

* مسئول مکاتبه: talaei.srttu@gmail.com

گرمایی (DTG) نمونه‌های فورفوریله شده نشان داد در فاز اول مقدار انرژی آزادشده با توجه به بالا بودن دمای سوختن سلولز و پایداری نمونه‌ها کم‌تر است. در فاز دوم چوب پلیمر فورفوریله شده پایداری حرارتی بیشتری را نسبت به شاهد از خود نشان داده و با افزایش سطح فورفوریلایون این پایداری افزایش یافت. در فاز سوم، ترکیباتی که حاصل از تخریب حرارتی سلولز است، کاهش پیدا کرده و ماده قابل اشتعال کم‌تری تولید شده و انرژی آزاد شده نیز کاهش یافته است. در فاز سوم انرژی لازم برای شکستن پیوندها فراهم شده و صرف مشتعل کردن گازها و قطران می‌شود.

نتیجه‌گیری: بر اساس یافته‌ها، چوب صنوبر فورفوریله شده نسبت به نمونه‌های شاهد جذب آب و واکنشیدگی حجمی کم‌تر داشته و دچار تغییرات فیزیکی کم‌تری می‌شود و بنابراین می‌توان هم‌چنین این فراورده دارای ثبات حرارتی بالاتری نسبت به چوب ماسیو است که کاربرد آن را در مواردی که در معرض دماهای بالاتر هستند ایمن‌تر می‌سازد. انتظار داشت در ساخت محصولات چوبی و مبلمان شهری، در ناحیه اتصالات نیز کم‌تر تحت تأثیر تغییرات شرایط جوی دچار گسیختگی شود.

واژه‌های کلیدی: خواص فیزیکی، زاویه تماس قطره، فورفوریلایون، DTG، TGA

مقدمه

چوب یک ماده طبیعی است که سال‌هاست برای ساخت سازه‌های مهندسی مانند ساختمان‌ها، پل‌ها، مبلمان و سازه‌های متعدد دیگری مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیبات اصلی و عمده آن بیوپلیمرهایی با گروه‌های هیدروکسیل فراوان می‌باشند که مکان‌های جذب آب بوده و در نتیجه چوب به راحتی با جذب و دفع آب واکنشیده و همکشیده می‌شود و زمانی که در محیط بیرون قرار می‌گیرد، مستعد تغییر ابعاد است و به وسیله میکروارگانیسم‌ها تخریب می‌گردد. هم‌چنین کمبود منابع تأمین این ماده ارزشمند از جدی‌ترین چالش‌های مصرف‌کنندگان در سراسر جهان به شمار می‌رود. یکی از اقدامات راهبردی در این زمینه، اصلاح چوب است که موجب افزایش عمر مفید فرآورده‌های چوبی شده و نیاز به تأمین ماده اولیه را کاهش می‌دهد. دانش اصلاح چوب با شیوه‌های گوناگون بر تغییر ساختار شیمیایی و تغییرات دیواره‌ی سلولی متمرکز است. در واقع اصلاح چوب تغییر ساختار فیزیکی و شیمیایی چوب باهدف بهبود

ویژگی‌های کاربردی آن است (۷). اصلاح چوب با نگرش چندجانبه در کنار حفاظت از چوب، به حفظ خواص مکانیکی و بهبود بیش‌تر ویژگی‌های فیزیکی چوب و رفع معایب آن می‌پردازد. یکی از مهم‌ترین روش‌های اصلاح چوب، فورفوریلایون است. در مصارف ساختمانی توجه به تغییرات و اثرپذیری‌های خواص فیزیکی و مکانیکی ضروری است. فورفوریل الکل یک پلیمر شیمیایی با منشأ گیاهی است که باعث واکنشیدگی سلول‌های چوبی می‌شود و اغلب واکنشیدگی به وسیله هوموپلیمریزاسیون به صورت پایدار باقی می‌ماند و می‌تواند ویژگی‌های چوب را به شکل یک چوب پلیمر دیواره‌ای باثبات ابعادی خوب و مقاوم به اسید و باز بهبود دهد (۵). فرایند فورفوریلایون به مرحله تجاری رسیده است به طوری که کمپانی WPT در سال ۱۹۹۷ در نروژ تأسیس شده است و تولیدات آن با نام‌های تجاری ۱۰۰ Visor Wood, Kebony و ۳۰ Kebony عرضه می‌شوند.

استام (۱۹۷۷) نخستین بار استفاده از فورفوریل الکل را برای اصلاح چوب پیشنهاد داد (۱۸). با

از این رو فورفوریل‌اسیون چوب علاوه بر بهبود برخی از ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چوب، یک روش دوستدار محیط‌زیست نیز می‌باشد (۱۲). پیلگارد و همکاران (۲۰۱۰) با سه روش مختلف فورفوریل‌اسیون، گونه‌های چوبی مختلف سوزنی‌برگ و پهن‌برگ را تیمار کردند و با سه روش مختلف آبشویی نشان دادند که به‌طور عمومی مایع آبشویی حاصل از چوب فورفوریل‌شده، سمیت کم‌تری دارد و همچنین انتخاب روش آبشویی برای رسیدن به نتایج سمیت قطعی مهم است (۱۵). طلائی و همکاران (۲۰۱۶) با تأثیر فورفوریل‌اسیون بر خواص فیزیکی و کیفیت سطح دو گونه چوبی راش و نراد نشان دادند که با افزایش سطح فورفوریل‌اسیون میزان جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت (پایداری ابعاد) بهبود یافتند ولی تا ۳۰٪ افزایش درصد وزنی در اثر فورفوریل‌اسیون، مدول گسیختگی^۱ افزایش نشان داد و پس‌از آن مقدار MOR فرآورده لایه کاهش یافت. همچنین بررسی مقاومت برشی خط چسب نشان داد با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن مقدار مقاومت برشی تخته لایه کاهش یافت. کاهش چسبندگی رزین ایزوسیانات و کاهش مقاومت به برش در خط چسب در مقایسه با نمونه‌های شاهدی که در ساخت آن‌ها از رزین اوره فرمالدهید استفاده شده بود، بیش‌تر بود. دلیل این امر ترشوندگی کم‌تر و نفوذ کم‌تر رزین ایزوسیانات به درون لایه‌ها بود (۱۹). لند و همکاران (۲۰۰۴) در پژوهش با عنوان اثرات شیمیایی و سمی چوب فورفوریل‌شده دریافتند چوب پس از فورفوریل‌اسیون و پلیمر شدن نهایی فورفوریل‌الکل در درون چوب بر محیط‌زیست اثر سو نداشته و غلظت‌های فورفوریل‌الکل باقی‌مانده در محصولات نهایی پایین است. همچنین طی اشتعال چوب فورفوریل‌شده، ترکیبات آلی فرار یا هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، انتشاری بیش از نرمال چوب ندارند.

فورفوریل‌اسیون چوب، ثبات ابعادی و دوام طبیعی در برابر قارچ و برخی از خصوصیات مکانیکی افزایش یافت. فورفوریل‌اسیون باعث بهبود ویژگی‌های گونه‌های چوبی کم‌دوام می‌شود (۱۴). فورفوریل‌الکل به دیواره سلولی چوب نفوذ می‌کند و با ایجاد پیوند با گروه‌های هیدروکسیل آمورف سلولز، باعث تورم دائمی چوب، کاهش جذب آب، پایداری ابعادی چوب و مقاومت بیولوژیکی در برابر پوسیدگی می‌گردد (۱). طلائی و توکلیمان (۲۰۱۶) با بررسی اثر فورفوریل‌اسیون بر روی ویژگی‌های کاربردی تخته لایه راش نشان دادند که با افزایش سطح فورفوریل‌اسیون، میزان مدول الاستیسیته، جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت (پایداری ابعاد) بهبود یافتند ولی تا ۳۰٪ افزایش درصد وزنی در اثر فورفوریل‌اسیون، مدول گسیختگی^۱ افزایش نشان داد و پس‌از آن مقدار MOR فرآورده لایه کاهش یافت. همچنین بررسی مقاومت برشی خط چسب نشان داد با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن مقدار مقاومت برشی تخته لایه کاهش یافت. کاهش چسبندگی رزین ایزوسیانات و کاهش مقاومت به برش در خط چسب در مقایسه با نمونه‌های شاهدی که در ساخت آن‌ها از رزین اوره فرمالدهید استفاده شده بود، بیش‌تر بود. دلیل این امر ترشوندگی کم‌تر و نفوذ کم‌تر رزین ایزوسیانات به درون لایه‌ها بود (۱۹). لند و همکاران (۲۰۰۴) در پژوهش با عنوان اثرات شیمیایی و سمی چوب فورفوریل‌شده دریافتند چوب پس از فورفوریل‌اسیون و پلیمر شدن نهایی فورفوریل‌الکل در درون چوب بر محیط‌زیست اثر سو نداشته و غلظت‌های فورفوریل‌الکل باقی‌مانده در محصولات نهایی پایین است. همچنین طی اشتعال چوب فورفوریل‌شده، ترکیبات آلی فرار یا هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، انتشاری بیش از نرمال چوب ندارند.

1- Module of rupture (MOR)

اسید بوریک ۵٪ در دماهای ۱۸۰ و ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت زمان‌های ۲ و ۴ ساعت، نشان داد که جذب آب نمونه‌های تیمار حرارتی شده کاهش یافت. از طرفی ترکیبات دارای بور جذب آب را افزایش داد (۸).

پژوهشگران مختلف سال‌ها به بررسی فرایند فورفوریل‌اسیون، بهبود روش‌های استفاده و بهبود تأثیر آن بر خواص کاربردی چوب ماسیو و به‌ویژه خواص فیزیکی و مکانیکی این محصول پرداخته‌اند. بررسی‌های اولیه نشان داد که مطالعات اندکی به بررسی رفتار حرارتی این محصول پرداخته است؛ بنابراین پژوهش حاضر به ارزیابی تأثیر فورفوریل‌اسیون بر آنالیز گرمایی TGA و DTG و زاویه تماس قطره انجام شده است.

مواد و روش‌ها

به‌منظور ارزیابی و اصلاح چوب صنوبر، چوب راست‌تار و عاری از هرگونه عیب صنوبر دلتوئیدس (*Populus deltoides*) با جرم مخصوص خشک $\frac{gr}{cm^3} 0.42$ (روش حجمی در نمونه‌ای با ابعاد $2 \times 2 \times 2$ با کمک ابزار دقیق) مورد استفاده قرار گرفت. عملیات فورفوریل‌اسیون چوب صنوبر بر پایه روش تایسن و همکاران (۲۰۱۰) با اندکی تغییرات مانند تغییر در ابعاد، گونه چوبی، درصد مصرف کاتالیزور و دمای خشک کردن چوب پیش از آغاز تیمار در دو مرحله اشباع و پخت انجام شد. ورفوریل الکل ۹۸٪ ساخت شرکت دایجونگ برای فورفوریل‌اسیون (جدول ۱) و میزان ۱/۵٪ اسیدسیتریک (بر پایه وزن فورفوریل الکل) به‌عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت.

کمک می‌کند تا دقیق‌تر بتوان رفتار ماده تحت حرارت را مطالعه کرد و از بروز خطا در نمودارهایی که به‌ظاهر تنها یک مرحله دارند، جلوگیری خواهد شد. پژوهش‌های سینها و همکاران (۲۰۰۰) نشان داد، در دمای کم‌تر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، تغییرات چشمگیری در نمودارهای TGA و DTG مشاهده نشد؛ اما در نمودار DTG در دمای حدود ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های گرماگیر دیده شده که به خشک شدن چوب از طریق تبخیر آب مربوط می‌شد. در نمونه‌های شاهد، بین ۲۳۱-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تخریب سلولز، همی‌سلولز و لیگنین و کاهش ناگهانی جرم در نمودار TGA دیده شد (۱۶). مطالعات بر روی اصلاح چوب با مواد شیمیایی مختلف، تغییر رفتار حرارتی چوب را نشان داد. بررسی رفتار حرارتی چوب کاج تیمار شده با بورات‌ها افزایش مقاومت در برابر اشتعال و کاهش اشتعال‌پذیری فرآورده را در برداشته و در اثر این تیمار روند کاهش جرم چوب کم می‌شود و دمای پیرولیز در چوب تیمار شده با ترکیبات بورات، کم می‌شود (۲۲). حیدری و همکاران (۲۰۱۷) اثر اصلاح دیواره‌ای چوب پلیمر استایرن با انیدرید مالئیک و گلیسیدیل متاکریلات را بر رفتار گرمایی مورد مطالعه قرار دادند. آنالیز وزن سنجی گرمایی در دامنه دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در جو نیتروژن و با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که در تیمار با انیدرید مالئیک تنها بین دمای ۲۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش جرم مشاهده شد که به ثبات گرمایی بالاتر همی‌سلولز بعد از استری شدن مربوط است. پایداری گرمایی تیمار تلفیقی بالاتر از نمونه شاهد بود (۶). بررسی جذب آب چوب‌های تیمار شده با حرارت و اشباع‌شده با بوراکس ۵٪ و

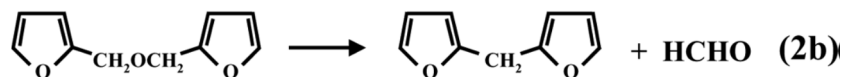
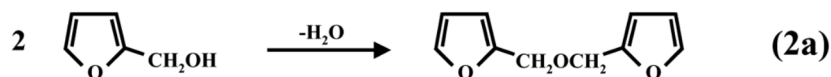
جدول ۱- خواص فیزیکی فورفوریل الکل.

Table 1. Physical properties of furfuryl alcohol.

مقدار Value	مشخصات فیزیکی Physical properties
۹۸/۱۰ g/mol	جرم مولکولی
۱۷۰ °C , ۴۴۳ K, ۳۳۸ °F	دمای جوش
-۲۹ °C , ۲۴۴ K, -۲۰ °F	دمای ذوب
$C_5H_6O_2$	فرمول شیمیایی
محلول در آب	انحلال پذیری
۱/۱۲۸۵	دانسیته (۲۰°C)
۴۶۲	ویسکوزیته (۲۵°C)

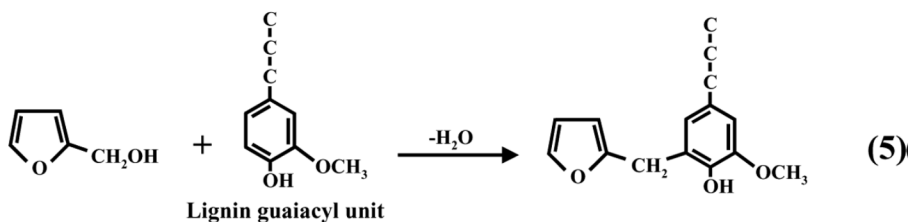
الکل با اجزاء ساختار چوب در زیر آورده شده است.

واکنش‌های فورفوریل الکل و محصولات حاصل از واکنش و نحوه ایجاد پیوندهای شیمیایی فورفوریل



شکل ۱- پلیمریزاسیون فورفوریل الکل.

Figure 1. The polymerization of furfuryl alcohol.



Lignin guaiacyl unit

شکل ۲- پیوند فورفوریل الکل با چوب.

Figure 2. Bonding of furfuryl alcohol with wood.

قطره‌گذاری آب دیونیزه استفاده گردید. برای این منظور بعد از تیمار فورفوریل‌اسیون میانگین دو زاویه تماس به مدت ۱۰ ثانیه با حجم قطره ۴/۵ میلی‌لیتر با سه تکرار محاسبه شد.

نمونه‌ها پس از انجام عملیات فورفوریل‌اسیون برای انجام آنالیز حرارتی تحت آزمون‌های TGA و DTG قرار گرفتند. آنالیز حرارتی با دستگاه TGA/DTG ساخت کمپانی متلر تولدو^۱ (سوئیس) و سنسور ترموکوپل HSS2 و ترازوی MX1 انجام شد. میزان افزایش دما در هر دو آزمایش به صورت خطی و با سرعت ۱۰°C/min انجام شد. اتمسفر مورد استفاده برای شبیه‌سازی اشتعال چوب در شرایط واقعی هوا بود و به نمونه‌ها با تناوبی از ۳۰°C تا ۶۰۰°C حرارت داده شد.

روش One-sample Kolmogorov-Smirnov

برای بررسی توزیع نرمال داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. سپس اطلاعات به دست آمده با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA) تحلیل شدند. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن^۲ (DMRT) با سطح معنی‌داری ۰/۰۵ انجام شد. تمام تحلیل‌ها با نرم‌افزار SPSS انجام شد.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی مادون قرمز به عنوان روشی ساده ولی توسعه‌یافته برای تعیین ساختار شیمیایی مواد به کار می‌رود و عمدتاً برای شناسایی گروه‌های عاملی در ترکیبات آلی کاربرد دارد.

بر اساس شکل ۳ در اثر فرایند فورفوریل‌اسیون در باند 3426 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) در پلیمریزاسیون سطح زیاد، کاهش جذب دیده می‌شود

قبل از مرحله اشباع، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 20 ± 103 خشک شد. بعد از قرار گرفتن آزمون‌ها در درون مخزن اشباع، خلاء به مدت ۴۵ دقیقه به آزمون‌های داخل سیلندر اشباع اعمال شد. سپس عملیات اشباع در سیلندر فولادی ضد زنگ با فشار ۶ بار و زمان ۲ ساعت و به روش سلول تهی اصلاح شده انجام شد. پس از خارج کردن آزمون‌ها از سیلندر، مایع اضافی از آزمون‌ها زدوده شده برای حذف اتانول موجود در چوب پیش از پلیمریزاسیون، آزمون‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای محیط و ۲ ساعت در درون آون با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس در درون فویل آلومینیومی پیچیده شدند و عملیات پخت به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۰۶ درجه سلسیوس در درون آون انجام شده است. آزمون‌ها پیش از متعادل‌سازی توزین شده‌اند. برای تهیه محلول اشباع با فورفوریل الکل این ماده با نسبت‌های مختلف با اتانول یا آب رقیق می‌شود که برای به دست آوردن دو غلظت متفاوت محلول، فورفوریل الکل و اتانول به ترتیب با نسبت‌های حجمی ۷۰:۳۰ و ۳۰:۷۰ ترکیب شدند.

میزان درصد افزایش وزنی آزمون‌ها با رابطه زیر محاسبه شد.

$$WPG\% = \frac{M_p - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، M_0 وزن خشک آزمون قبل از فورفوریل‌اسیون و M_p وزن خشک آزمون بعد از فورفوریل‌اسیون است.

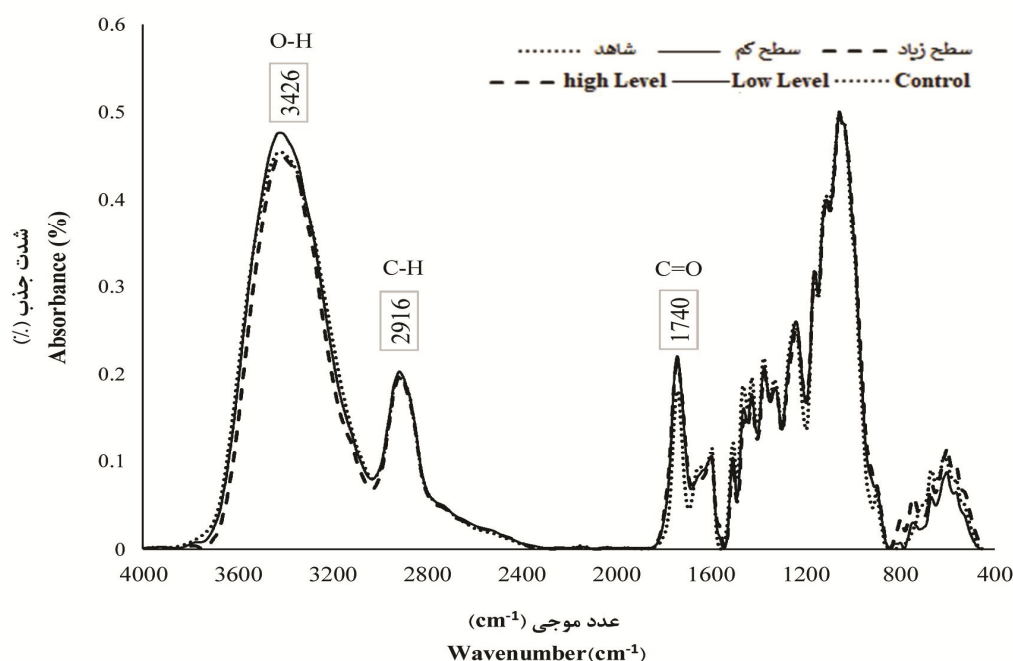
درصد افزایش وزنی در اثر فورفوریل‌اسیون ۲۵/۰۶٪ (سطح کم) و ۵۸/۸۳٪ (سطح زیاد) به دست آمد. بررسی مقادیر جذب آب و واکنشیدگی ضخامت آزمون‌ها با کمک استاندارد ASTM D ۴۴۴۲ انجام شد. برای اندازه‌گیری نم‌پذیری سطح نمونه‌ها از روش

1- Mettler toledo

2- Duncan multiple range test

فورفوریل‌آسیون است. می‌توان عنوان کرد که سلولز در این باند، استری شده و با گروه‌های کربونیل و کربوکسیل پیوند عرضی برقرار می‌کند؛ بنابراین هرچه میزان پیوندهای عرضی سلولز با فورفوریل‌الکل بیش‌تر باشد، پایداری حرارتی نیز افزایش خواهد یافت. در پیک ۱۷۴۰ به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی سلولز با فورفوریل‌الکل در سطوح کم‌وزیاد، افزایش پایداری حرارتی سلولز قابل توضیح است.

که نشان‌دهنده کاهش گروه‌های هیدروکسیل در این تیمار است. در باند 2916 cm^{-1} که مربوط به گروه‌های متیل و متیلن (C-H) در کربونیل و گروه‌های استری است تفاوت معنی‌داری بین نمونه شاهد و نمونه‌های پلی فورفوریل‌الکل و چوب مشاهده نشد. در باند 1740 cm^{-1} که مربوط به جذب گروه‌های کربوکسیل، استر و کربونیل (C=O) است؛ تفاوت چشم‌گیری بین نمونه شاهد و پلی فورفوریل‌الکل - چوب وجود دارد که تأییدکننده تیمار



شکل ۳- طیف FTIR آزمون‌هایی با ترکیبات پلی (فورفوریل‌الکل) در سطوح کم‌وزیاد و چوب تیمار نشده به عنوان شاهد.

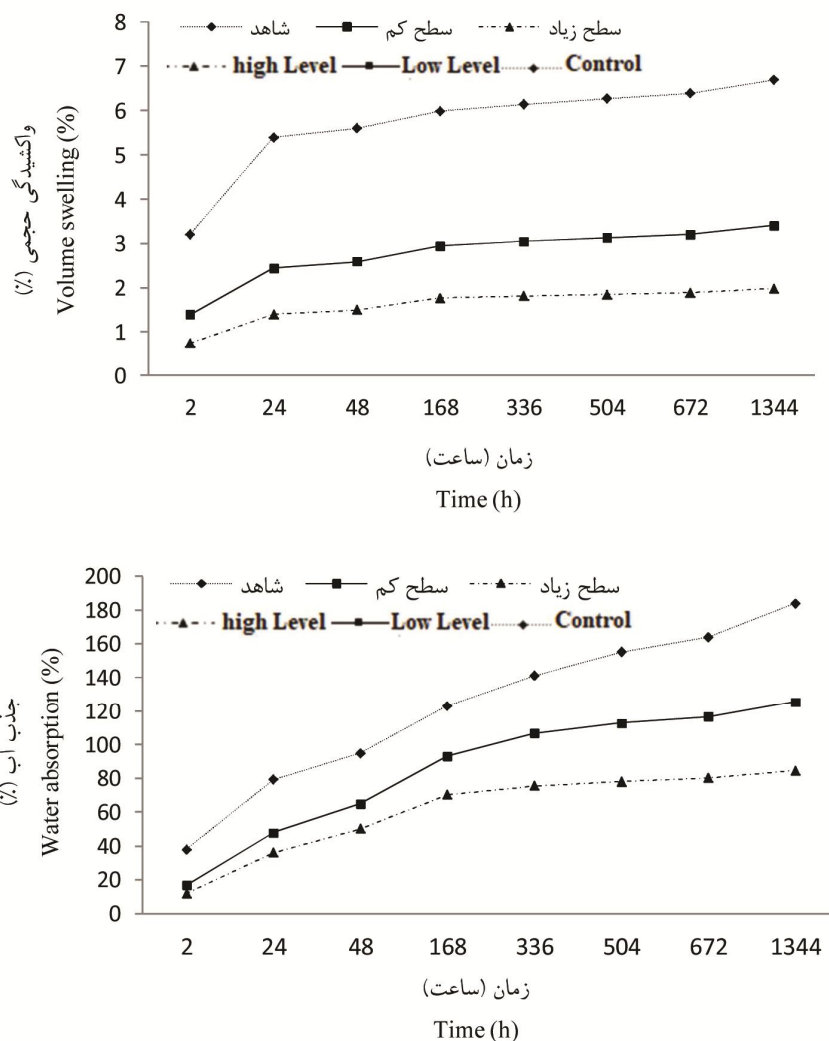
Figure 3. FT-IR spectra of low and high level of poly (furfuryl alcohol) compounds and untreated wood as a control.

حجمی و جذب آب در نمونه‌های شاهد به‌دست آمد و کم‌ترین واکنشیدگی حجمی و جذب آب در پلیمرهای چوب فورفوریل‌الکل با سطح زیاد فورفوریل‌آسیون ملاحظه شد. همان‌طور که در شکل ۴ می‌توان ملاحظه نمود، آزمون‌های چوب پلیمر با سطح زیاد فورفوریل‌آسیون طی دو ساعت غوطه‌وری در آب کم‌ترین واکنشیدگی حجمی و جذب آب را

نتایج حاصل از فورفوریل‌آسیون چوب صنوبر در سطح مختلف کم (۰.۲۵/۰۶٪) و زیاد (۰.۵۸/۸۳٪) در مقایسه با آزمون‌های شاهد بر واکنشیدگی حجمی و جذب آب، آزمون‌ها در کوتاه‌مدت و بلندمدت در شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان داد که در همه نمونه‌ها، با گذشت زمان درصد واکنشیدگی حجمی و جذب آب افزایش یافت. بیش‌ترین درصد واکنشیدگی

فورفوریل الکل یک منومر قطبی است که پس از نفوذ در چوب وارد دیواره سلولی می‌گردد و پس از پلیمر شدن باعث تورم دیواره‌ها می‌گردد، بنابراین ظرفیت جذب آب دیواره کاهش یافته و فضای کم‌تر برای واکنش‌دهی در دسترس قرار خواهد گرفت.

نشان دادند و پس از ۲۴ ساعت بیش‌ترین مقدار تغییرات حجمی را نشان دادند. ولی حتی با ادامه روند غوطه‌وری در آب آزمونه‌هایی با سطح زیاد و کم فورفوریل‌اسیون مقادیر تغییرات حجمی کم‌تری از آزمونه شاهد در ۲ ساعت اولیه غوطه‌وری نشان دادند.



شکل ۴- مقادیر واکنش‌دهی حجمی و جذب آب در آزمونه‌های فورفوریل‌شده در سطوح کم‌وزیاد و چوب تیمار نشده به عنوان شاهد.

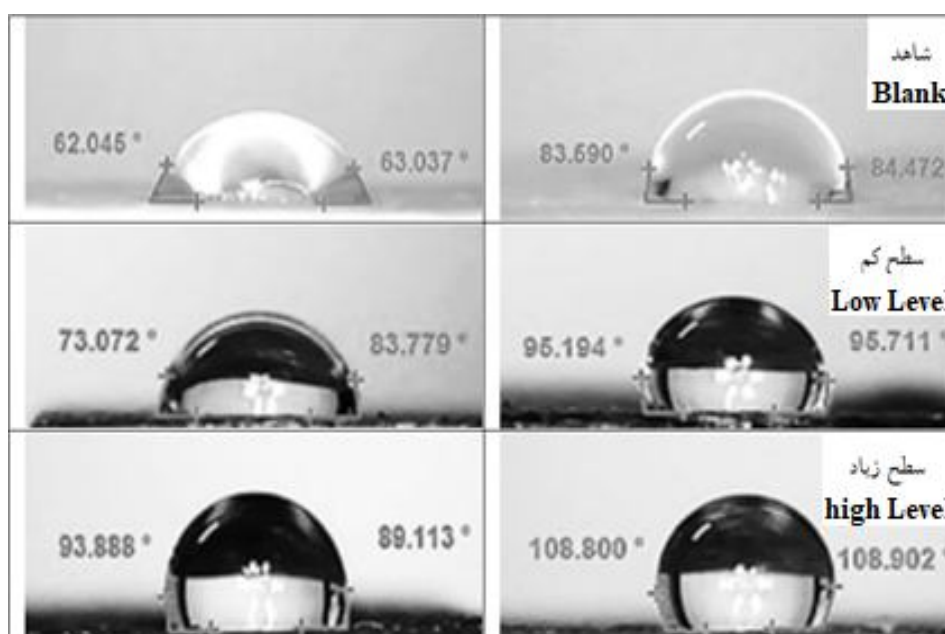
Figure 4. Volume swelling and water absorption at low and high level of furfurylated wood and untreated wood as a control.

حجمی چوب پلیمر حاصل نسبت به نمونه شاهد بسیار کم‌تر خواهد بود. لند و همکاران (۲۰۰۴) نیز مشاهده کردند که کارایی ضد واکنش‌دهی حتی در سطوح پایین فورفوریل‌اسیون بالا بود. بررسی مقدار

بر اساس نتایج فورفوریل‌اسیون اثرات چشمگیری بر مقادیر جذب آب و واکنش‌دهی ضخامت می‌گذارد و در بلندمدت ثبات ابعادی بیش‌تری در مقایسه با آزمونه شاهد نشان داده و درصد تغییرات وزنی و

محصولات تولید شده هر کدام از دو فرایند حفره سلولی و دیواره سلولی به طور مناسبی دارای ثبات ابعاد و قابلیت ماشین خوری و تبدیل به محصولات مختلف هستند (۱۷). این نتایج دستاورد بسیار خوبی را می‌تواند برای مصارف چوب و استحکام اتصالات ساخته شده از آن در مصارف بیرونی و جلوگیری از باز شدن اتصالات در اثر تغییرات جوی و همکشیدگی و واکشیدگی چوب در شرایطی با رطوبت نسبی بالا فراهم سازد.

تغییرات دانسیته و درصد رطوبت نمونه‌های چوب‌پلیمر نشان داده است که با پلیمریزاسیون منومر فورفوریل الکل در دیواره سلولی مقادیر دانسیته افزایش یافته و با زیاد شدن مقادیر این پلیمریزاسیون مقادیر دانسیته تغییرات بیش‌تری را نشان می‌دهد (۱۳). استم (۱۹۶۴) با بررسی فرآورده مرکب چوب-پلیمر با استفاده از فنل فرم آلدئید، فورفوریل الکل، پلی‌اتیلن گلیکول، استایرن، متیل متا اکریلات جهت تهیه روکش‌های چوبی و لایه‌ای نتیجه گرفت که فرآورده حاصله دارای دانسیته بیش‌تر بوده و



شکل ۵- زاویه تماس قطره در سطوح مختلف فورفوریل‌اسیون (سمت راست ثانیه اول، سمت چپ ثانیه دهم).
Figure 5. Drop contact angle in different level of furfurylation (Right is 1s, the left is 10s).

فورفوریل‌اسیون سطوح کم‌زیاد و نمونه‌های شاهد مشاهده شد. در تمامی نمونه‌ها با گذشت زمان از لحظه رها نمودن قطره تا زمان ۱۰ ثانیه، زاویه تماس قطره کاهش یافت و کم‌ترین روند کاهش مربوط به فورفوریل‌اسیون سطح زیاد بود. کم‌ترین روند کاهش زاویه تماس قطره در فورفوریل‌اسیون سطح بالا و بیش‌ترین روند کاهش مربوط به نمونه‌های شاهد بود.

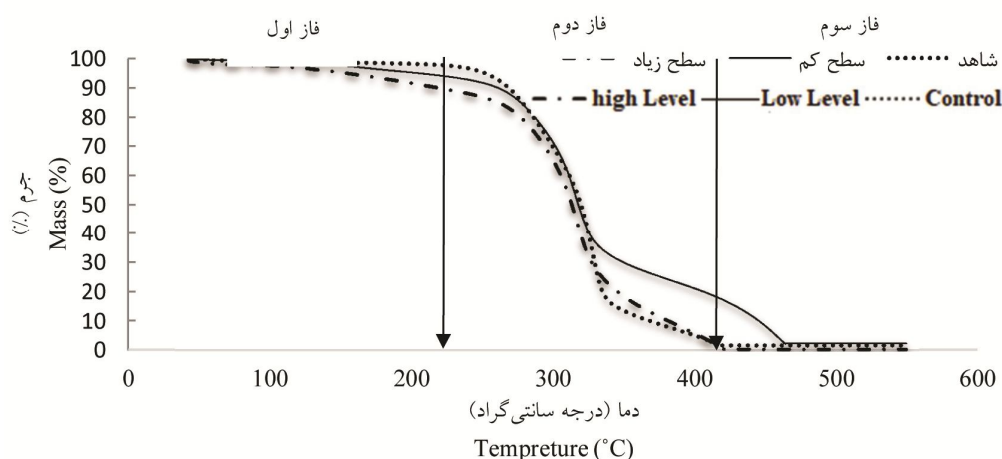
نتایج حاصل از اندازه‌گیری تأثیر فورفوریل‌اسیون بر زاویه تماس قطره در شکل ۵ آورده شده است. با افزایش سطح فورفوریل‌اسیون زاویه تماس قطره نیز افزایش یافت و بیش‌ترین زاویه تماس و یا به عبارت دیگر کم‌ترین میزان ترشوندگی سطح، در فورفوریل‌اسیون سطح زیاد به دست آمد. در حالت کلی نیز اختلاف معنی‌داری بین زاویه تماس قطره در

بررسی‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی واکشیدگی چوب راش توسط پوچلت و همکاران (۲۰۱۲) بعد از اشباع با فورفوریل الکل نشان داد که تشکیل زنجیره‌های پلیمری در ساختمان سلولی چوب باعث واکشیدگی چوب و دیواره سلولی در ابعاد میکروسکوپی و ماکروسکوپی می‌شود. با تثبیت پلیمرهای تشکیل‌شده در دیواره سلولی، واکشیدگی پایدار یا حجیم شدن دیواره سلولی با جایگزینی آن در برخی از محل‌های جذب رطوبت (ایجاد پیوندهای هیدروژنی در گروه‌های هیدروکسیل لیگنین) حاصل می‌شوند (۲)؛ بنابراین انتظار می‌رود با محدود شدن فضاهای جذب رطوبت و نفوذ کم‌تر آب در داخل خلل و فرج چوب زاویه تماس قطره و خاصیت ترشوندگی چوب پلیمر حاصل کاهش یابد. نتایج این تحقیق تأییدی بر کاهش ترشوندگی چوب پلیمر حاصل از فرایند فورفوریل‌اسیون بود.

شکل ۶ منحنی‌های TGA نمونه‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تخریب حرارتی نمونه‌ها در یک مرحله انجام می‌شود و می‌توان آن را به سه فاز کاملاً متمایز تقسیم کرد. فاز اول که بین تمام نمونه‌ها تقریباً یکسان است در دمای 135°C - 30°C با کاهش ۳ درصدی وزن نمونه‌ها همراه می‌باشد. این فاز مربوط به حذف آب و مواد فرار سبک می‌باشد. در این مرحله تجزیه همی‌سلولزها آغاز شده و مقدار کمی از آب سلولز حذف می‌شود. همی‌سلولز کم‌ترین پایداری را، در برابر گرما دارد و تجزیه آن از دمای ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود. پس از همی‌سلولز به ترتیب سلولز و لیگنین شروع به تجزیه شدن می‌کنند (۱۰).

تخریب مواد مورد آزمون با تخریب حرارتی اصلی (فاز ۲) ادامه می‌یابد (۹). در ناحیه دوم از نمودار مقادیر جرم با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن کاهش می‌یابد، به نظر می‌رسد فورفوریل‌اسیون روند تجزیه حرارتی چوب را در ناحیه دوم افزایش می‌دهد. به عنوان مثال برای کاهش ۱۰ درصدی جرم ماده اولیه طی حرارت‌دهی در این ناحیه، آزمون‌های شاهد بیش‌ترین مقدار حرارت و آزمون‌هایی با سطح فورفوریل‌اسیون زیاد به کم‌ترین مقدار حرارت نیازمندند. فاز دوم، در دمای 230°C - 420°C با کاهش وزن ۹۸/۵ درصد همراه می‌باشد. در واقع بخش عمده‌ای از فاز جامد که مواد تشکیل‌دهنده دیواره سلولی است، به فاز گازی قابل اشتعال تبدیل شده است و سبب کاهش جرم شدید می‌شود. این فاز مربوط به تخریب سلولز می‌باشد که در دمای 240°C - 350°C رخ می‌دهد. این مرحله شامل تخریب کامل سلولز می‌باشد (۳).

فاز سوم، در دمای 420°C - 600°C می‌باشد و درصد کاهش وزن بسیار جزئی می‌باشد و هیچ‌گونه پیکی وجود ندارد. به‌طوری که در دمای 600°C جرم باقی‌مانده چوب ماسیو اصلاح‌نشده بیش‌تر از جرم باقی‌مانده نمونه‌های اصلاح‌شده با فورفوریل‌اسیون سطح زیاد است که نشان می‌دهد پایداری حرارتی نمونه اصلاح‌شده در سطح زیاد فورفوریل‌اسیون کم‌تر است. این مرحله شامل تجزیه لیگنین می‌باشد که از نظر دمایی ثابت است و در دامنه‌های مختلفی تخریب می‌شود. گروه‌های عاملی اکسیژن در لیگنین به صورت گاز در دمای بالا خارج شده و ممکن است به صورت تصعید باشد که به حالت ذغال در می‌آیند (۶).

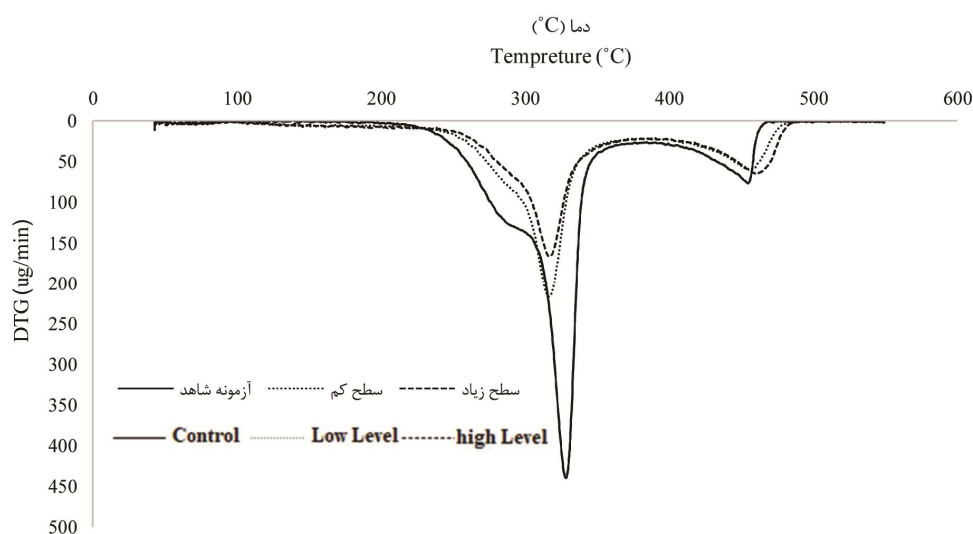


شکل ۶- منحنی‌های TGA در سطوح کم و زیاد فورفوریلاسیون و آزمون شاهد.

Figure 6. TGA graphs at the low and high level of furfurylation and control specimens.

کاهش جرم بیشترین مقدار خود را دارد، برای آزمون‌های شاهد و فورفوریل شده در سطح کم و زیاد به ترتیب ۳۳۰، ۳۱۸ و ۳۱۹ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. پیک دوم که مربوط به اوایل فاز سوم تبدیل نیز است دارای مقادیر دمایی متفاوتی در آزمون‌های مورد مطالعه بوده است. دمای بحرانی مربوط به این پیک در آزمون شاهد، چوب پلیمر با سطح کم فورفوریلاسیون و سطح زیاد به ترتیب ۴۵۲، ۴۵۵ و ۴۶۳ درجه سانتی‌گراد بوده است.

شدت پیک‌ها DTG متناسب با شیب تغییرات وزنی در نمودار TGA است. پیک‌های باریک‌تر و شدیدتر مربوط به تغییرات وزنی بالاتر و شیب بیشتر است. هم‌چنین با مشاهده سطح زیر پیک‌ها می‌توان میزان تغییرات جرم نمونه را مقایسه کرد. با توجه به منحنی‌های DTG دمای بحرانی برای هر نمونه به دست می‌آید. شکل ۷ منحنی‌های DTG را برای آزمون شاهد و چوب پلیمرها نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای DTG دمای بحرانی، در آن دما سرعت



شکل ۷- منحنی‌های DTG در سطوح کم و زیاد فورفوریلاسیون و آزمون‌های شاهد.

Figure 7. DTG graphs at low and high level of furfurylation and control specimens.

نشده‌اند و به‌علت این‌که عمده سوختن مربوط به سلولز است و وقتی‌که سلولز پایدارتر شده و کم‌تر تجزیه‌شده است، ترکیبات حاصل از تخریب حرارتی سلولز، کاهش یافته و در نتیجه در فاز سوم، در نمونه‌های اشباع‌شده نسبت به نمونه‌های شاهد، ماده قابل اشتعال کم‌تر خواهد شد و در نتیجه انرژی آزاد شده نیز کاهش یافته است. در فاز سوم وقتی حرارت بالا می‌رود، یعنی انرژی لازم برای شکستن پیوندها فراهم شده است و در این فاز، انرژی صرف مشتعل کردن گازها و قطران می‌شود. بررسی نتایج به‌دست آمده از پژوهش‌های لمز و همکاران (۲۰۱۹) نشان داد پایداری حرارتی کامپوزیت‌هایی که در ساختار آن‌ها از سلولز استفاده شده بود در مقایسه با پلی فورفوریل‌الکل خالص افزایش یافته است. این افزایش به درصد اختلاط این دو ماده ارتباط داشته ولی به‌طور واضحی با ایجاد پیوند فورفوریل‌الکل با سلولز پایداری حرارتی فرآورده از فاز دوم به بعد تغییر می‌کند (۱۱).

نتیجه‌گیری کلی

تیمار با فورفوریل‌الکل، رفتار حرارتی و ثبات ابعاد چوب صنوبر را تغییر می‌دهد. پلیمریزاسیون فورفوریل‌الکل در چوب صنوبر باعث افزایش ثبات ابعاد و پایداری حرارتی آن می‌شود. این امر می‌تواند به‌عنوان یک مزیت در بخش کاربردی چوب صنوبر مطرح گردد.

نتایج حاصل از مشتق کاهش وزن (DTG) در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل می‌توان ملاحظه نمود آزمون شاهد دارای پیک باریک‌تر و شدیدتری نسبت به چوب پلیمرها بود که نشان‌دهنده تغییرات وزنی بالاتر و شیب بیش‌تر آن است. شدت پیک‌ها با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن کاهش چشمگیری نشان داد که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بالاتر چوب پلیمرهاست. بررسی نمودارهای DTG به‌وضوح روشن ساخت که بیش‌ترین تغییرات جرم مربوط به آزمون شاهد است با بررسی سطح زیر پیک اول آزمون شاهد با چوب پلیمرها می‌توان میزان تغییرات جرم نمونه‌ها را مقایسه کرد. با توجه به نمودار DTG، در فاز اول مقدار انرژی آزاد شده با توجه به بالا بودن دمای سوختن سلولز و پایداری نمونه‌ها کم‌تر است. در فاز دوم، متحنی مربوط به نمونه شاهد، دارای شیب تندتر و سرعت تخریب بالاتری نسبت به چوب‌پلیمرهایی با سطوح کم‌وزیاد فورفوریل‌اسیون می‌باشد. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که چوب پلیمر پایداری حرارتی بیش‌تری را از خود نشان داده و با افزایش سطح فورفوریل‌اسیون این پایداری افزایش می‌یابد.

در فاز سوم، نمونه‌های اشباع‌شده با فورفوریل‌اسیون در سطوح کم‌وزیاد نسبت به نمونه‌های شاهد، انرژی آزاد شده کم‌تری داشتند. می‌توان علت را این‌گونه بیان نمود که در این مرحله، قطران و گازهای قابل اشتعال کم‌تر تشکیل شده‌اند و یا اصلاً تشکیل

منابع

1. Andris, M., Anete, K., Lita, F., and Uldis, S. 2018. Wood modification with furfuryl alcohol and Furfurylated wood durability in water. 17th International Scientific Conference Engineering for Rural Development. Pp: 1445-1451.
2. Buchelt, B., Dietrich, T., and Wagenfu, A. 2012. Macroscopic and microscopic monitoring of swelling of beech wood after impregnation with furfuryl alcohol. European J. of Wood and Wood Product. 70: 6. 865-869.
3. Eseyin, A.H., Steele, P.H., Pittman, C.U., and Ekpenyong, K.I. 2016. TGA torrefaction kinetics of cedar wood. J. of Biofuels. 7: 1. 20-27.

4. Esteves, B., Nunes, L., and Pereira, H. 2011. Properties of Furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *European J. of Wood Product*. 69: 521-525.
5. Goldstein, I.S., and Dreher, W.A. 1960. Stable furfuryl alcohol impregnation solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52: 1. 57-58.
6. Heydari, F., Ghorbani, M., and Zabihzadeh, S.M. 2017. 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. *Iranian J. of Wood and Paper Industries*. 7: 4. 601-614. (In Persian)
7. Hili, C. 2006. Wood modification chemical, thermal and other processes. *Wiley Series in Renewable Resources*. 5: 99-127.
8. Kartal, S.N., Hwang, W.J., and Imamura, Y. 2007. Water absorption of boron-treated and heat-modified wood. *J. of Wood Science*. 53: 454-457.
9. Khodabandehloo, H., and Azadfallah, M. 2016. Thermal stability of cyanoethylated cellulose nanofiber. *Nashrieh Shimi & Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*. 35: 1. 91-97. (In Persian)
10. Kord, B. 2016. Effect of filler content and compatibilizer on thermal properties of wood flour-HDPE composites. *J. of Wood & Forest Science and Technology*. 22: 4. 187-204. (In Persian)
11. Lems, E.M., Winklehner, S., Hansmann, C., Gindl-Altmutter, W., and Veigel, S. 2019. Reinforcing effect of poly(furfuryl alcohol) in cellulose-based porous materials. *Cellulose*. 26: 4431-4444.
12. Lande, S., Westin, M., and schnieder, M. 2004. Properties of Furfurylated wood. *Scandinavian J. of Forest Research*. 1: 5. 22-30.
13. Lande, S., Westin, M., and Schneider, M. 2004. Chemistry and ecotoxicology of Furfurylated wood. *Scandinavian J. of Forest Research*. 19: 5. 14-21.
14. Mantanis, G.I. 2017. Chemical modification of wood by acetylation or Furfurylation: A review of the present scaled-up technologies. *Bioengineering and Resuscitation (BioRes)*. 12: 2. 4478-4489.
15. Pilgard, A., Treu, A., Vanzeeland, A.N., Gossenlink, R.J., and Westin, M. 2010. Toxic hazard and chemical analysis of leached from Furfurylated wood. *Environmental Toxicology and Chemistry (ETC)*. 29: 9. 1918-1924.
16. Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M.R., and Ray, A. 2000. Modeling of pyrolysis in wood: a review. *SESI J.* 10: 1. 41-62.
17. Stamm, A.J. 1964. *Wood and cellulose science*. New York: Ronald Press. 549p.
18. Stamm, A.J. 1977. Dimensional stabilization of wood furfuryl alcohol resin. *Wood technology: chemical aspects*. American chemical society Washington D.C. 9: 141-149.
19. Talaei, A., and Tavakoliyan, M. 2016. Influence of Furfurylation on practical properties of beech plywood. *Iranian J. of Wood and Paper Industries*. 7: 2. 219-230. (In Persian)
20. Talaei, A., Zare, M.S., and Abdolzadeh, H. 2016. Effect of Furfurylation on physical properties and surface quality of two woody species (Beech and Fir). *Iranian J. of Wood and Paper Industries*. 7: 3. 400-411. (In Persian)
21. Thygesen, L.G., Barsberg, S., and Venas, T. 2010. The fluorescence characteristics of Furfurylated wood studied by fluorescence spectroscopy and confocal laser scanning microscopy. *Wood Science and Technology*. 44: 51-65.
22. Tomak, E.D., Baysal, E., and Peker, H. 2012. The effect of some wood preservatives on the thermal degradation of scots pine. *Thermochimica Acta*. 547: 76-82.



Study on thermal behavior and contact angle of Furfurylated poplar wood-polymer

*A. Talaei¹, T. Mahmoudi² and H. Abdolzadeh³

¹Assistant Prof., Dept. of Wood Science and Technology, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran,

²M.Sc. Student, Dept. of Wood Science and Technology, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran,

³Ph.D., Dept. of Wood Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: 08.04.2020; Accepted: 02.28.2021

Abstract

Background and Objectives: Different wood polymers have different properties compared to solid wood. Furfurylation as a modification treatment improves the characteristics of low-durability wood species. Furfuryl alcohol penetrates the wood cell wall and bonds with hydroxyl groups of amorphous cellulose, causing permanent swelling of the wood, reduced water absorption, the dimensional stability of the wood, and biological resistance to fungi. Research has further investigated the physical and mechanical changes of these products. Therefore, this study was conducted to investigate the thermal behavior and drop contact angle of Furfurylated poplar wood polymer.

Materials and Methods: Wood polymer samples were performed by saturation under pressure and polymerization of furfuryl alcohol monomer with heat catalyst. To obtain two different concentrations of the solution, furfuryl alcohol and ethanol were combined in volume ratios of 70:30 and 30:70, respectively. Wood samples were prepared in two levels of the low and high level of Furfurylation by increasing the weight percentage gain by 25.08% and 58.83%, respectively. Dimensional stability was assessed by long-term immersion according to ASTM D-4442 standard, drop contact angle by deionized water drip method, and thermal behavior of samples by TGA (Thermogravimetric Analysis) and DTG (Derivative Thermal Gravimetric) techniques. The atmosphere used to simulate the ignition of wood was in real air conditions and the samples were heated from 30 °C to 600 °C.

Results: The results showed that volumetric swelling and water absorption of saturated samples decreased compared to the control sample. The drop contact angle was increased compared to the control samples and the highest drop angle was obtained at high-level Furfurylation. By reducing the spaces of moisture absorption and less water penetration inside the pores of the wood, the drop contact angle and the wettability of the wood-polymer will be reduced. The results of thermal analysis (DTG) showed that in the first phase, the amount of energy released is lower due to the high burning temperature of cellulose and the stability of the Furfurylated specimens. In the second phase, the Furfurylated wood-polymer showed greater thermal stability than the control and this stability increased with increasing the level of Furfurylation. In the third phase, the samples of Furfurylated wood-polymer at low and high levels had less energy released than the control samples. At this stage, the compounds resulting from the thermal degradation of cellulose are reduced and the flammable material is reduced compared to

*Corresponding author: talaei.srttu@gmail.com

the control samples, resulting in a reduced energy release. In the third phase, the necessary energy is provided to break the bonds and is spent on igniting gases and tar.

Conclusion: According to the findings, Furfurylated poplar wood-polymer has less water absorption and volumetric swelling than the control samples and undergoes less physical changes. It can be expected that in the manufacture of wood products and urban furniture, the joints will be less affected by changes in weather conditions. This product also has higher thermal stability than solid wood, which makes its use safer in cases exposed to higher temperatures.

Keywords: Drop contact angle, DTG, Furfurylation, Physical properties, TGA

