

بررسی خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی چوب اصلاح شده با مالئیک انیدرید و متیل متاکریلات

آزاده نیکخواه شه میرزادی^۱، مریم قربانی^{۲*} و سید مجتبی امینی نسب^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- مسئول مکاتبات، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیکی: ghorbani_mary@yahoo.com

۳- استادیار، گروه شیعی، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۴

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی اثر تیمار اصلاح با مالئیک انیدرید و متیل متاکریلات بر خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی چوب گونه صنوبر انجام شد. نمونه‌های آزمون مکانیکی و مقاومت در برابر عوامل زیستی به ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM-D143 و EN113 تهیه گردیدند. سطوح تیمار به چهار گروه شاهد، اصلاح شده با متیل متاکریلات، مالئیک انیدرید و تلفیقی (مالئیک-انیدرید/ متیل متاکریلات) تقسیم بندی شدند. نمونه‌ها با مالئیک انیدرید و مونومر، به روش خلأ- فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. برای انجام واکنش با مالئیک انیدرید، نمونه‌ها به مدت ۴ و ۲۴ ساعت به ترتیب در دمای 150°C و 103°C قرار داده شدند. به منظور پلیمریزاسیون، نمونه‌های اشباع شده با مونومر متیل متاکریلات نیز به مدت ۲۴ ساعت، در دمای 90°C و متعاقباً برای همین زمان، در دمای 103°C قرار داده شدند. پلیمر متیل متاکریلات با تشکیل پوشش بر دیواره سلولی، باعث ۲۲/۵۷ درصد بهبود در ثبات جانی تحت فشار موازی الیاف شد. بالاترین مقادیر مدول گسیختگی، الاستیسیته و سختی در سطح تلفیقی، به ترتیب با ۲۴/۱۳، ۴۷/۱۳ و ۴۵/۵۳ درصد بهبود نسبت به سطح شاهد تعیین شد. مالئیک انیدرید در حضور متیل متاکریلات، با کاهش قطبیت در چوب و ایجاد پراکنش مناسب بین ذرات چوب و سطح پلیمر، سبب تشکیل پیوند عرضی و انتقال یکنواخت تر تنش گردید که به بهبود خواص مکانیکی انجامید. همچنین با اعمال تیمار در کلیه سطوح، مقاومت در برابر پوسیدگی بهبود یافت، به طوری که کاهش وزن از ۸۰/۴ درصد در سطح شاهد به ۴/۲۹ درصد در سطح تلفیقی تقلیل یافت. به نحوی که اصلاح با مالئیک انیدرید به دلیل تغییر ترکیبات چوب، کاهش قابلیت جذب رطوبت دیواره سلولی و اثر حجیم کنندگی و حضور متیل متاکریلات در حفرات سلولی به عنوان یک مانع فیزیکی برای حرکت میسلیوم قارچ و ورود رطوبت، به بهبود مقاومت در برابر پوسیدگی منتهی شد.

واژه‌های کلیدی: چوب پلیمر، خواص مکانیکی، مالئیک انیدرید، متیل متاکریلات، مقاومت در برابر پوسیدگی.

مقدمه

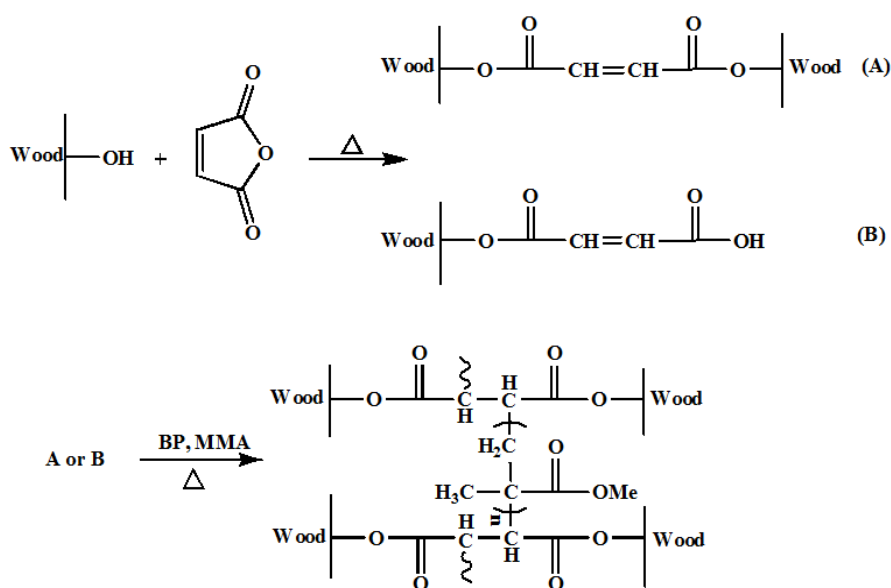
گرفتند. فراورده حاصل تحت عنوان چوب پلیمر با استفاده بهینه از چوب، نیاز صنایع را تا حد زیادی مرتفع ساخت (Baysal et al., 2007; Omidvar, 2009).

همراه با پیشرفت صنعت پلیمرهای مصنوعی، این پلیمرها به صورت گسترده‌ای برای اصلاح چوب مورد استفاده قرار

آن دو بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد که میزان واکنشیدگی چوب اشباع شده با مونومر متیل متاکریلات اندکی کاهش یافت و تیمار ترکیبی آن دو به بیشترین کاهش واکنشیدگی رسید. اصلاح دیواره سلولی با مالئیک انیدرید حاوی گروه انیدرید قوی، می تواند سبب ایجاد واکنش با گروه های هیدروکسیل دیواره سلولی گردد که به ایجاد یک گروه استر پیوندزده روی دیواره سلول چوب و کربوکسیل جدید می انجامد (Iwamoto *et al.*, 2005). مالئیک انیدرید می تواند هم با چوب و هم با ماتریکس پلیمر واکنش دهد که نتیجه آن اتصال عرضی قوی بین چوب و پلیمر است (Lu *et al.*, 2000). اگر واکنش مالئیک انیدرید تحت دما ادامه یابد، تعدادی از گروه کربوکسیل با گروه های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب از طریق یک واکنش جانشینی واکنش خواهند داد. این واکنش باعث کاهش نپذیری چوب در اثر کاهش تعداد گروه های هیدروکسیلی می شود. در ادامه می توان از محل بند دوگانه مالئیک انیدرید متصل شده به دیواره چوب و با استفاده از بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر رادیکالی، پیوندهای عرضی را در زنجیر پلیمر متیل متاکریلات ایجاد کرد. وجود پیوندهای عرضی باعث پر شدن فضای خالی بین زنجیر پلیمر و دیواره چوب می شود و خصوصیات چوب پلیمر را بهبود می بخشد.

تحقیق روی چوب پلیمر حاصل از گونه های مختلف با انواع مونومرها نشان داد که با توجه به نوع مونومر، خصوصیات زیستی و مکانیکی چوب پلیمر بهبود می یابد (Schneider & Philips, 2000). مقاومت به پوسیدگی چوب پلیمر حاوی مونومرهای استایرن، متیل متاکریلات و ترکیب استایرن / متیل متاکریلات در مقابل قارچ رنگین کمان افزایش می یابد. همچنین، با افزایش میزان جذب پلیمرهای استایرن و متیل متاکریلات، بهبود مقاومت های مکانیکی نیز مشاهده شد (Yildiz *et al.*, 2005).

اغلب مونومرهای حفره ای با گروه های هیدروکسیل اجزای چوب پیوندی تشکیل نمی دهند؛ بنابراین، در چوب پلیمر حاوی مونومرهای وینیلی همانند متیل متاکریلات، به دلیل عدم اصلاح مکان های آب دوست ساختار چوب، قدرت آب دوستی با کاهش سرعت جذب آب باقی می ماند (Li *et al.*, 2011). البته تشکیل پیوند بین مونومرهای غیر قطبی و گروه های هیدروکسیل چوب و اعمال اصلاح ترکیبی بهبود ویژگی های فیزیکی و مکانیکی را محسوس تر خواهد نمود (Saiful Islam *et al.*, 2011). Fiest و همکاران (۱۹۹۱) جذب آب و ثبات ابعاد چوب صنوبر را به وسیله تیمار با انیدرید استیک، اشباع با مونومر متیل متاکریلات و تیمار ترکیبی



شکل ۱- طرح کلی واکنش مالئیک انیدرید با چوب و متیل متاکریلات

۱۴۵ و دانسیته g/cm^3 ۰/۹۰۶ تهیه شدند. بنزوئیل-پراکساید^۳ با دانسیته g/cm^3 ۲۲/۱۹ و نقطه جوش $^{\circ}C$ ۱۰۵-۱۰۲ به عنوان آغازگر واکنش پلیمر شدن به میزان ۲ درصد وزنی مونومر استفاده گردید.

اشباع نمونه‌ها

پس از آماده‌سازی محلول مالئیک‌انیدرید با غلظت ۲۰ درصد در استون به عنوان حلال، فرایند اشباع به روش خلأ- فشار در سیلندر آزمایشگاهی انجام شد. برای انجام واکنش، نمونه‌ها از سیلندر خارج و پس از توزین، در فویل آلومینیومی پیچیده شدند و به مدت ۴ ساعت در دمای $^{\circ}C$ ۱۵۰ داخل آون قرار گرفتند. در مرحله بعد، نمونه‌ها از آون خارج و بدون پوشش آلومینیومی به مدت ۲۴ ساعت، داخل آون در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۳ قرار داده شدند. در سطح حاوی مونومر متیل‌متاکریلات، نمونه‌ها با مونومر حاوی بنزوئیل‌پراکساید (آغازگر) به روش خلأ- فشار اشباع شدند. بعد از مرحله اشباع با مونومر، نمونه‌های پیچیده در فویل، به مدت ۲۴ ساعت در دمای $^{\circ}C$ ۹۰ داخل آون قرار گرفتند. سپس نمونه‌های بدون پوشش متعاقباً به مدت ۲۴ ساعت، داخل آون در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۳ قرار داده شدند. در پایان نمونه‌ها از آون خارج و توزین گردیدند. در سطح تلفیقی نیز نمونه‌های حاوی مالئیک‌انیدرید، مجدداً با مونومر متیل‌متاکریلات اشباع شدند.

دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویش^۴

به منظور تحلیل بهتر نتایج به دست آمده و مطالعه مرفولوژی ساختار چوب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه گردید. نمونه‌ها با طلا پوشش داده شدند و تصویر آنها با میکروسکوپ الکترونی FESEM مدل TESCAN-MIRA3 ساخت کشور چک تهیه گردید. ولتاژ مورد

اثر مثبت استفاده از مونومرهای مختلف حفره‌ای بر خواص فیزیکی، مکانیکی و زیستی برخی گونه‌های چوبی اثبات شده است، اما تاکنون تحقیقی پیرامون اثر اصلاح ترکیبی مالئیک‌انیدرید و متیل‌متاکریلات بر ویژگی‌های چوب صنوبر (*Populus deltoides*) انجام نشده است. با توجه به اینکه این گونه سریع‌الرشد با بافتی همگن، نفوذپذیری خوب، دوام و مواد استخراجی کم، بخش اعظم جنگل‌کاری‌های کشور را به خود اختصاص داده است، این تحقیق با هدف بررسی تأثیر تیمار اصلاح با مالئیک‌انیدرید بر مدول الاستیسیته، مدول گسیختگی، فشار موازی الیاف، سختی و مقاومت در برابر پوسیدگی چندسازه چوب پلیمر گونه صنوبر حاوی متیل‌متاکریلات انجام شده است.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمایشی

الوار گونه صنوبر (*Populus deltoides*) پس از یک ماه متعادل‌سازی در محیط کارگاه، به ابعاد آزمون‌های تعیین خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی به- ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM- D143 و EN113 تبدیل شدند. سطوح تیمار شامل شاهد، اصلاح شده با متیل‌متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل‌متاکریلات)، با ۵ تکرار برای آزمون مکانیکی و ۱۰ تکرار برای آزمون زیستی در نظر گرفته شد. نمونه‌های آزمونی در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۳ به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شدند. وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت 0.001 gr و ابعاد توسط کولیس با دقت 0.1 mm اندازه‌گیری شدند.

آماده‌سازی محلول‌های اشباع

مالئیک‌انیدرید^۱ با جرم مولکولی g/mol ۹۸/۰۶ و مونومر وینیلی متیل‌متاکریلات^۲ با نقطه جوش $^{\circ}C$ ۱۴۶-

3- $(C_6H_5CO) O_2$

4- Scanning electron microscopy

1- $(C_4H_2O_3)$

2- $C_5H_8O_2$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های شاهد و تیمارشده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲a سطح متخلخل تشکیل شده از حفرات و فضاهای بین سلولی در چوب شاهد را نشان می‌دهد. شکل ۲b نشان می‌دهد که پلیمر در ساختار چوب، حفرات سلولی را پر می‌کند، اگرچه با مشاهده فاصله بین پلیمر و دیواره سلولی به نظر نمی‌رسد که پلیمر در واکنش با دیواره سلولی باشد. بر اساس شکل ۲c، مولکول‌های مالئیک‌انیدرید با ورود به ترکیب دیواره سلولی، موجب واکنش و حجیم‌کنندگی آن شدند و این امر منتهی به حفظ ساختار متخلخل در چوب تیمارشده با مالئیک‌انیدرید گردید. شکل ۲d نشان می‌دهد که مالئیک‌انیدرید با ایجاد اتصال عرضی قوی بین چوب و پلیمر، موجب می‌شود که پلیمر نه تنها حفرات سلولی را پر نماید، بلکه بدون فاصله مشهودی به دیواره سلولی متصل شود.

خواص مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی

بر اساس نتایج تجزیه واریانس، خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی سطوح مختلف تیمار اختلاف آماری معنی‌داری در سطح اعتماد ۹۵ درصد نشان دادند (جدول ۱). مقادیر میانگین و گروه‌بندی دانکن خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی در سطوح تیمار شاهد، متیل متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید / متیل متاکریلات) نیز در جدول ۲ گزارش گردید.

استفاده برای تصویربرداری ۲۵ KV در نظر گرفته شد. آزمون‌های مکانیکی و مقاومت در برابر پوسیدگی

برای انجام آزمون‌های سختی، مقاومت فشار موازی الیاف و مقاومت خمشی، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM-D143 تبدیل شدند. آزمون مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*) مطابق با استاندارد EN113 انجام شد. پس از ۱۶ هفته، نمونه‌ها از ظروف خارج و متعاقب زدودن ریشه‌ها از سطوح نمونه، درون آون در دمای ۱۰۳ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. با اندازه‌گیری وزن خشک پس از تخریب، کاهش وزن نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$WL = \left(\frac{w_1 - w_2}{w_1} \right) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

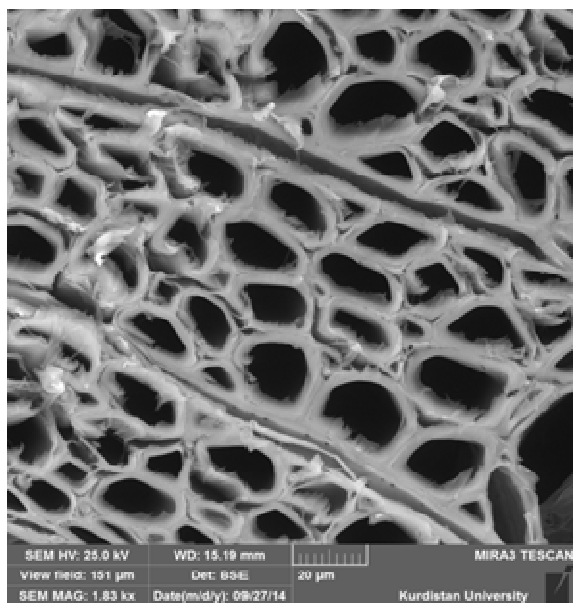
WL: کاهش وزن (%), w_1 : وزن خشک اولیه (gr) و w_2 : وزن خشک ثانویه (gr)

تحلیل آماری

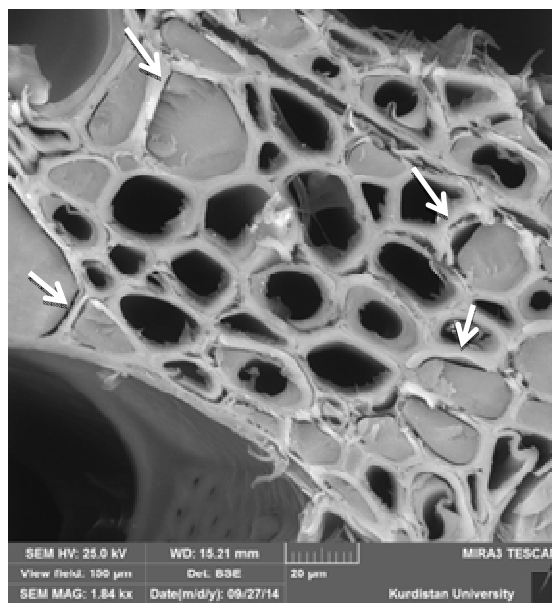
نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی و زیستی با استفاده از طرح کاملاً تصادفی و در نرم‌افزار SPSS انجام شد. مقایسه میانگین داده‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام گردید.

نتایج

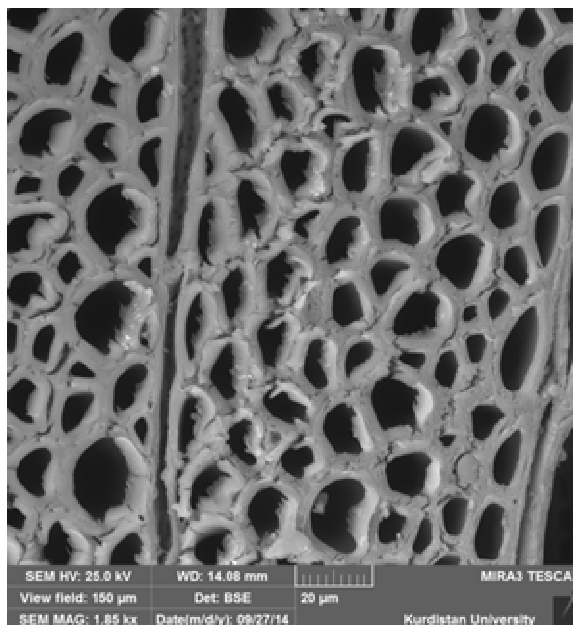
تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار چوب



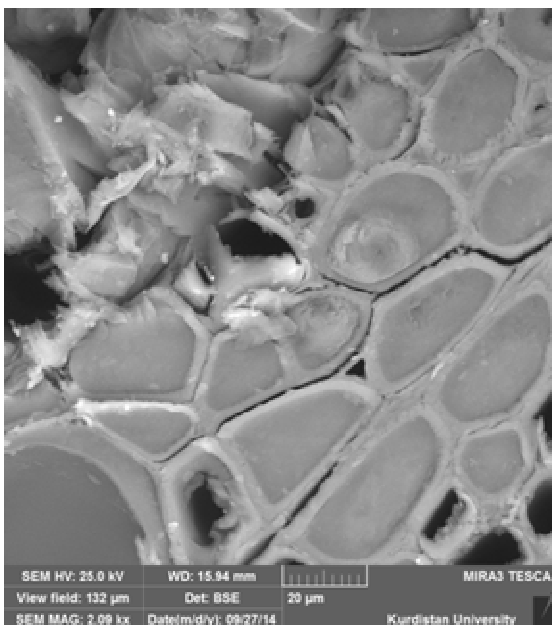
a



b



c



d

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) سطوح مختلف: سطح شاهد (a)، سطح اصلاح شده با متیل متاکریلات (b)، سطح اصلاح شده با مالئیک انیدرید (c)، سطح اصلاح شده با مالئیک انیدرید و متیل متاکریلات (d)

جدول ۱- تجزیه واریانس خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی در سطوح مختلف تیمار

ویژگی‌ها	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F
مدول گسیختگی	۳	۱۷۱۶/۸۷۶	۵۷۲/۲۹۲	۲۴/۱۱۵*
مدول الاستیسیته	۳	۱۳۰۷۰۰۰۰	۴۳۵۶۵۴۱/۷۳۳	۱۰۴/۴۲۲*
فشارموازی الیاف	۳	۲۷۸/۷۳۵	۹۲/۹۱۲	۱۱/۰۳۸*
سختی	۳	۴۶۶۹۹۰۱/۰۱۳	۱۵۵۶۶۳۳/۶۷۱	۸/۹۳۶*
مقاومت به پوسیدگی	۳	۳۶۰۸۴/۶۳۷	۱۲۰۲۸/۲۱۲	۹۰۵/۸۵۶*

*: معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد

جدول ۲- میانگین و گروه‌بندی دانکن خواص مکانیکی و مقاومت به پوسیدگی در سطوح مختلف تیمار

تیمار ویژگی	شاهد	متیل متاکریلات	مالئیک‌انیدرید	مالئیک‌انیدرید/ متیل متاکریلات
مدول گسیختگی (Mpa)	۶۸/۴۹ (b)	۸۸/۷۴ (a)	۷۴/۵۳ (b)	۹۰/۲۷ (a)
مدول الاستیسیته (Mpa)	۲۱۱۵/۷ (c)	۳۵۳۶/۵۶ (b)	۲۲۶۳/۶۲ (c)	۴۰۰۱/۷۴ (a)
فشارموازی الیاف (Mpa)	۳۱/۸۱ (b)	۴۱/۰۸ (a)	۳۳/۳۶ (b)	۳۸/۳۵ (a)
سختی (KN)	۱/۴ (b)	۲/۱۱ (a)	۱/۴۶ (b)	۲/۵۷ (a)
مقاومت به پوسیدگی (%)	۸۰/۴ (a)	۱۸/۴۳ (b)	۱۳/۳۶ (c)	۴/۲۹ (d)

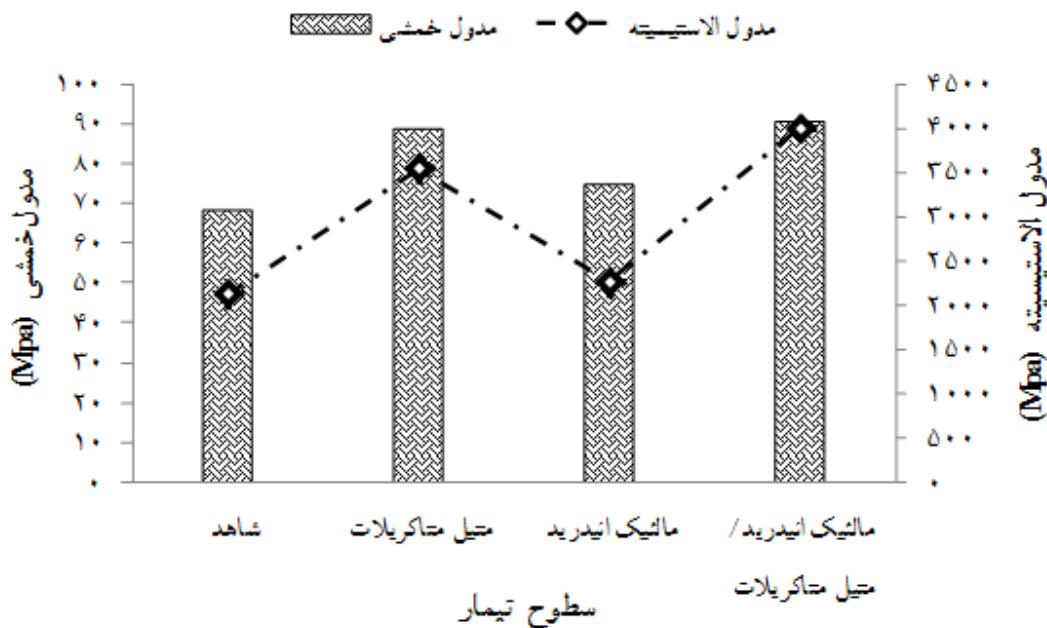
حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن است.

خواص خمشی

شکل ۳ میانگین مدول گسیختگی نمونه‌های شاهد و تیمار شده را نشان می‌دهد. بین نمونه‌های تیمار شده با مالئیک‌انیدرید، متیل متاکریلات، تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل متاکریلات) و نمونه‌های شاهد در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف معنی‌دار مشاهده شد (جدول ۱). بر اساس نتایج، میانگین مدول گسیختگی از ۶۸/۴۹ MPa در سطح شاهد به حداکثر ۹۰/۲۷ Mpa در سطح تلفیقی افزایش یافت (جدول ۲). مدول گسیختگی نمونه‌های تیمار شده با متیل متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل متاکریلات)، به ترتیب ۲۲/۸۲، ۸/۱۰،

و ۲۴/۱۳ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت.

بر اساس نتایج مدول الاستیسیته، بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده با متیل متاکریلات و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل متاکریلات) در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف معنی‌داری مشاهده شد (جدول ۱). به طوری که بیشترین مدول الاستیسیته در سطح تلفیقی و کمترین در سطح شاهد بود که به ترتیب ۴۰۰۱/۷۴ و ۲۱۱۵/۷ MPa گزارش گردید (جدول ۲). مدول الاستیسیته نمونه‌های تیمار شده با متیل متاکریلات، مالئیک‌انیدرید و تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/ متیل متاکریلات) به ترتیب ۴۰/۱۸، ۶/۵۳ و ۴۷/۱۳ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت (شکل ۳).

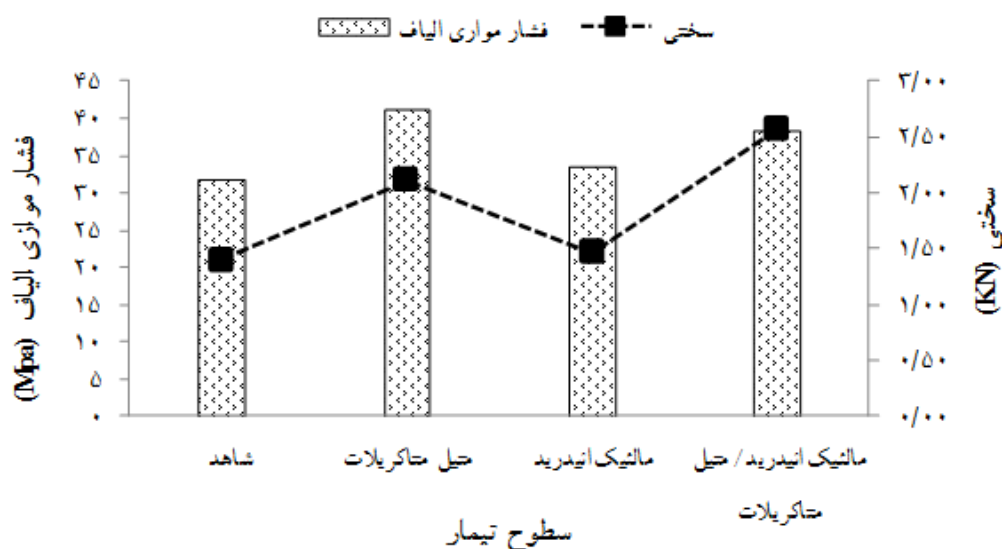


شکل ۳- اثر اصلاح با مالتیک انیدرید و متیل متاکریلات بر مدول گسیختگی و مدول الاستیسیته نمونه‌های چوب پلیمر

فشار موازی الیاف و سختی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اختلاف معنی داری بین فشار موازی الیاف و سختی سطوح مختلف تیمار وجود دارد (جدول ۱). بر اساس گروه‌بندی دانکن، اختلاف معنی داری بین فشار موازی الیاف نمونه‌های شاهد و تیمار شده با متیل متاکریلات و تلفیقی (مالتیک انیدرید / متیل متاکریلات) گزارش گردید، اما بین سطوح متیل متاکریلات و تلفیقی اختلاف معنی داری مشاهده نشد (جدول ۲). البته میانگین فشار موازی الیاف در سطوح متیل متاکریلات، مالتیک انیدرید و تلفیقی (مالتیک انیدرید / متیل متاکریلات) به ترتیب ۲۲/۵۷، ۴/۸۷ و ۱۷/۰۴ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت (شکل ۴).

میانگین سختی سطوح تیمار با متیل متاکریلات، مالتیک انیدرید و تلفیقی (مالتیک انیدرید / متیل متاکریلات) نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس نتایج گروه‌بندی دانکن، بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده با متیل متاکریلات و تلفیقی (مالتیک انیدرید / متیل متاکریلات) اختلاف معنی دار مشاهده شد (جدول ۲). به طوری که بیشترین مقدار سختی در سطح تیمار تلفیقی (مالتیک انیدرید / متیل متاکریلات) و کمترین مقدار در سطح شاهد به ترتیب ۲/۵۷ و ۱/۴ KN گزارش شد. البته سختی در سطوح مختلف تیمار با متیل متاکریلات، مالتیک انیدرید و تلفیقی (مالتیک انیدرید / متیل متاکریلات) به ترتیب ۳۳/۶۵، ۴/۱۱ و ۴۵/۵۳ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت.



شکل ۴- اثر اصلاح با مالئیک انیدرید و متیل متاکریلات بر فشار موازی الیاف و سختی

مقاومت زیستی

نتایج نشان داد که اختلاف کاهش وزن ناشی از پوسیدگی قارچی بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است (جدول ۱). اصلاح با مونومر، مقاومت در برابر قارچ پوسیدگی سفید چوب پلیمر را بهبود بخشید که طی اصلاح با مالئیک انیدرید این اثر

محسوس‌تر بود و بالاترین مقاومت در سطح تلفیقی مشاهده شد. البته مقاومت در برابر پوسیدگی قارچی در سطوح متیل متاکریلات، مالئیک انیدرید و تلفیقی (مالئیک انیدرید / متیل متاکریلات) نسبت به نمونه‌های شاهد به ترتیب با ۷۷/۰۸، ۸۳/۳۸ و ۹۴/۶۶ درصد تنزل کاهش وزن، بهبود یافت (شکل ۵).



شکل ۵- اثر اصلاح با مالئیک انیدرید و متیل متاکریلات بر کاهش وزن نمونه‌ها در برابر قارچ پوسیدگی سفید

بحث

بر اساس نتایج می‌توان بیان کرد که استفاده از مونومر متیل متاکریلات در ساخت باعث افزایش مقاومت‌های مکانیکی گردید، به طوری که مدول گسیختگی از $90/27 \text{ Mpa}$ در سطح $68/49$ در سطح شاهد به حداکثر $90/27 \text{ Mpa}$ در سطح تلفیقی مالئیک‌انیدرید/متیل متاکریلات افزایش یافت. همچنین بیشترین مدول الاستیسیته در سطح تلفیقی مالئیک‌انیدرید/متیل متاکریلات، $4001/74 \text{ Mpa}$ گزارش شد. به طوری که بیشترین فشار موازی الیاف و سختی در سطوح متیل متاکریلات و تلفیقی تعیین شد که بین این دو سطح اختلاف معنی‌داری مشاهده نگردید.

مونومر متیل متاکریلات با توزیع یکنواخت پلیمر در ساختار چوب موجب بهبود مقاومت خمشی می‌گردد (Schneider et al., 1990; Yildiz et al., 2005). وجود پلیمر در چوب ظاهراً سفتی دیواره نازک سلولی را برای جلوگیری از کمانش تحت فشار بار نیز بالا می‌برد (Saiful Islam et al., 2011; Yildiz et al., 2005; Schneider et al., 1990). سلولی آن را ضخیم‌تر کرده و باعث افزایش پایداری عرضی می‌شود و تا حد زیادی ثبات جانبی آن را تحت فشار موازی الیاف افزایش می‌دهد (Saiful Islam et al., 2011). تیمار با مونومرهای وینیلی، بهبود معنی‌داری در مقاومت به سختی چوب ایجاد می‌کند (Devi & Maji, 2006).

بر اساس نتایج، استفاده انفرادی از اصلاح‌کننده مالئیک‌انیدرید در خواص مکانیکی نمونه‌ها بهبود قابل-توجهی ایجاد نکرد، ولی در استفاده ترکیبی از اصلاح‌کننده و متیل متاکریلات بهبود معنی‌دار ملاحظه گردید. البته اصلاح با مالئیک‌انیدرید در سطح تلفیقی به بهبود مقاومت‌های مکانیکی منتهی شد. مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل چوب وارد واکنش شده (Iwamoto et al., 2005; Li et al., 2010) و با ایجاد پل ارتباطی میان چوب و پلیمر در سطح تلفیقی، سبب افزایش خواص مکانیکی می‌شود (Lu et al., 2000). همچنین، می‌توان بیان کرد که وجود مقدار مناسب مالئیک‌انیدرید در کنار متیل متاکریلات، احتمالاً با

کاهش قطبیت در چوب و ایجاد پراکنش مناسب بین ذرات چوب و سطح پلیمر، سبب افزایش سطح اتصال و بهبود اتصال پلیمر و چوب می‌شود. پر شدن کامل حفرات در سطح تلفیقی، بیانگر اتصال مناسب بین چوب و پلیمر است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأیید می‌گردد.

اگرچه اصلاح با مالئیک‌انیدرید به علت جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با کربوکسیل، موجب تشکیل پیوند هیدروژنی کمتر بین الیاف و کاهش رطوبت دیواره می‌گردد، اما بر اساس یافته‌های پژوهش حاضر می‌توان گفت که با تشکیل پیوند عرضی در ادامه واکنش تحت دما، انتقال تنش در سیستم به صورت یکنواخت‌تری توزیع خواهد شد که بهبود مدول گسیختگی را به همراه داشت. همچنین، افزایش دما و تشکیل پیوند عرضی به سفتی ساختار منتهی شد که بهبود مدول الاستیسیته را به همراه داشت. البته قرار گرفتن زنجیره پیوند عرضی نسبتاً طویل می‌تواند به کاهش شکنندگی و افزایش سختی بینجامد.

بهبود مدول الاستیسیته در سطح تلفیقی (مالئیک‌انیدرید/متیل متاکریلات) ممکن است به برهم‌کنش بهتر بین مونومر و چوب به واسطه حضور اتصال‌دهنده مالئیک‌انیدرید در دیواره سلولی نسبت داده شود. پلیمر در حفره‌های سلولی موجب نگهداری و استحکام دیواره سلولی و مقاومت آن در برابر کمانش ناشی از فشار می‌گردد (Omidvar, 2009). اثر مهارکنندگی به علت اثر متقابل بین متیل متاکریلات و مالئیک‌انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل چوب افزایش می‌یابد. این اثر در محدوده بار الاستیک بیشتر نمایان است، گرچه به نظر می‌رسد این تقویت و نگهداری دیواره سلولی تا مرحله پلاستیک و شکست هم ادامه داشته است (Schneider et al., 1990). همچنین مشاهده شد که سختی چوب با حضور مالئیک‌انیدرید در سطح تلفیقی افزایش یافت (Devi & Maji, 2006). مالئیک‌انیدرید با ایجاد اتصالات عرضی و درگیر کردن گروه‌های هیدروکسیل آزاد چوب، به افزایش سختی منتهی شده است.

بیشترین کاهش وزن در نمونه‌های شاهد، $80/4$ درصد بود، اما در نمونه‌های اشباع‌شده با متیل متاکریلات، مالئیک-

انیدرید و تلفیقی مالئیک انیدرید / متیل متاکریلات، به ترتیب ۱۸/۴۳، ۱۳/۳۶ و ۴/۲۹ درصد کاهش یافت. قارچ‌های پوسیدگی چوب را بر اساس سازوکار آنزیمی تخریب می‌کنند. این آنزیم‌ها به دیواره سلولی نفوذ کرده و پلیمرهای دیواره سلولی را به ترکیبات تشکیل‌دهنده آنها می‌شکنند که این امر با گسترش هیف توسعه می‌یابد (Mohebbi, 2003). دلیل مقاومت به پوسیدگی چوب پلیمر سمیت مونومرهای به‌کار رفته نیست، زیرا پس از تبدیل مونومر به پلیمر، این سمیت از بین می‌رود، بلکه وجود پلاستیک در داخل حفره‌های سلولی و ریز روزنه‌های دیواره، سدی در راه نفوذ و حرکت ریسه‌های قارچ ایجاد می‌کند (Omidvar, 2009). به طوری که پر شدن گذرگاه‌های فوق، موجب کند شدن حرکت مولکول‌های آب و کاهش نپذیری چوب پلیمر می‌شود که به جلوگیری از رشد و گسترش قارچ‌ها می‌انجامد (Omidvar, 2009). به علاوه پلیمر به‌عنوان یک مانع فیزیکی سخت در چوب، حفرات سلولی (حفرات آوند، فیبر و سلول‌های پارانشیمی) را مسدود کرده و مانع حرکت میسیلیوم قارچ در حفرات و از آنجا به پونکتواسیون‌ها و در نهایت به دیواره سلول‌ها می‌شود.

اصلاح با مالئیک انیدرید نیز مقاومت زیستی را بهبود بخشد که این نتیجه را می‌توان به (۱) جانشینی گروه‌های هیدروکسیل توسط ترکیبات اصلاحی و تغییر ترکیبات چوب به شکل غیرقابل شناسایی توسط آنزیم‌های قارچ، (۲) کاهش قابلیت جذب رطوبت دیواره سلولی به کمتر از آستانه لازم برای فعالیت قارچی (Li et al., 2012) و (۳) کاهش قابلیت دسترسی به دیواره‌های داخلی سلول به علت اثر حجیم‌کنندگی متعاقب اصلاح با مالئیک انیدرید (Hill et al., 2006; Baysal et al., 2007; Rowell et al., 2009) نسبت داد. طی واکنش مالئیک انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل، بخش اعظم لیگنین و نسبت کمتری از هلوسلولزها در دیواره سلولی با مالئیک انیدرید واکنش می‌دهند. بدین ترتیب گروه‌های هیدروکسیل لیگنین به‌طور واضحی مسدود می‌شوند و ساختار و ترکیبات هلوسلولز نیز تا اندازه‌ای تغییر می‌یابد

(Hill et al., 2006; Rowell et al., 2009).

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت که با ورود مونومر، مقاومت‌های مکانیکی افزایش یافت. همچنین اصلاح مالئیک انیدرید به همراه مونومر، مقاومت در برابر پوسیدگی را نیز بهبود بخشید، به طوری که کاهش وزن از ۴/۸۰ درصد در سطح شاهد به ترتیب به ۱۳/۳۶ و ۴/۲۹ درصد در نمونه‌های اصلاح‌شده با مالئیک انیدرید و تلفیقی (مالئیک انیدرید / متیل متاکریلات) کاهش یافت. اصلاح با مالئیک انیدرید اثر معنی‌داری بر مقاومت‌های مکانیکی نداشت، اما سطح متیل متاکریلات و تلفیقی (مالئیک انیدرید / متیل متاکریلات) افزایش معنی‌داری در خواص مکانیکی ایجاد کردند که این بهبود در سطح تلفیقی محسوس تر بود.

منابع مورد استفاده

- ASTM- D143 Standard., 1994. Standard test method for small clear specimens of timber. Designation, West Conshohocken, 31p.
- Baysal, E., Yalinkilic, M.K., Altinok, M., Sonmez, A., Peker, H. and Colak, M., 2007. Some physical, biological, mechanical, and fire sproperties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. *Construction and Building Materials*, 21(9): 1879-1885.
- Devi, R.R. and Maji, T.K., 2006. Effect of chemical modification with styrene and glycidyl methacrylate on the properties of pinewood. *India Journal of Engineering & Materials Sciences*, (13): 149-154.
- EN 113., 1996. wood preservatives. Method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 25p.
- Feist, W.C., Rowell, R.M. and Ellis, W.D., 1991. Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. *Wood and Fiber Science*, 23(1): 128-136.
- Hill, C.A.S. and Hale, M.D., Ormondroyd, G.A., Kwon, J.H., Forster, S.C., 2006. Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed to the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Holzforschung*, 60: 625-629.
- Iwamoto, Y., Itoh, T., and Minato, K., 2005. Vapor phase reaction of wood maleic anhydride (II): mechanism of dimensional stabilization. *Journal Wood Science*, 51: 601-606.
- Li, Y., Liu, Y., Xiang, X.M., and Xiang, F.H., 2010.

- Improvement of durability of wood by maleic anhydride. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 41p.
- Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y. and Liu, Y., 2012. Comparison of decay resistance of wood and wood polymer composite prepared by in- suit polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*: 1-6.
 - Lu, J.Z., Wu, Q., and McNabb, Jr., H.S., 2000. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments, *Wood and Fiber Science*, 32 (1): 88-104.
 - Mohebbi, B., 2003. Biological attack of acetylated wood. Ph. D. thesis, Göttingen University, Göttingen, 147p.
 - Omidvar, A., 2009. Wood polymer composite, (1th Ed). Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources press, Gorgan.
 - Rowell. R.M., 2005. Chemical modification of wood. (In): Rowell. R.M., (Ed). *Handbook of Wood Chemistry & Wood Composites*. Washington, Taylor and Francis, CRC Press.
 - Rowell, R.M., Ibach, R.E., McSweeney, R.E. and Nilsson, T., 2009. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. In: Englund, F., Hill, C.A.S., Militz, H., Segerholm, B.K., (Eds.). *Proceedings of the 4th European Conference on Wood Modification*, 27-29 April 2009, Sweden, Stockholm: 489-502.
 - Schneider, M.H. and Phillips, J.G., Tingley, D.A., and Brebner, K.I., 1990. Mechanical properties of polymer impregnated maple. *Forest Products Journal*, 40(1): 37-41.
 - Schneider, M.H. and Philips, J.G., 2000. Physical properties of wood- polymer composites. *Journal of Forest Engineering*, 11(1): 83-89.
 - Saiful Islam, Md., Hamdan, S., Rahman, R.Md., Jusoh, I. & Ahmed, A.S., 2011. The effect of crosslinker on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites. *Materials and Design*, 32: 2221-2227.
 - Yildiz, ÜC., Yildiz, S. & 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.

Investigation on the mechanical and decay resistance properties of wood modified with maleic anhydride and methyl methacrylate

A. Nikkhah shahmirzadi¹, M. Ghorbani^{2*} and S.M. Amininasab³

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

2*- Corresponding author, Associate Professor, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, I.R. Iran, E-mail: ghorbani_mary@yahoo.com

3- Chemistry department, Sciences faculty, Koordestan University, Iran

Received: Jan., 2015 Accepted: April, 2015

Abstract

The effect of poplar wood modification with maleic anhydride and methyl methacrylate on its mechanical properties and decay resistance is investigated. Samples of mechanical and biological resistance tests were prepared according to ASTM D143-94 and EN113 standards. Treatment conditions were divided into 4 groups; control, methyl methacrylate, maleic anhydride and combined maleic anhydride/ methyl methacrylate. Samples were impregnated with maleic anhydride and methyl methacrylate monomer using vacuum-pressure method in a laboratory cylinder. Maleic anhydride treated samples were heated in the oven for either 4 and 24 hours at 150 and 103°C. For polymerization, methyl methacrylate monomer treated samples were heated in oven at 90°C for 24 hours, consequently at 103°C for the same time. Poly methyl methacrylate polymer coating was formed on the cell wall, causing 22.57% improvement in the lateral stability under pressure parallel to grain. Highest value in modulus of rupture, elasticity and hardness were measured in combined treatment condition providing 24.13, 47.13 and 45.53% improvement compared to control, respectively. Maleic anhydride in the presence of methyl methacrylate decreases polarity of the wood and creates good bonding between particle and the polymer, resulting in the cross linking formation and transmission of uniform tension that would lead to improved mechanical properties. Decay resistance was improved in all modifications, and weight loss declined from 80.4% in control to 4.29% in combined condition. Modification with maleic anhydride changes the wood composition and reduces moisture absorption potential and bulking of cell wall, and the presence of methyl methacrylate in the cell cavities causes physical barrier for the movement of fungi mycelium and moisture leading to improved decay resistance.

Keywords: Wood-polymer composite, mechanical properties, maleic anhydride, methyl methacrylate, decay resistance.