

## آنالیز حرارتی به روش‌های TGA و DTA چوب پلیمر حاصل از فورفوریل‌اسیون دو گونه راش و نراد

### آیسونا طلایی

- استادیار، گروه صنایع چوب، دانشکده مهندسی مواد و فناوری‌های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران،  
پست الکترونیک: talaei.srttu@gmail.com

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۷

### چکیده

این تحقیق باهدف تجزیه و تحلیل حرارتی چوب‌های فورفوریل‌دار شده حاصل از گونه راش (*Fagus orientalis*) و نراد (*Abies alba*) انجام شد. در این راستا نمونه‌ها با دو میزان متفاوت فورفوریل‌اسیون در قالب سطح پایین (نراد ۱۴٪ و راش ۲۰٪) و سطح بالا (نراد ۳۸٪ و راش ۶۵٪)، اشباع و با نمونه‌های شاهد مقایسه شده‌اند. نتایج نشان داد با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن، تغییراتی در نمودارهای TGA و DTA رخ می‌دهد. در ناحیه اول نمودارهای TGA با فورفوریل‌اسیون و تغییر سطح آن به دلیل کاهش جذب آب و خروج گازهای فرار طی عملیات فورفوریل‌اسیون، پایداری حرارتی چوب پلیمرها افزایش یافت، ولی در ناحیه دوم و سوم به دلیل جایگزینی فورفوریل‌الکل با پایداری حرارتی کمتر و اشتعال‌پذیرتر در ساختار چوب و تغییرات در ساختار شیمیایی چوب پایداری حرارتی چوب پلیمرها در هر دو گونه کاهش یافت. نتایج بررسی نمودارهای DTA علاوه بر تأیید یافته‌های حاصل از تحلیل TGA نتایجی را در مورد تأثیر گونه‌های چوبی بر پایداری حرارتی چوب پلیمرها روشن کرد. به دلیل تفاوت در مقادیر سلولز و همی-سلولزها و لیگنین در ساختار سوزنی‌برگان و پهن‌برگان، نوع همی‌سلولزها در دو گونه و تفاوت پایداری حرارتی اجزای مختلف، چوب‌پلیمرهای حاصل از دو گونه راش و نراد تفاوت‌هایی در روند تغییر سطح زیر منحنی نمودار DTA، دمای آغاز و دمای پیک نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: آنالیز حرارتی، DTA و TGA، فورفوریل‌اسیون، راش و نراد.

### مقدمه

چوب یک ماده طبیعی است که سال‌هاست برای ساخت سازه‌های مهندسی از قبیل ساختمان‌ها، پل‌ها، مبلمان و سازه‌های متعدد دیگری مورد استفاده قرار می‌گیرد. کمبود منابع تأمین این ماده ارزشمند از جدی‌ترین چالش‌های مصرف‌کننده‌گان در سراسر جهان به‌شمار می‌رود. یکی از اقدامات راهبردی در این زمینه، حفاظت چوب است که موجب افزایش عمر مفید فرآورده‌های چوبی شده و نیاز به تأمین ماده اولیه را کاهش می‌دهد. تاکنون روش‌های مختلف حفاظت و اصلاح چوب در جهان با کمک مواد شیمیایی

مختلف ابداع و در ابعاد صنعتی استفاده شده‌اند (Talaei et al., 2017). در طول سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۶۰ تحقیقات و تلاش‌های زیادی انجام شد تا بتوان به کمک مواد و روش‌های مختلف، معایب طبیعی چوب همانند ناپایداری ابعاد و پوسیدگی را برطرف و اصطلاحاً آن را اصلاح نمود. در این راستا تغییراتی در ساختار ماده تولید شده رخ می‌دهد. توجه به این تغییرات و تأثیر آنها بر خواص مختلف فرآورده از جمله ویژگی‌های حرارتی آن ضروریست. فورفوریل‌الکل یک پلیمر شیمیایی با منشأ گیاهی است که باعث واکنش‌پذیری چوب شده و اغلب واکنش‌پذیری حاصل

در روش آنالیز توزین حرارتی، جرم نمونه در یک اتمسفر کنترل شده به‌طور پیوسته برحسب دمای اعمال شده به سیستم یا مدت زمان اعمال دما (درحالی‌که دما برحسب زمان به‌صورت خطی افزایش می‌یابد) ثبت می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، نمودار حاصل از این روش نشان‌دهنده تغییرات جرم ماده به‌عنوان تابعی از دما یا زمان خواهد بود. در روش مشتق توزین حرارتی، مشتق منحنی تغییرات جرم برحسب دما مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنالیز توزین حرارتی ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است و بر اساس اندازه‌گیری تغییرات جرم نمونه در هنگام حرارت‌دهی استوار است. این روش به‌ویژه در مواردی که ماده در هنگام گرمایش تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش دهد، اطلاعات مفیدی را ارائه خواهد کرد (Brown 2001; Wesley 1986). TGA به‌عنوان تکنیکی برای ارزیابی پایداری حرارتی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. در محدوده دمایی مورد نظر اگر گونه دارای پایداری دمایی باشد هیچ تغییر جرمی مشاهده نمی‌شود. کاربرد دیگر این تکنیک، استخراج دماهای بالایی است که می‌توان با نمونه مورد نظر کار کرد.

در تولید چوب پلیمرها چوب به‌وسیله مونومرهای وینیلی اشباع شده و بعد مونومر به‌کار رفته پلیمر می‌شود و منجر به تولید فراورده مرکب چوب پلیمر می‌شود. Stamm (۱۹۶۴) با بررسی فراورده مرکب چوب پلیمر با استفاده از فنل‌فرم‌آلدئید، فورفوریل‌الکل، پلی‌اتیلن‌گلیکول، استایرن و متیل‌متا‌اکریلات برای تهیه روکش‌های چوبی و لایه‌های نتیجه گرفت که فراورده حاصل دارای دانسیته بیشتر بوده و محصولات تولید شده هریک از دو فرایند حفره سلولی و دیواره سلولی به‌طور مناسبی دارای ثبات ابعاد و قابلیت ماشین‌خوری و تبدیل به محصولات مختلف هستند (Stamm 1964).

Schneider و همکاران (۱۹۸۹، ۱۹۹۰، ۱۹۹۱، ۱۹۹۴، ۱۹۹۵ و ۱۹۹۷) با تحقیقات بر روی چوب پلیمر حاصل از گونه‌های مختلف با انواع مونومرهای قطبی و غیرقطبی و فراورده‌های مرکب چوب پلیمر حفره سلولی، دیواره‌ای و ترکیبی با روش‌های مختلف پلیمریزاسیون نشان دادند که

به‌وسیله هوموپلیمریزاسیون به‌صورت پایدار باقی می‌ماند و می‌تواند ویژگی‌های چوب را به شکل یک چوب پلیمر دیواره‌ای با ثبات ابعادی خوب و مقاوم به اسید و باز بهبود دهد (Goldstein & Dreher, 1960). هدف از تیمار فورفوریل‌اسیون افزایش ثبات و پایداری چوب و افزایش برخی ویژگی‌های مقاومتی آن بدون کاهش قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های مکانیکی موردنیاز برای کاربردهای سازه‌ای است (Esteves et al., 2011).

از تکنیک‌های مبتنی بر روش آنالیز حرارتی مواد<sup>۱</sup> (TA) می‌توان به آنالیز توزین حرارتی یا تجزیه گرم‌اوزنی<sup>۲</sup> (TGA) و مشتق توزین حرارتی<sup>۳</sup> (DTG) اشاره نمود. آنالیز حرارتی یکی از روش‌های متداول برای تعیین ترکیبات و بررسی پایداری حرارتی مواد است. تولید مواد جدید با کمک مواد شیمیایی مختلف و بررسی ترکیبات جدید حاصل از نظر پایداری حرارتی آنها می‌تواند اطلاعات ارزشمندی را در راستای کاربرد مواد حاصل فراهم نماید. آنالیز حرارتی تفاضلی<sup>۴</sup> یکی از شناخته‌شده‌ترین روش‌های آنالیز حرارتی است. اساس روش آنالیز حرارتی تفاضلی یا DTA اندازه‌گیری اختلاف دمای نمونه مجهول و نمونه شاهد است. زمانی که دمای یک ماده مطابق الگوی خاصی در محیطی مشخص افزایش یا کاهش پیدا می‌کند، دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی این امکان را فراهم می‌کند تا بتوان به‌راحتی تغییر ویژگی‌های فیزیکی ماده را اندازه‌گیری کرد. منظور از ویژگی‌های فیزیکی، کمیت‌هایی مانند وزن، اندازه هندسی، ظرفیت حرارتی، هدایت الکتریکی و مانند آن است که با افزایش دمای نمونه تغییر می‌کنند. برای اندازه‌گیری این ویژگی‌ها، نمونه باید با سرعت مشخص تا دمای معینی گرم و در صورت نیاز، در این دما برای مدت‌زمان مشخصی نگهداری شود تا بتوان با کمک روش آنالیز حرارتی تفاضلی ویژگی‌های فیزیکی ماده را با دقت بالایی محاسبه کرد (Brown 2001).

1 -Thermal Analysis

2 -Thermogravimetric Analysis

3 -Derivative Thermogravimetry

4 -Differential Thermal Analysis

تجزیه و تحلیل حرارتی با کمک آنالیز TGA و DTA قرار گرفته است.

### مواد و روش‌ها

در این تحقیق از چوب‌های راست تار بدون عیب دو گونه راش و نراد استفاده شده است. عملیات فورفوریل‌اسیون نمونه‌ها بر اساس روش عبدالزاده و همکاران انجام شد (Abdolzadeh *et al.*, 2014). ماده اولیه شامل فورفوریل الکل ۹۸٪ ساخت شرکت مرک و کاتالیزور اسید سیتریک (بر پایه وزن فورفوریل الکل) به مقدار ۱/۵٪ مورد استفاده قرار گرفته است.

بعد از قرار گرفتن نمونه‌ها در درون مخزن اشباع، خلأ به مدت ۴۵ دقیقه به نمونه‌های داخل سیلندر اشباع اعمال شد. سپس به مدت ۲ ساعت نمونه‌های غوطه‌ور در مایع تحت فشار ۶ بار قرار گرفتند. با زدودن مایع از سطح نمونه‌ها اشباع شده نمونه‌ها داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده و عملیات پخت در دمای ۱۰۶ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت انجام شد. بعد از خارج کردن نمونه‌ها از داخل فویل آلومینیومی نمونه‌ها به منظور پخت تکمیلی به مدت یک هفته در داخل آن با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت.

برای تهیه محلول اشباع با فورفوریل الکل این ماده با نسبت‌های مختلف با اتانول یا آب رقیق می‌شود که برای به دست آوردن دو میزان متفاوت فورفوریل‌اسیون ۲۰٪ و ۶۵٪ برای گونه راش و ۱۴٪ و ۳۸٪ برای گونه نراد فورفوریل الکل و اتانول به ترتیب با نسبت حجمی ۳۰:۷۰ و ۳۰:۷۰ با هم ترکیب شدند. میزان درصد افزایش وزنی نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه شد.

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

که در آن ( $M_0$ ) وزن خشک نمونه قبل از اشباع و ( $M_p$ ) وزن خشک نمونه فورفوریل‌دار شده پس از تکمیل

خصوصیات مواد مرکب چوب‌پلیمر از قبیل ثبات ابعاد، مدول الاستیسیته، مدول گسیختگی، دانسیته، سختی و سفتی آن-نسبت به چوب ماسیو و با توجه به نوع مونومر تیمارکننده-افزایش داشته است. همچنین با توجه به نوع مونومر استفاده شده مقاومت به هدایت الکتریکی و هدایت گرمایی چوب‌پلیمر افزایش می‌یابد. همچنین نشان دادند که بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی چوب‌پلیمر ساخته شده با مونومر استایرن نسبت به مونومرهای دیگر بیشتر می‌باشد (Revzvani 2010).

Schneider (۱۹۹۵) تحقیق بر روی سیستم‌های کاتالیزوری جدید برای فورفوریل‌اسیون چوب را انجام داد. او از انیدریدهای کربوکسیلیک حلقوی و عمدتاً مالئیک انیدرید به عنوان کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزورها بدون اضافه کردن آب در فورفوریل الکل حل شدند. این سیستم‌های جدید محلول‌های پایدار با خصوصیات اشباعی خوب هستند که چوب فورفوریل‌دار با خواص برجسته تولید می‌کنند (Schneider 1995).

Land و همکاران (۲۰۰۴) در تحقیق بر روی جنبه‌های محیطی استفاده از چوب تیمار شده با فورفوریل الکل نشان دادند که غلظت‌های فورفوریل الکل تیمار نشده در محصولات نهایی پایین می‌باشند و اثرهای کشندگی قارچ را ندارند. سمیت چوب تیمار شده برای محیط زیست اختلاف معنی‌داری با چوب تیمار نشده ندارد، همچنین تخریب ناشی از اشتعال، سبب انتشار بیش از سطح نرمال ترکیبات آلی فرار یا هیدروکربن‌های پلی آروماتیک برای چوب نمی‌گردد. از این رو فورفوریل‌اسیون چوب برای بالا بردن خواص چوب یک روش دوستدار محیط زیست می‌باشد و برای محیط خطرناک نیست (Lande *et al.*, 2004).

تاکنون در کشور ما تحقیقی در رابطه با بررسی خصوصیات حرارتی چوب‌پلیمرهایی مانند چوب فورفوریل‌دار شده انجام نشده است. در بررسی کنونی این ماده، به عنوان یک پلیمر گیاهی که باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی چوب‌پلیمر حاصل می‌شود، مورد

پلیمری‌اسیون و پخت است.

نمونه‌ها پس از انجام عملیات فورفوریل‌اسیون برای انجام تحلیل حرارتی تحت آزمون‌های DTA و TGA قرار گرفتند. آنالیز گرمایی آزمون‌های شاهد و فورفوریل‌شده با استفاده از دستگاه TGA/SDTA 851° ساخت کشور سوئیس انجام شد. میزان افزایش دما به صورت خطی و به میزان 10 °C/min انتخاب شد. اتمسفر مورد استفاده هوا و دمای اعمال شده از دمای محیط تا 600 °C بود.

### نتایج

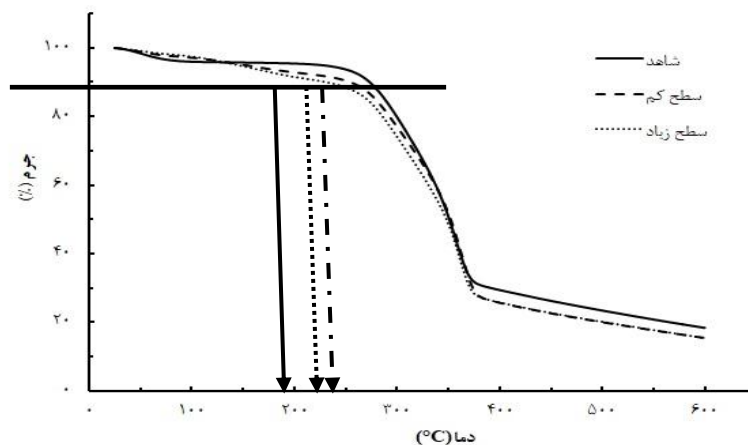
برای بررسی پایداری حرارتی چوب گونه‌های راش و نراد و چوب پلیمرهای حاصل از آنها از آنالیز گرمایی وزن‌سنجی با میزان افزایش دمای 10 °C/min استفاده شد. شکل 1 منحنی‌های TGA نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تخریب حرارتی نمونه‌ها در یک مرحله انجام می‌شود و می‌توان آن را به سه ناحیه تقسیم کرد. جدول 1 این ناحیه‌ها را برای تمام آزمون‌ها نشان می‌دهد. در ناحیه 1 که بین تمام نمونه‌ها تقریباً یکسان است، کاهش جرم کمی اتفاق افتاده و به آب باقیمانده و ترکیبات فرار موجود در نمونه‌ها مربوط می‌شود. تخریب مواد مورد آزمون با تخریب حرارتی اصلی (ناحیه 2) ادامه می‌یابد ( Khodabandehloo & Azadfallah, 2016).

در آزمون‌های چوب پلیمر مربوط به چوب راش و نراد

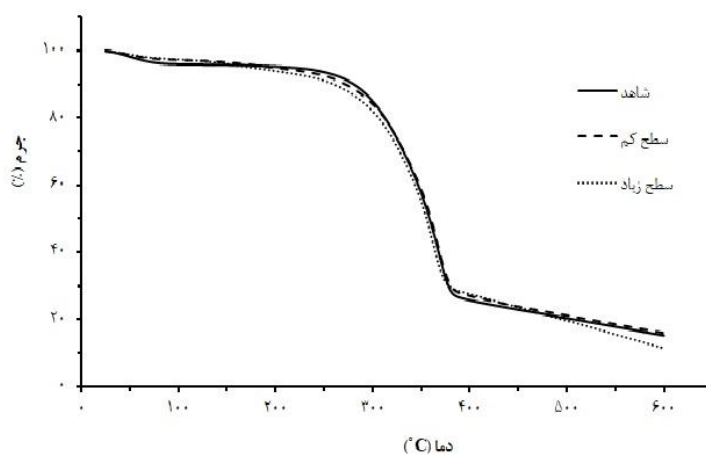
مقدار درصد افت جرم ماده با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن در هر دو گونه چوب دارای روند کاهش‌ی است. این امر با مشخصه‌های فیزیکی این مواد هماهنگی دارد.

در ناحیه دوم از نمودار در هر دو گونه مقادیر جرم با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن کاهش می‌یابد، به نظر می‌رسد فورفوریل‌اسیون روند تجزیه حرارتی چوب را در ناحیه دوم افزایش می‌دهد. به‌عنوان مثال برای کاهش 10 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.

در ناحیه 3 تخریب که در ادامه مرحله دوم رخ می‌دهد، کاهش جرم نمونه‌ها ادامه یافته و رو به ثابت شدن می‌روند، به طوری که در دمای 600 °C جرم باقیمانده چوب ماسیو اصلاح نشده راش و نراد به ترتیب برابر است با 18/34٪ و 15/20٪ و جرم باقیمانده برای چوب پلیمرهای راش با سطوح کم و زیاد به ترتیب برابر 15/41 و 15/21 درصد و برای چوب پلیمرهای نراد در سطح کم و زیاد به ترتیب برابر با 16/13 و 11/63 درصد است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی کمتر نمونه اصلاح شده است. در واقع در یک جرم مشخص از هر یک از مواد با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن مقدار ماده چوبی در واحد حجم کاهش یافته و در انتهای واکنش ماده کمتری باقی می‌ماند.



الف



ب

شکل ۱- منحنی‌های TGA در آزمونه‌های شاهد و فورفوریل‌دار شده؛ الف) چوب راش، ب) چوب نراد

جدول ۱- گام‌های افت دمای به‌دست‌آمده از نمودار TGA

گام دوم مربوط به دمای $T_f$		گام اول مربوط به دمای $T_i$		آزمونه
مقدار افت جرم (mg)	درصد افت	مقدار افت جرم (mg)	درصد افت	
۴/۴۳۴	۷۷/۳۹	۰/۲۴۵	۴/۲۶۹	شاهد
۴/۶۱۷	۸۰/۸۵	۰/۲۱۲	۳/۷۱۶	سطح کم راش
۴/۴۳۰	۷۵/۳۷	۰/۱۱۰	۱/۸۷	سطح زیاد
۴/۰۲۰	۸۰/۷۰	۰/۲۰۰	۳/۹۳	شاهد
۴/۴۸۰	۸۰/۴۰	۰/۱۹۰	۳/۴۳	سطح کم نراد
۴/۱۴۰	۸۵/۳۲	۰/۱۴۸	۳/۰۵	سطح زیاد

ناحیه اول: از آغاز حرارت‌دهی تا دمای  $T_i$

ناحیه دوم: از  $T_i$  تا  $T_f$

ناحیه سوم: از  $T_f$  تا پایان حرارت‌دهی در دمای ۶۰۰ درجه

جدول ۲- مقادیر شروع و بیشترین دمای به دست آمده از نمودار DTA

دمای پیک <sup>۲</sup> (°C)	دمای شروع <sup>۱</sup> (°C)	سطح زیر پیک (°C)	آزمونه
۳۶۱/۲۸	۳۴۴/۲۴	۵۶/۶۰	شاهد
۳۶۳/۰۱	۳۴۲/۸۰	۳۱/۷۲	راش سطح کم
۳۶۳/۱۸	۳۴۶/۹۱	۲۳/۷۹	سطح زیاد
۳۷۱/۷۸	۳۴۰/۹۱	۳۵/۴۲	شاهد
۳۶۷/۶۳	۳۴۷/۲۸	۴۱/۲۵	نراد سطح کم
۳۵۶/۱۵	۳۲۲/۱۶	۱۱۵/۴۶	سطح زیاد

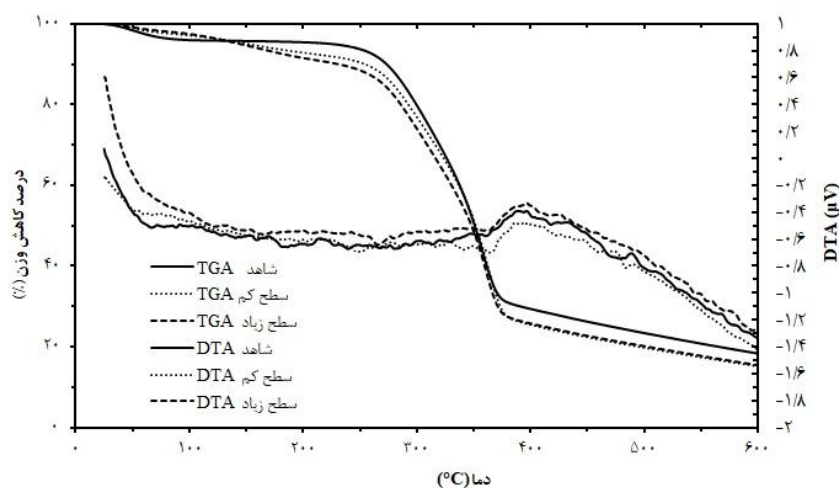
شکل پیک می‌تواند نشان‌دهنده نوع رویداد حرارتی پدید آمده باشد. همان‌طور که در شکل ۲ می‌توان مشاهده نمود شکل پیک به صورت پهن است که نشان‌دهنده تجزیه حرارتی و انجام واکنش‌های شیمیایی در طی حرارت‌دهی آزمونه‌های فورفوریل دار شده است که در هر دو گونه ثابت است. سطح زیر پیک (جدول ۲) نشان‌دهنده تغییرات آنتالپی است و اطلاعات مفیدی از مقدار حرارت رد و بدل شده حاصل کرده و به محاسبه گرمای واکنش کمک می‌کند، در چوب‌پلیمرهای چوب راش با فورفوریل‌سیون و افزایش سطح آن کاهش چشمگیری یافته است که با نتایج حاصل و دلایل ذکر شده در مورد نمودارهای TGA مطابقت دارد.

نتایج حاصل از نمودارهای DTA دو گونه چوبی از نظر دمای شروع و دمای پیک نیز به‌طور کاملاً متفاوتی از فورفوریل‌سیون و افزایش سطح آن متأثر شده است.

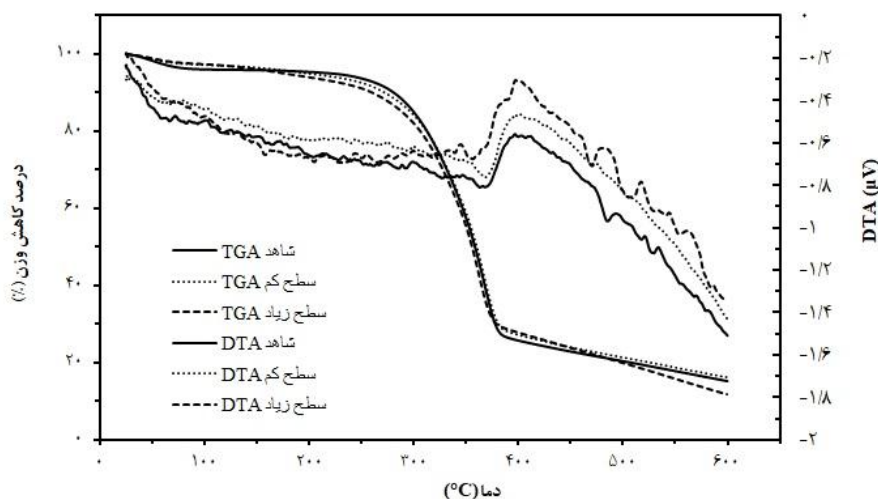
بر اساس جدول ۲ تغییرات سطح زیرمنحنی یا به عبارتی گرمای واکنش، دمای پیک و دمای شروع در دو آزمونه نراد و راش با هم متفاوت است. گرمای واکنش در آزمونه‌های چوب راش با فورفوریل‌سیون و افزایش سطح آن روند نزولی دارد، درحالی‌که در آزمونه‌های نراد با فورفوریل‌سیون و افزایش سطح آن روند افزایشی را نشان داده است.

شکل ۲ منحنی DTA آزمونه‌ها را همراه با TGA آنها نشان می‌دهد. مقدار انحراف از خط پایه (زمانی شروع می‌شود که خط پایه از حالت  $\Delta T=0$  خارج شده و دوباره به حالت خط صاف بازگردد) نشان‌دهنده ویژگی‌های گوناگون نمونه مورد آزمون و شاهد از نظر ظرفیت حرارتی و هدایت حرارتی است. دمای پیک مهمترین ویژگی در یک منحنی DTA به حساب می‌آید. این دما، شاخصی برای شناسایی ماده بوده و در بسیاری از آزمایش‌های DTA مورد توجه قرار می‌گیرد. در چوب پلیمرهای چوب راش دمای پیک با افزایش سطح فورفوریل‌سیون روند افزایشی اندکی را نشان داد.

<sup>۱</sup>- Onset  
<sup>۲</sup>- Peak



الف



ب

شکل ۲- منحنی‌های DTA در آزمون‌های شاهد و فورفوریل دار شده؛ الف) چوب راش، ب) چوب نراد

### بحث

اصلاح چوب با فورفوریل الکل، منجر به ثبات ابعادی بالا و افزایش کارایی ضد واکشیدگی فراورده حتی در سطوح پایین فورفوریل‌اسیون می‌شود (Goldstein 1955; Lande *et al.*, 2004). همان‌طور که گفته شد کاهش جرم در ناحیه اول مربوط به خروج آب و ترکیبات فرار است. فورفوریل‌اسیون با افزایش ثبات ابعادی از جذب آب توسط فراورده جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر چون این فراورده با

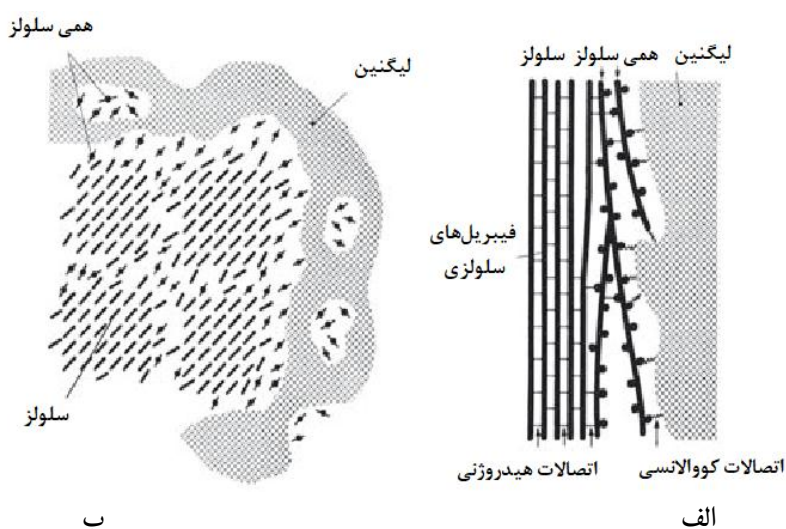
نتایج آنالیزهای گرمایی وزن‌سنجی (TGA) نشان دادند که در آزمون‌های چوب پلیمر مربوط به چوب راش و نراد مقدار درصد افت جرم ماده طی حرارت‌دهی با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن در هر دو گونه چوب دارای روند کاهشی است. بر اساس نتایج تحقیقات محققانی مانند Goldstein (۱۹۵۵) و Lande و همکاران (۲۰۰۴)

آناتومیکی این دو گونه باعث آغشتگی و نفوذ متفاوت فورفوریل الکل در آنها شده و در شرایط یکسان عملیات فورفوریل‌اسیون، باعث تولید چوب پلیمرهایی با درصد پلیمریزاسیون کمتر در سوزنی‌برگان می‌شود. در یک جرم ثابت از چوب پلیمر، مقدار فورفوریل الکل و ماده چوبی تحت آزمون حرارتی با هم متفاوت خواهند بود. این امر می‌تواند باعث تفاوت‌های چشمگیری در نمودارهای DTA چوب پلیمرهای دو گونه مختلف شود. همچنین این دو گونه از نظر درصد سلولز، همی سلولزها و لیگنین با هم متفاوت هستند. سوزنی‌برگان مقدار لیگنین بیشتر و سلولز کمتری نسبت به پهن‌برگان دارند (Sjostrom 1981). همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است در هنگام آغشته سازی چوب با مواد شیمیایی، لیگنین دسترس پذیرتر است. بنابراین ابتدا لیگنین با ماده شیمیایی آغشته می‌شود و در صورت ادامه فرایند همی سلولزها بعد سلولز در اختیار ماده شیمیایی قرار می‌گیرد. از سوی دیگر لیگنین به دلیل ساختار آمورف و اتصالات کووالانسی در مقایسه با ساختار بلورین سلولز و پیوندهای هیدروژنی ساختارش امکان واکنش‌دهی بیشتری با مونومرهای موادشیمیایی از جمله فورفوریل الکل دارد (شکل ۳).

حرارت‌دهی چوب طی فرایند ساخت همراه است طبیعی است که از مواد فرار کمتری در مقایسه با چوب ماسیو برخوردار باشد. بنابراین همان‌طور که در شکل ۱ نیز به وضوح می‌توان مشاهده نمود در ناحیه اول نمودارهای TGA، با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن مقادیر افت جرم کاهش می‌یابد.

جرم ماده در ناحیه دوم از نمودار TGA در هر دو گونه با فورفوریل‌اسیون و افزایش سطح آن کاهش می‌یابد. آزمون‌های محیطی نشان داده است که تخریب ناشی از اشتعال، سبب انتشار ترکیبات آلی فرار یا هیدروکربن‌های پلی آروماتیک نمی‌شود؛ زیرا پلی فورفوریل الکل هنگام گرمادهی به مونومرها تجزیه نمی‌شود و به‌طور مستقیم تمایل به ترکیب شدن با اکسیژن دارد (Lande *et al.*, 2004). تمایل به ترکیب شدن با اکسیژن در این مرحله از حرارت‌دهی، باعث افزایش روند کاهش جرم در حرارت‌های پایین‌تر در چوب پلیمرها می‌شود.

نتایج نشان دادند که رفتار حرارتی دو گونه در نمودارهای DTA کاملاً با هم متفاوت است. نراد یک گونه سوزنی‌برگ است که ساختار آناتومیکی و ترکیبات شیمیایی متفاوتی با راش به‌عنوان یک پهن‌برگ دارد. تفاوت‌های



شکل ۳- مدلی از جزییات ارتباط سلولز، همی سلولز و لیگنین در دیواره سلولی چوب؛ (الف) مقطع طولی، (ب)

مقطع عرضی (Navi & Sandberg 2011)



- Wood Lignin and Hemicelluloses. *Wood and Fiber Science*, 3(3):215-226.
- Brown, M. E., 2001. *Thermal Analysis Techniques and Applications Technology & Engineering*. Kluwer Academic Publishers, 264p.
- Esteves, B., Nunes, L. and Pereira, H., 2011. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *European Journal of Wood and Wood Products*, 69:521-525
- Goldstein, I.S., 1955. The impregnation of wood to impart resistance to alkali and acid. *Forest Product Journal*, 5(4): 265-267.
- Goldstein, I.S. and Dreher W.A., 1960. Stable furfuryl alcohol impregnation solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(1):57-58.
- Khodabandehloo, H. and Azadfallah, M., 2016. Thermal Stability of Cyanoethylated Cellulose Nanofiber. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*, 35(1): 91-97
- Lande, S., Westin, M. and Schneider, M., 2004. Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(Suppl 5): 14-21.
- Lande, S., Westin, M. and Schneider M., 2004. Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(Suppl 5): 22-30.
- Navi, P., and Sandberg, D., 2011. *The Thermo-hydro-mechanical Processing of Wood*. Taylor & Francis Group, LLC, 357p.
- Revzvani, R., The effect of furfurylation on physical & mechanical properties of Poplar wood, in MSc thesis of Forestry and wood Technology, 2010, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources: Gorgan.
- Schneider, M.H., 1995. New cell wall and cell lumen wood polymer composites. *Wood Science and Technology*, 29: 121-127.
- Sjostrom E., 1981. *Wood Chemistry; Fundamentals and Applications*. Academic Press, 258p
- Stamm, A.J., 1964. *wood and cellulose science*. Ronald Press, New York, 549p.
- Talaie, A., Zare, M.S. and Abdolzadeh, H., 2016. Effect of furfurylation on shear strength of bond line and screw withdrawal resistance of beech and fir. *31(3): 446-457*.
- Wesley W. W., 1986. *Thermal Analysis*, third edition. Wiley-Interscience John. 832 p.

Beall (۱۹۶۹) تخریب حرارتی را تحت نیتروژن و یا هوا در مورد نه عدد همی سلولز جدا شده از طریق آنالیز TGA مورد بررسی قرار داد. در دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه در مورد تمامی موارد ۱۰٪ وزن تحت گرما از دست رفته و این دما به مراتب برای همی سلولز سوزنی برگ به نسبت پهن برگان بالاتر می باشد. در جو اکسیژنی دماهای تخریب پایین تر و سرعت آن بالاتر است. آزمایش ها نشان داده است زیلان پهن برگ از لحاظ حرارتی دارای ثبات کمتری نسبت به همی سلولز سوزنی برگ می باشد.

فورفوریل دار شدن لیگنین تغییر فاحشی در ساختار لیگنین ایجاد نمی کند، در حالی که در سطوح بالای فورفوریل سیون (سطح زیاد چوب پلیمرهای راش) فورفوریل الکل در ساختار سلولز نفوذ کرده و با ایجاد پیوندهای هیدروژنی در قسمت های آمورف سلولز ساختار بلورین سلولز را تحت تأثیر قرار می دهد. این امر در کنار افزایش درصد فورفوریل الکل در مقایسه با ماده چوبی در سطح زیاد فورفوریل سیون گونه پهن برگ که دارای لیگنین کمتری نیز می باشد می تواند باعث افت وزن بیشتر در دمای ثابت نسبت به چوب پلیمر سوزنی برگانی مانند نراد شود.

دلیل افزایش دمای پیک در چوب پلیمرهای چوب راش با افزایش سطح فورفوریل سیون می تواند از تغییرات ساختاری ایجاد شده در یک پلیمر دیواره ای ناشی شده باشد. با فورفوریل سیون که یک پلیمریزاسیون دیواره ای است مقدار ماده در دیواره افزایش می یابد و تخلخل با افزایش دانسیته ماده روند کاهش پیدا می کند. این امر می تواند در سطوح بالا منجر به افزایش انتقال حرارت و افزایش هدایت حرارتی شود.

### منابع مورد استفاده

- Beall, F.C., 1969. *Thermogravimetric Analysis of*

## TGA and DTA thermal analysis of wood-polymer produced by furfurylation of beech and fir wood

A. Talaei

-Assistant Professor at Department of Wood Science and Technology, Faculty of Materials Engineering and New Technologies, University of Shahid Rajaei Teacher Training, Tehran, Iran, Email: talaei.srttu@gmail.com

Received: July, 2018

Accepted: Nov., 2018

### Abstract

The present study was carried out with the aim of thermal analysis of furfurylated wood produced from beech (*Fagus orientalis*) and fir (*Abies alba*). In this regard, the specimens were saturated with two different levels of furfurylation in the form of low levels (14% fir and 20% beech) and high levels (38% fir and 65% beech), and compared with control samples. The results showed that changes in the TGA and DTA thermograms occur with an increase in the furfurylation level. In the first section of TGA thermograms, thermal stability of the wood increased with furfurylation and its level changed due to decreased water absorption and evaporation of gases during the process of furfurylation. But in the second and third regions, because of the replacement of furfuryl alcohol with lower thermal stability and flammability in the structure of wood and changes in the chemical structure of the wood, the thermal stability of wood polymers in both species decreased. The results of the analysis of DTA thermograms, in addition to confirming the findings from the TGA analysis, revealed the results of the impact of wood species on the thermal stability of wood polymers. Due to the difference in cellulose and hemicellulose and lignin in the structure of softwoods and hardwoods, the hemi-cellulose type in two species and the thermal stability difference of different implementation, wood polymers from beech and fir woods are different in the variation of the thermograms surface area of the DTA thermograms, the initial temperatures and peak temperatures.

**Keywords:** Thermal analysis, DTA, TGA, furfurylation, beech, fir.