

The properties of natural tannin-furfural resin applied to Poplar wood modification

Peyman Ahmadi¹, Davood Efhamisizi^{*2}, Marie-France Thevenon³,
Hamid Zare Hosseinabadi⁴, Reza Oladi⁵, Jean Gerard⁶

1. Ph.D. Student, Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: ahmadi.p@ut.ac.ir
2. Corresponding Author, Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: efhami@ut.ac.ir
3. Head of the Wood Preservation Laboratory, CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France and BioWooEB, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France. E-mail: marie-france.thevenon@cirad.fr
4. Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: hzareah@ut.ac.ir
5. Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: oladi@ut.ac.ir
6. BioWooEB, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France and Head of the Mechanical Laboratory, CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France. E-mail: jean.gerard@cirad.fr

Article Info

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received: 05.18.2022

Revised: 08.20.2022

Accepted: 08.15.2022

Keywords:

Dimensional stability,
Furfural,
Leaching,
Poplar wood,
Tannin

ABSTRACT

Background and Objectives: Tannin is a natural polymer that has recently been proposed for wood protection, but the structure of this polymer is not water resistant and can be easily hydrolyzed or leached out from the wood. The use of various aldehydes to synthesize tannin-based resins and therefore improve the properties of these resins has already been studied. Furfural is a natural aldehyde and is the raw material for the production of furfuryl alcohol, which is produced from the acidic hydrolysis of agricultural wastes, such as sugarcane. In this study, first, the effect of adding furfural on the tannin network features was investigated. Next, the ability of natural tannin/furfural resin was assessed to impregnate and modify poplar wood to improve its physical properties and hygroscopic behavior.

Materials and Methods: Tannin-based resins were made with 20% m/m tannin and different ratios of furfural (2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 40, and 50% of tannin dry weight) in different acidic conditions (pH 2, 4.5, 7, 9). For all formulations, the properties of resins were evaluated, including impregnation abilities, leaching resistance, viscosity, density and gel time. Optimal condition for making suitable resin to impregnate wood was selected by the complete factorial method using mini-tab software at a 95% confidence level. Then, the resin made under optimal condition was used to impregnate the poplar wood using the vacuum/pressure method. Heating was used to cure the resin and turn it into a polymer inside the wood. The physical properties of modified wood were measured according to ISO 13061 standard method.

Results: Examination of resin properties showed that with an increase in furfural ratio, the resin density was increased. Moreover, the resin gel time and viscosity were increased, with increasing furfural ratio and acidity respectively. The highest leaching resistance of the resin was obtained with a resin composed of 50% furfural. Microscopic studies showed that resins containing furfural had a more porous structure. Thermogravimetric

analysis showed that up to 580 °C, tannin / furfural modified polymer had higher thermal stability. According to the complete factorial method used, the optimal condition for making the resin was to add 50% furfural to the tannin with an acidity of 4.5. Samples impregnated with the selected resins had less water absorption and swelling than untreated ones. The volumetric swelling and water absorption of treated samples showed a considerable decrease with increasing resin concentration.

Conclusion: Extensive studies are underway worldwide to use natural polymers as wood preservatives or modifiers. The results of this study showed that the use of natural tannin / furfural resin has a promising prospect for improving the physical properties of wood. By accurately adjusting the resin manufacturing conditions and the tannin-furfural pretreatment, a resin with suitable viscosity and leaching resistance can be achieved to be used in the wood impregnation industry. It is suggested that future studies investigate the conferred durability and mechanical properties of woods treated and modified with tannin / furfural polymer.

Cite this article: Ahmadi, Peyman, Eghamisisi, Davood, Thevenon, Marie-France, Zare Hosseinabadi, Hamid, Oladi, Reza, Gerard, Jean. 2022. The properties of natural tannin-furfural resin applied to Poplar wood modification. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 29 (2), 1-20.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/JWFST.2022.20027.1965

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

بررسی ویژگی‌های رزین طبیعی تانن - فورفورال برای اصلاح چوب صنوبر

پیمان احمدی^۱، داوود افهامی سیسی^{۲*}، ماری - فرانس تونون^۳، حمید زارع حسین آبادی^۴،
رضا اولادی^۵، جان جرارد^۶

۱. دانشجوی دکتری حفاظت و اصلاح چوب، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: ahmadi.p@ut.ac.ir
۲. نویسنده مسئول، استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: efhami@ut.ac.ir
۳. سرپرست آزمایشگاه حفاظت چوب مؤسسه تحقیقاتی سیراد، مونپلیه، فرانسه و گروه بیوبوب، دانشگاه مونپلیه، سیراد، مونپلیه، فرانسه. رایانامه: marie-france.thevenon@cirad.fr
۴. دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: hzareah@ut.ac.ir
۵. دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: oladi@ut.ac.ir
۶. گروه بیوبوب، دانشگاه مونپلیه، سیراد، مونپلیه، فرانسه و استاد تحقیقاتی در آزمایشگاه محصولات جنگل‌های مدیترانه‌ای و حاره‌ای، سیراد، مونپلیه، فرانسه. رایانامه: jean.gerard@cirad.fr

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی - پژوهشی	سابقه و هدف: تانن یک بسپار طبیعی است که اخیراً برای حفاظت چوب پیشنهاد شده است، اما این پلیمر به‌تنهایی در برابر آب مقاومت چندانی نداشته و به‌آسانی هیدرولیز می‌شود. استفاده از آلدئیدهای مختلف برای ساخت رزین‌های بر پایه تانن برای بهبود خواص این رزین بارها مورد مطالعه قرار گرفته است. فورفورال یک آلدئید طبیعی است که از هیدرولیز اسیدی ضایعات کشاورزی از جمله تفاله نیشکر تولید می‌شود. در این پژوهش ابتدا اثر افزودن فورفورال به‌عنوان یک آلدئید طبیعی بر روی ویژگی‌های شبکه تانن بررسی شد. سپس قابلیت رزین طبیعی تانن/فورفورال برای اصلاح آغشتگی چوب صنوبر به‌منظور بهبود خواص فیزیکی آن ارزیابی شد.
واژه‌های کلیدی: آبشویی، تانن، ثبات ابعاد، چوب صنوبر، فورفورال	مواد و روش‌ها: محلول‌های آبی تانن با غلظت ۲۰ درصد و نسبت‌های مختلف فورفورال (۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۴۰ و ۵۰ درصد وزن خشک تانن) در pH های متفاوت (۲، ۴/۵، ۷ و ۹) ساخته شدند. سپس ویژگی‌های مختلف رزین‌ها از جمله مقاومت به آبشویی، ویسکوزیته، دانسیته و زمان ژله‌ای شدن ارزیابی شده و در ادامه با روش فاکتوریل کامل به‌وسیله نرم‌افزار مینی تب در سطح اطمینان ۹۵ درصد شرایط بهینه برای ساخت رزین مناسب اشباع چوب انتخاب شد. رزین ساخته‌شده در شرایط بهینه برای اشباع چوب صنوبر با استفاده از روش

خلأ/فشار مورد استفاده قرار گرفت. برای پخت رزین و تبدیل آن‌ها به بسپار در داخل چوب از حرارت‌دهی استفاده شد. سپس ویژگی‌های فیزیکی چوب طبق استانداردهای سری (۲۰۲۰) ISO 13061 اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش نسبت فورفورال دانسیته رزین‌ها افزایش پیدا کرد. زمان ژله‌ای شدن و گرانروی رزین‌ها با افزایش نسبت فورفورال روند افزایشی داشت. رزین ساخته‌شده با نسبت فورفورال ۵۰ درصد بالاترین مقاومت به آبشویی را داشت. بررسی میکروسکوپی نشان داد که رزین‌های حاوی فورفورال دارای ساختار متخلخل‌تری بودند. مطالعات وزن‌سنجی حرارتی نشان داد که تا دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد پلیمر تانن/فورفورال اصلاح‌شده دارای ثبات حرارتی بیش‌تری بود. بر اساس روش فاکتوریل کامل، شرایط بهینه برای ساخت رزین، نسبت فورفورال ۵۰ درصد در اسیدیته ۱/۵ بود. نمونه‌های چوب صنوبر اشباع‌شده با رزین منتخب دارای جذب آب و اکشیدگی حجمی کم‌تری نسبت به نمونه تیمار نشده بودند. با افزایش غلظت رزین، میزان جذب آب و اکشیدگی ابعاد نمونه‌های تیمار شده کاهش قابل‌ملاحظه‌ای داشت.

نتیجه‌گیری: مطالعات وسیعی در سطح جهانی برای استفاده از پلیمرهای طبیعی به‌منظور حفاظت و اصلاح چوب در حال اجرا است. نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده از رزین طبیعی تانن/فورفورال دورنمای نویدبخشی برای اصلاح ویژگی‌های فیزیکی چوب را دارد. با تنظیم درست شرایط ساخت رزین و پیش تیمار تانن-فورفورال می‌توان به رزینی با گرانروی مناسب و مقاوم به آبشویی برای استفاده در صنعت اشباع چوب دست‌یافت.

استناد: احمدی، پیمان، افهامی سبسی، داوود، تونون، ماری-فرانس، زارع حسین‌آبادی، حمید، اولادی، رضا، جرارد، جان (۱۴۰۱). بررسی ویژگی‌های رزین طبیعی تانن- فورفورال برای اصلاح چوب صنوبر. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۲۹ (۲)، ۱-۲۰.

DOI: 10.22069/JWFST.2022.20027.1965



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

امروزه شیوه‌های مختلف اصلاح حرارتی، شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی برای بهبود ثبات ابعاد و افزایش آب‌گریزی چوب تجاری‌سازی شده‌اند (۱). اصلاح شیمیایی چوب معمولاً با دو نوع ماده مختلف انجام می‌شود: موادی که وارد دیواره‌های سلولی شده و پیوند کووالانسی با ترکیبات چوب برقرار می‌کنند (اصلاح شیمیایی فعال)، مونومرها و رزین‌هایی که داخل حفرات سلولی شده و اغلب پیوند شیمیایی با چوب برقرار نمی‌کنند (اصلاح آغشتگی) (۲). مونومرها و رزین‌های مختلفی برای اصلاح شیمیایی آغشتگی چوب تاکنون مورد مطالعه بوده است و تعدادی از آن‌ها تجاری‌سازی شده‌اند (۳). در حال حاضر استفاده از رزین الکل فورفوریل (پلی فورفوریل الکل) (با نام تجاری کیبونی، کیوود و نوبل‌وود در اروپا)، رزین فنل فرمالدهید (با نام تجاری کامپرگ و ایمپرگ در آمریکا) و رزین‌های آمینی (در چین و زمانی در آمریکا) برای اصلاح آغشتگی چوب تجاری‌سازی شده‌اند (۴). در سال‌های اخیر با توجه به مشکلات زیست‌محیطی علاقه‌مندی زیادی به استفاده از مواد طبیعی به وجود آمده است. در سال‌های پیش‌رو پژوهش‌های وسیعی در زمینه استفاده از پلیمرهای طبیعی مانند لیگنین، تانن و کیتوزان برای حفاظت و اصلاح چوب صورت گرفته و یا در جریان است؛ به طوری که امیدواری زیادی برای تجاری‌سازی آن‌ها در سال‌های آینده به وجود آمده است (۳). تانن یک پلی فنول طبیعی است که می‌تواند از بخش‌های مختلف گیاهان شامل پوست، چوب، میوه و برگ گیاهان استخراج شود (۵). انواع مختلفی از تانن‌های هیدرولیز شونده و متراکم در بازار وجود داشته و مورد استفاده قرار می‌گیرد (۶). اگرچه اغلب گونه‌های چوبی بادوام دارای مقدار زیادی تانن هستند (۷)، اما تانن به‌تنهایی اثر حفاظتی محدودی در برابر قارچ‌های

عامل پوسیدگی دارد که در اثر آبشویی حتی کاهش نیز می‌یابد (۸). ترکیب تانن با یون‌های مس دو ظرفیتی، عنصر بورون (۹) و یا مس آمونیاکی (۱۰) می‌تواند بر اثرگذاری ضد قارچی آن بیفزاید. یکی از مشکلات تانن برای استفاده در حفاظت چوب عدم تثبیت و نرخ آبشویی زیاد آن از چوب است (۱۱). از انواع سخت‌کننده‌های مختلف مانند هگزامین برای بهبود مقاومت به آبشویی شبکه پلیمری تانن استفاده شده است (۱۲). افزودن اسید بوریک به ترکیب تانن/هگزامین و استفاده از آن به‌عنوان ماده حفاظتی برای اشباع چوب نتایج خوب و رضایت بخشی داشته است (۱۳ و ۱۴). اسید بوریک به‌عنوان یک اسید لوئیس باعث باز شدن حلقه‌های پیران تانن شده و واکنش‌پذیری آن را افزایش می‌دهد. از طرفی بورون نیز در این شبکه پلیمری ارتقاء یافته و تا حدودی تثبیت می‌شود. نمونه‌های چوبی راش و کاج اشباع‌شده با این ترکیب حفاظتی، مقاومت خوبی در برابر پوسیدگی قارچی و تخریب با حشرات چوب‌خوار حتی پس از آزمون‌های آبشویی داشتند (۱۵ و ۱۶). پلیمریزاسیون درجا شبکه سخت تانن/هگزامین به همراه اسید بوریک (آفت‌کش مکمل و اسید لوئیس) در داخل بافت چوب مقاومت به آتش (۱۷) و ویژگی‌های مکانیکی چوب‌های اشباع‌شده را افزایش داد (۱۸). در مطالعات بعدی مقاومت به هوازدگی چوب‌های اشباع‌شده با این ترکیب نیز مورد ارزیابی قرار گرفت (۱۷) اما شکنندگی شبکه پلیمری تانن/هگزامین و از طرفی سرشت آروماتیک تانن، اثر زیادی بر روی کاهش اثرات هوازدگی بر روی سطح چوب نداشت (۱۹). بعدها پژوهش‌گران برای افزایش الاستیسیته این ترکیب از کوپلیمریزاسیون آن با انواع مواد دیگر مانند پلی‌اتیلن گلاکول و کاپرولاکتام استفاده کردند که نتایج چندان رضایت بخشی نداشت (۲۰). افزایش الاستیسیته و مقاومت به آبشویی شبکه

سدیم (۹۸ درصد) و اسید سولفوریک (۹۸ درصد) برای تنظیم اسیدیته رزین‌ها و پیش تیمار تانن و فورفورال از شرکت نوترون (ایران) خریداری شد. ویژگی‌های تانن: میزان رطوبت تانن طبق استاندارد (۱۹۹۶) JIS-P 8002 با خشک کردن نمونه‌ها در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد تا وزن ثابت تعیین شد (۲۶). میزان خاکستر تانن مطابق با استاندارد (۲۰۱۸) GB/T 15686 پس از قرار دادن ۵ گرم تانن خشک در کوره ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت به دست آمد (۲۷).

پیش تیمار تانن و فورفورال: پیش تیمار اسیدی فورفورال با هدف افزایش واکنش پذیری آن مطابق با روش بی^۲ و همکاران (۲۰۱۶) انجام شد. پیش تیمار اسیدی فورفورال موجب باز شدن حلقه فورانی و افزایش واکنش پذیری آن با تانن می‌شود (۲۸). پیش تیمار فورفورال با افزودن ۵ درصد اسید سولفوریک (با غلظت ۲۰ درصد) به فورفورال و هم زدن محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط انجام شد.

پیش تیمار قلیایی/اسیدی تانن با هدف کاهش وزن مولکولی آن و باز شدن حلقه پیرانی و هم چنین انحلال قندهای ساده مطابق با روش بی^۲ و همکاران (۲۰۱۶) انجام شد (۱۰). ابتدا محلول آبی تانن ۲۰ درصد با افزودن ۱۵۰ گرم تانن به ۶۰۰ گرم محلول هیدروکسید سدیم ۱۰ درصد تهیه شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد، سپس ۱۲ گرم سولفیت سدیم (معادل ۸ درصد وزن خشک تانن) به محلول افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زدن آن ادامه یافت.

فرمول بندی رزین‌های مختلف بر پایه تانن/فورفورال: دامنه‌ای از فرمول بندی‌های مختلف بر مبنای محلول آبی تانن ۲۰ درصد در بشرهای آزمایشگاهی با حجم

پلیمری تانن با استفاده از بسپارش آن با انواع مواد سخت کننده مختلف مانند ترکیبات فوران و انیدرید مالئیک نیز مطالعه شده است (۲۱). استفاده از فوران‌ها مانند الکل فورفوریل و فورفورال برای بهبود ویژگی‌های شبکه تانن در ساخت چسب‌های چوب (۲۲) موضوع پژوهش‌های زیادی بوده است. واکنش پذیری الکل فورفوریل نسبت به فورفورال بیش تر بوده و از طرفی در محیط‌های اسیدی قابلیت رزینی شدن و بسپارش را دارد. این در حالی است که فورفورال ($C_5H_4O_2$) به تنهایی قابلیت رزینی شدن ندارد (۲۳) اما به عنوان یک آلدئید می‌تواند جایگزین فرمالدهید در ساخت رزین‌های مختلف باشد (۲۴). در کشور، سالانه ۵۰۰۰ تن فورفورال از ضایعات ساقه نیشکر در شرکت ملی نفت بهران تولید می‌شود که قابلیت استفاده از آن برای ساخت رزین طبیعی با استفاده از تانن وجود دارد (۲۵). تاکنون پژوهشی در ارتباط با ساخت رزین تانن/فورفورال مناسب برای اشباع چوب صورت نگرفته است. در این پژوهش ویژگی‌های رزین طبیعی تانن/فورفورال با نسبت‌های مختلفی از فورفورال در شرایط اسیدی متفاوت مطالعه شده است. رزین مناسب برای اشباع چوب بر مبنای ویژگی‌های رزین با کمک یک روش آماری انتخاب شد. در نهایت نمونه‌های کوچک چوب صنوبر با غلظت‌های مختلفی از رزین منتخب اشباع شده و پس از پخت رزین در چوب جذب آب و ثبات ابعاد نمونه‌ها اندازه گیری شد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه: برای ساخت رزین در این پژوهش از تانن تجاری متراکم به دست آمده از چوب درختان کوبراکو^۱ ساخت کشور آرژانتین استفاده شد. فورفورال از شرکت ملی نفت بهران خریداری شد. هیدروکسید

۲۰۰ میلی‌لیتر آماده شد. سپس درصدهای مختلفی از فورفورال بر مبنای وزن خشک تانن مطابق با جدول ۱ افزوده شد، در ادامه محلول‌ها به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شدند. در انتها

دمای رزین تا دمای محیط کاهش یافت. برای تنظیم اسیدیته رزین‌های ساخته شده از اسیدسولفوریک (۳۳ درصد وزنی) و هیدروکسید سدیم (۳۳ درصد وزنی) استفاده شد.

جدول ۱- نسبت‌های تانن و فورفورال برای ساخت رزین.

Table 1. Ratios of tannins and furfural for resin formulation.

شرح Description	pH	فورفورال (درصد) (بر مبنای وزن خشک تانن) Furfural% (Based on the dry weight of tannins)	کد Code
		5	T: F ₅
		10	T: F ₁₀
		20	T: F ₂₀
تانن و فورفورال اصلاح شده Treated tannins and furfural	(9, 7, 4.5, 2)	30	T: F ₃₀
		40	T: F ₄₀
		50	T: F ₅₀
		80	T: F ₈₀
		100	T: F ₁₀₀
تانن تیمار شده (t) فورفورال تیمار نشده (u) Treated tannin (t) Untreated furfural (u)	(9, 7, 4.5, 2)	40	T _t : F _{u40}
تانن تیمار نشده (u) فورفورال تیمار شده (t) Untreated tannin (u) Treated furfural (t)	(9, 7, 4.5, 2)	40	T _u : F _{t40}

قرار داده شدند تا پخت و گیرایی آن‌ها صورت بگیرد. سپس یک گرم پودر خشک رزین آسیاب شده با هاون آزمایشگاهی در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شده و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط با کاغذ صافی (۱۲۵ میکرومتر) صافی شد. وزن خشک کاغذ صافی در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به دست آمده و در نهایت وزن خشک پودر حل نشده در آب ثبت شده و براساس آن درصد آبشویی رزین بر مبنای مقدار رزین اولیه گزارش شد. تصویربرداری با میکروسکوپ الکترون

اندازه‌گیری ویژگی‌های رزین: پس از ساخت رزین‌ها، ویسکوزیته آن‌ها با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد طبق استاندارد (۲۰۲۱) ASTM D 1084-16 اندازه‌گیری شد (۲۹). هم‌چنین برای اندازه‌گیری دانسیته رزین‌ها از هیدرومتر استفاده شد. زمان ژله‌ای شدن نیز طبق استاندارد ملی چین (۲۰۰۶) GB/T 14074 اندازه‌گیری شد (۳۰). برای اندازه‌گیری میزان آبشویی رزین از روش توصیف شده توسط توندی (۲۰۱۷) استفاده شد (۲۱). ابتدا رزین‌ها در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (هر کدام به مدت ۲۴ ساعت)

حرارت‌دهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محیط نیتروژن توسط دستگاه STGA ساخت شرکت Sanaf (تهران، ایران) مورد بررسی قرار گرفت.

اشباع چوب صنوبر با رزین سنتز شده: در ادامه این پژوهش از رزین ساخته شده در شرایط بهینه در غلظت‌های ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد برای اشباع چوب صنوبر (*Populus deltoides*) با روش خلأ- فشار استفاده شد. ابعاد نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش شامل $20 \times 20 \times 30$ میلی‌متر (مماسی) \times شعاعی \times طولی) برای ویژگی‌های فیزیکی و $15 \times 25 \times 50$ میلی‌متر (مماسی) \times شعاعی \times طولی) برای تعیین درصد افزایش وزن و ماندگاری مواد بود. پیش از فرآیند اشباع، نمونه‌ها تا رسیدن به وزن ثابت داخل آون 103°C خشک شدند (m_0)، سپس داخل سیلندر اشباع قرار گرفته و به مدت نیم ساعت خلأ 0.7 بار اعمال شد. در ادامه با کمک خلأ محلول اشباع به درون سیلندر وارد شده و نمونه‌ها تحت فشار ۵ بار به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. سپس، نمونه‌ها از سیلندر خارج و توزین شدند (m_1). برای پخت رزین در چوب، نمونه‌ها داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده و به ترتیب در دماهای ۵۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (هر کدام به مدت ۲۴ ساعت) قرار داده شدند. در پایان، نمونه‌ها در داخل آون 103 ± 2 سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_2). مقادیر درصد افزایش وزن و ماندگاری تجربی (بر مبنای وزن خشک) با روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند:

رویشی^۱ (SEM) برای بررسی ویژگی‌های ریخت‌شناسی پلیمرهای ساخته شده در پژوهشگاه مواد رازی توسط دستگاه SEM با مدل VEGA\TESCAN-XMU انجام شد.

انتخاب رزین بهینه: به منظور دستیابی به شرایط بهینه برای ساخت رزین و انتخاب رزین مناسب برای اشباع چوب از روش فاکتوریل کامل^۲ استفاده شد. این روش در ۳ تکرار در نقطه مرکزی و تعداد ۳۲ تیمار برای بهینه‌سازی اثر فاکتورهای اسیدیته محیط و نسبت فورفورال به تانن انجام شد. نتایج به دست آمده برای ویژگی‌های رزین توسط نرم‌افزار مینی تب در سطح اطمینان ۹۵ درصد به‌طور آماری بررسی شد. در انتخاب رزین منتخب سه ویژگی شامل درصد آبشویی رزین، ویسکوزیته و زمان ژله‌ای شدن آن به ترتیب دارای بیش‌ترین اهمیت بودند. میزان وزن‌دهی هر یک از ویژگی‌های مؤثر نیز از ۱ تا ۱۰ در نظر گرفته شد. به صورتی که بیش‌ترین وزن دهی برای میزان آبشویی رزین و کم‌ترین مقدار نیز برای زمان ژله‌ای شدن در نظر گرفته شد. سپس شرایط بهینه ساخت رزین تانن/فورفورال تعیین شد. در مرحله بعدی مقدار بیش‌تری رزین بر مبنای شرایط بهینه ساخته شده و طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه^۳ (FTIR) وزن‌سنجی حرارتی^۴ (TGA) بر روی آن انجام شد.

آزمون FTIR با استفاده از دستگاه مدل TENSOR II ساخت کمپانی BRUKER آلمان انجام شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها به صورت پودر تهیه و استفاده شدند. طیف‌سنجی در دامنه عدد موجی $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ و ۶۵ پیمایش در هر ثانیه انجام شد. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی نیز در گستره دمایی ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ

- 1- Scanning electron microscope
- 2- Full Factorial
- 3- Fourier-transform infrared spectroscopy
- 4- Thermogravimetric analysis

$$WPG\% = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$R\% = \frac{m_2 - m_0}{V} \times 1000 \quad (2)$$

اثرگذاری تیمارها در افزایش حجم نمونه‌ها^۱ (BE) نیز بر اساس رابطه ۳ محاسبه شد.

$$BE\% = \frac{V_2 - V_0}{V_0} \times 100 \quad (3)$$

درصد جذب آب واکشیدگی ابعاد نمونه‌ها نیز پس از غوطه‌وری بلندمدت (دو هفته) با اندازه‌گیری وزن و حجم نمونه‌ها محاسبه شد. پس از هر مرحله مقدار جذب آب (WA%) و اکشیدگی حجمی (S%) نمونه‌ها به ترتیب با روابط ۴ و ۵ محاسبه شد.

$$WA\% = \frac{M_t - m}{m} \times 100 \quad (4)$$

$$S\% = \frac{V_t - V}{V} \times 100 \quad (5)$$

نامحلول تانن کوپراکو استفاده‌شده در این پژوهش کم‌وبیش مشابه موارد گزارش‌شده توسط سایر پژوهش‌گران بود. تانن‌های تجاری اغلب رطوبتی در حدود ۱۰ درصد دارند و مقدار مواد نامحلول آن‌ها بسته به ماده اولیه و فرآیند عصاره‌گیری متفاوت است (۳۱). در یک مطالعه، درصد رطوبت و خاکستر نامحلول موجود در تانن پوست درختان لاریکس به ترتیب ۹/۵ و ۳ درصد گزارش شده است (۳۱).

که در آن، R ماندگاری (kg.m^{-3})، m_0 وزن خشک قبل از اشباع، m_2 وزن خشک بعد از اشباع، V حجم اسمی نمونه‌ها.

که در آن، BE% درصد حجیم‌شدگی نمونه‌ها، V_0 حجم خشک قبل از اشباع، V_2 حجم خشک بعد از اشباع است.

که در آن، M_t وزن نمونه بعد از غوطه‌وری در آب در زمان مشخص t و m وزن نمونه قبل از غوطه‌وری در آب است، V_t حجم نمونه بعد از غوطه‌وری در آب در زمان مشخص t و V حجم نمونه بعد از تیمار و پخت رزین است.

نتایج

درصد رطوبت و خاکستر نامحلول تانن کوپراکو استفاده‌شده در این پژوهش به ترتیب 10.11 ± 0.94 و 6.77 ± 1.33 درصد بود. درصد رطوبت و خاکستر

از قهوه‌ای به سیاه تغییر پیدا کرد. رزین‌های با نسبت بیش‌تری از فورفورال دارای یکپارچگی بیش‌تری بوده و کم‌تر در حین پخت رزین دچار ترک و گسیختگی شدند.

ریخت‌شناسی پلیمر تانن / فورفورال: مورفولوژی سطح و حالت ظاهری رزین‌های پخته‌شده تانن/فورفورال با نسبت‌های مختلف در شکل ۱ آمده است. با افزایش نسبت فورفورال به تانن، رنگ رزین

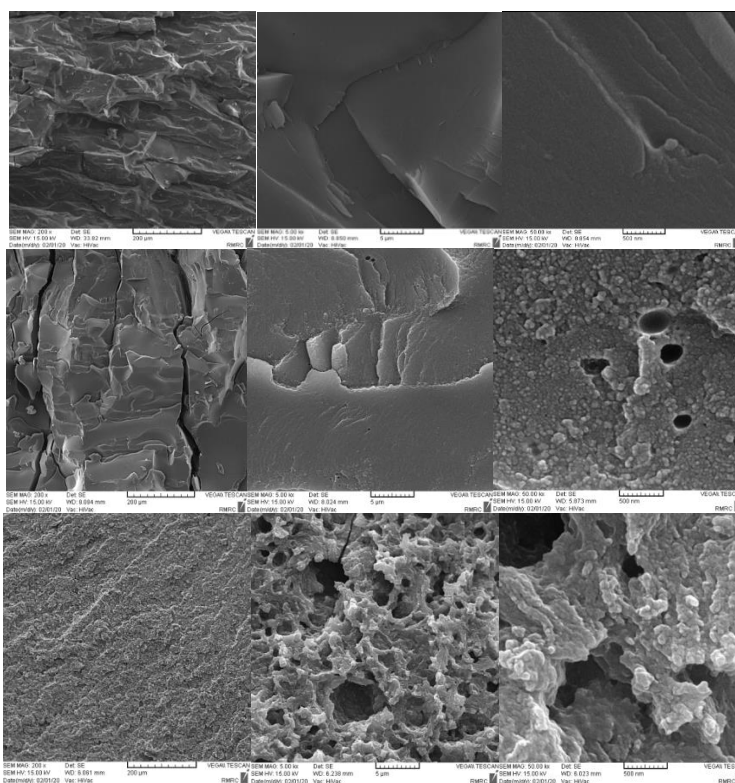


شکل ۱- مورفولوژی سطح و حالت ظاهری پلیمرهای تانن/فورفورال به ترتیب از چپ: T:F₈₀, T:F₄₀, T:F₁₀.

Figure 1. Surface morphology and appearance of tannin / furfural polymers from left: T: F₁₀, T: F₄₀, T: F₈₀.

فورفورال دارای ساختار متخلخل‌تری بودند اما دوام فیزیکی بالایی داشتند. افزایش pH محلول رزین از ۵ به ۷ باعث افزایش تخلخل شبکه پلیمری شد. امروزه مطالعات زیادی برای ساخت فوم‌های عایق با استفاده از تانن و ترکیبات فورانی انجام‌شده است. مطالعات نشان داده است که افزایش درصد ترکیبات فورانی می‌تواند تخلخل شبکه فوم را افزایش دهد (۳۲).

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی در بزرگ‌نمایی‌های مختلف از پلیمرهای تانن/فورفورال نمایش داده‌شده است. اثر افزودن فورفورال و اسیدیته محیط پخت رزین به‌خوبی بر روی ساختار پلیمر قابل‌مشاهده است. اگرچه ساختار پلیمر تانن (فاقد افزودنی) یکپارچه به نظر می‌رسد، اما دوام چندانی از نظر فیزیکی و مقاومت به آبشویی نداشت (نتایج مربوط به آبشویی رزین‌ها). رزین‌های حاوی



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی رزین‌های پخته شده تانن و تانن/فورفورال در بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

ردیف بالا: تانن pH=5؛ ردیف میانی: T:F₃₀ pH=5؛ ردیف پایین: T:F₃₀ pH=7

خط مقیاس برای تصاویر: سمت چپ ۲۰۰ میکرون، وسط ۵ میکرون، راست ۵۰۰ نانومتر

Figure 2. Photos by scanning electron microscope from tannin and tannin/furfural polymers at different magnifications.

Top: tannin pH = 5; Middle: T: F₃₀, pH = 5; Bottom: T: F₃₀, pH = 7

Scale bar for photos: 200 μ left; 5 μ middle; 500 nm right

رزین در این مطالعه نیز از اسید سولفوریک رقیق استفاده شده که دانسیته بیشتری داشته و منجر به افزایش نهایی دانسیته رزین شد.

جدول ۲ مقادیر گرانیوی و زمان ژله‌ای شدن رزین‌ها را در اسیدیته و فرمول‌بندی‌های مختلف نشان می‌دهد. زمان ژله‌ای شدن رزین در بیش‌تر تیمارها با افزایش نسبت فورفورال تا ۴۰ درصد کاهش یافت؛ اما با افزایش نسب فورفورال از ۴۰ درصد تا ۱۰۰ درصد مجدداً زمان ژله‌ای شدن افزایش پیدا کرد. زمان ژله‌ای شدن رزین در فرمول‌بندی‌های حاوی فورفورال طولانی‌تر بود. اگرچه فورفورال قبل از استفاده پیش تیمار شده بود، اما زنجیره بلندتر ناشی از باز شدن

ویژگی‌های فیزیکی رزین تانن/ فورفورال: دانسیته رزین‌ها در محدود ۱/۰۹ تا ۱/۲۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب بود. بیش‌ترین مقدار دانسیته ۱/۲۰ گرم بر سانتی‌مترمکعب مربوط به رزین T: F₁₀₀ در pH=۲ بود. کم‌ترین مقدار دانسیته نیز مربوط به رزین T: F₅ در pH=۲ معادل ۱/۰۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب اندازه‌گیری شد. دانسیته رزین‌ها با افزایش نسبت فورفورال و در شرایط اسیدی افزایش اندکی داشت. دانسیته فورفورال ۱/۱۶ g.cm⁻³ است، بنابراین با افزایش نسبت آن در رزین بر میزان دانسیته افزوده شد. اسیدیته رزین‌ها به‌طورمعمول، قلیایی و در محدوده ۸-۹ بود. از طرفی برای اسیدی کردن محیط

این عامل می‌تواند به دلیل خودتراکمی شبکه تانن در شرایط قلیایی باشد. در محیط‌های قلیایی، گروه‌های هیدروکسیل فلاونوئیدها فعال شده و قابلیت واکنش‌های خودتراکمی^۱ دارند (۳۳). گرانروی رزین‌ها با افزایش نسبت فورفورال افزایش یافت که می‌تواند به دلیل انجام واکنش‌های چندتراکمی^۲ در شبکه تانن/فورفورال باشد. در شرایط قلیایی، پیوندهای بین‌مولکولی جدیدی بین تانن و فورفورال شکل گرفته و الیگومرهای مختلفی از آن‌ها تشکیل می‌یابد (۲۱). گرانروی یک محلول حفاظتی یا اصلاحی یکی از معیارهای لازم برای بررسی قابلیت یک ماده به‌منظور نفوذ به داخل بافت چوب است.

حلقه‌های فورانی مانعی برای گروه آلدهیدی آن در واکنش با تانن است (۲۸). کم‌ترین گرانروی مربوط به رزین T: F₂₀ در pH=۲ برابر با ۲۰۴۴±۴۴ پاسکال در ثانیه بود. بیش‌ترین مقدار گرانروی نیز در رزین T: F₅₀ در pH=۹ برابر ۶۹۱۲±۱۷ پاسکال مشاهده شد. به‌طورکلی گرانروی رزین‌ها با افزایش اسیدیته افزایش یافت. هنگامی‌که اسیدیته رزین در محدوده ۹ بود، اندازه‌گیری گرانروی برخی فرمول‌بندی‌ها تنها با تغییر سرعت اسپیندل ویسکومتر مقدور بود. در فرمول‌بندی‌های ساخته‌شده با تانن و فورفورال پیش‌تیمار نشده، رزین‌ها حالت پایدار و یکنواخت نداشته و اغلب ویژگی‌های آن‌ها قابل‌اندازه‌گیری نبود. گرانروی رزین‌ها نیز با افزایش pH افزایش پیدا کرد،

جدول ۲- گرانروی و زمان ژله‌ای شدن فرمول‌بندی‌های مختلف رزین تانن- فورفورال تحت شرایط اسیدی متفاوت.

Table 2. Viscosity and gel time of different tannin-furfural resin formulations under different acidic conditions.

ژل تایم (min)				ویسکوزیته (Pa.s)				متغیرها
Gel time (min)				Viscosity (Pa.s)				Variables
9	7	4.5	2	9	7	4.5	2	PH
232	289	273	240	5536±28	4518±11	2503 ±55	2050 ±52	T: F ₅
83	98	127	143	5633 ±11	4419±28	2804 ±6	2235 ±10	T: F ₁₀
124	119	111	111	5554 ±23	4513±19	3023 ±3	2044 ±46	T: F ₂₀
100	96	108	57	5607 ±6	4570±9	35.41±3	3046 ±58	T: F ₃₀
100	110	80	60	6044 ±30	4813±43	3835±17	2914 ±11	T: F ₄₀
100	110	107	68	6912 ±17	4646±25	2936 ±15	27.96 ±7	T: F ₅₀
139	127	100	87	6743 ±43	5035±31	4540 ±14	3849 ±43	T: F ₈₀
182	174	158	140	6632 ±36	5533±11	4326 ±10	3930 ±15	T: F ₁₀₀
-	-	-	*	5860±35	3828±11	3022±13	2937 ±10	T _u : F _{m40}

* عدم امکان اندازه‌گیری زمان ژله‌ای شدن به دلیل رسوب مواد

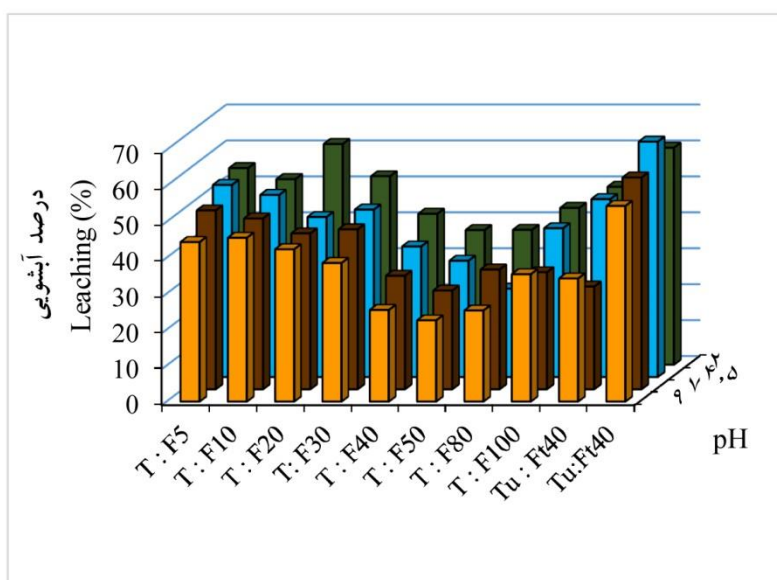
* Impossibility to measure gel time due to sedimentation

1- Auto-condensation

2- Poly-condensation

بود. درصدهای کم‌تر یا بالاتر، میزان آبشویی پلیمر پخته‌شده مجدد افزایش یافت. اسیدیته رزین نیز نقش مهمی در مقاومت به آبشویی پلیمرهای تانن/فورفورال دارد. در pHهای قلیایی، مولکول‌های بزرگ‌تری از شبکه تانن/فورفورال ایجاد می‌شود که دوام بیشتری در برابر آب دارند (۲۱) اما محلول آبی این رزین‌ها به دلیل تشکیل الیگومرهای تانن/فورفورال دارای گرانش بالایی بوده که مناسب برای اشباع چوب نیست. بنابراین در نهایت تیماری با نسبت ۵۰ درصد فورفورال و اسیدیته ۴/۵ به‌عنوان رزین بهینه برای اشباع چوب استفاده شد.

آبشویی بسپارهای تانن/ فورفورال: نتایج اندازه‌گیری نرخ آبشویی بسپارهای تانن/فورفورال در شکل ۳ نمایش داده شده است. با افزایش قلیایت محیط رزین و نسبت فورفورال تا ۵۰ درصد، نرخ آبشویی بسپارهای ساخته شده کاهش یافت. بیشترین مقدار آبشویی در پلیمر Tu:Ft₄₀ با اسیدیته ۴/۵ برابر ۶۵/۴۷ درصد و کم‌ترین مقدار آن در تیمار T:F₅₀ با اسیدیته ۲ برابر ۲۲/۵۹ درصد مشاهده شد. اضافه نمودن نسبت مناسبی از فورفورال به داخل محلول آبی تانن در یک pH مناسب باعث افزایش مقاومت به آبشویی پلیمر تانن/فورفورال شد. رزین حاوی ۵۰ درصد فورفورال نسبت به تانن دارای کم‌ترین مقدار آبشویی

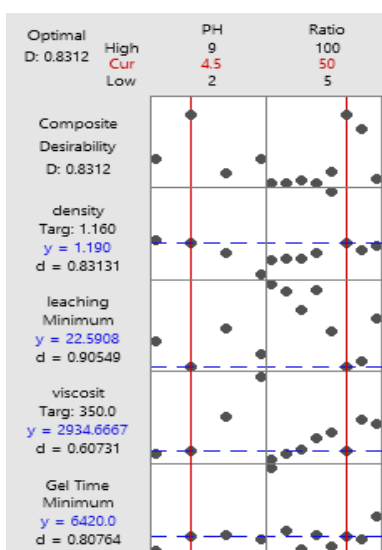


شکل ۳- مقادیر آبشویی در فرمولاسیون‌های مختلف رزین تانن- فورفورال.

Figure 3. Leaching values for different tannin-furfural resin formulations.

درصد فورفورال و اسیدیته محیط برابر ۴/۵ به‌عنوان شرایط بهینه ساخت رزین توسط طرح آماری پیشنهاد شد.

تعیین رزین بهینه: در شکل ۴ نتایج آزمون انتخاب رزین بهینه با طرح فاکتوریل کامل نمایش داده شده است. برای دستیابی به کم‌ترین میزان آبشویی، کم‌ترین گرانش و زمان ژله‌ای شدن، نسبت ۵۰



شکل ۴- نمودار پارامترهای بهینه در همه آزمایش‌ها.

Figure 4. Diagram of optimal parameters in all experiments.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود تفاوت‌های اندکی بین ویژگی‌های رزین پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار و رزین ساخته‌شده بر مبنای شرایط بهینه وجود دارد.

ویژگی‌های رزین ساخته‌شده در شرایط بهینه: در جدول ۳ ویژگی‌های رزین ساخته‌شده بر مبنای فرمول پیشنهادی توسط طرح آزمایش‌ها و مقایسه آن با مشخصات پیش‌بندی شده توسط نرم‌افزار آمده است.

جدول ۳- ویژگی‌های رزین تانن- فورفورال سنتز شده در شرایط بهینه.

Table 3. Properties of tannin-furfural resin synthesized under optimal conditions.

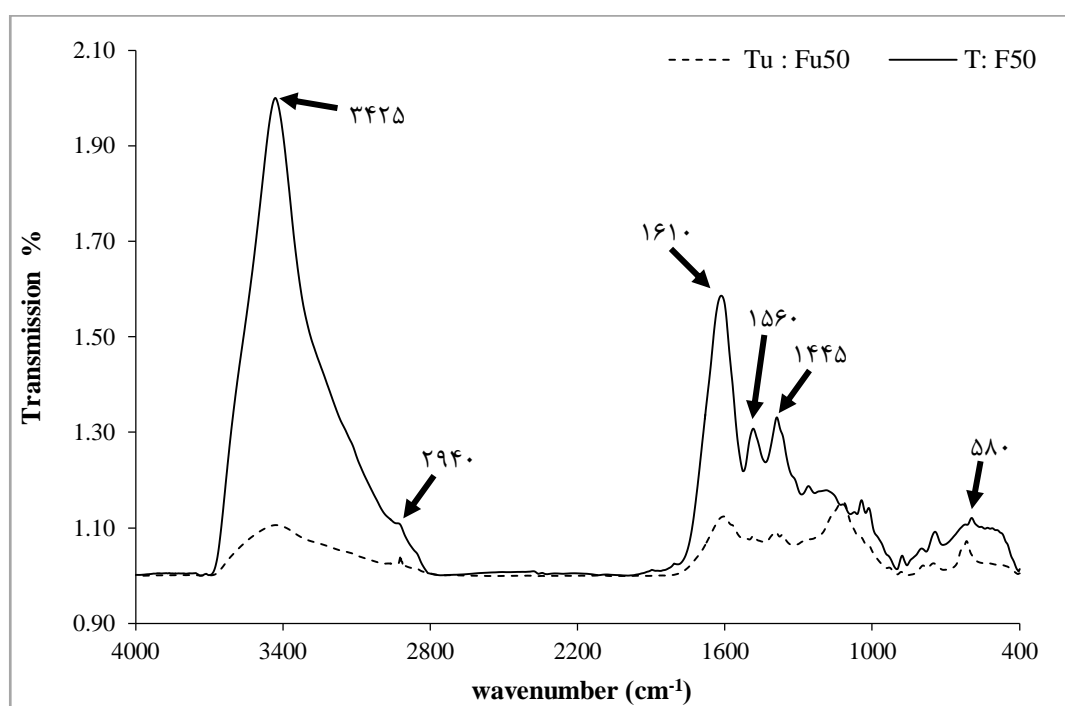
ژل تایم (min)	دانسیتته (g/cm ³)	ویسکوزیته (Pa.s)	آبشویی (%)	
Gel time (min)	Density (g / cm ³)	Viscosity (Pa.s)	Leaching (%)	
98 ±5	1.15± 0.10	3500± 30	25.14 ± 5.4	رزین ساخته‌شده Experimental resin
107	1.19	2934	22.5	ویژگی‌های پیش‌بینی‌شده توسط مدل Properties predicted by Model

مولکول‌های مختلف است. پیک‌های موجود در ناحیه $900-1500\text{ cm}^{-1}$ به ناحیه اثرانگشت تانن‌ها معروف بوده و به کشش پیوندهای C-O و C-C مربوط است. در رزین‌های پیش‌تیمار نشده پیک‌های ضعیف‌تری در 810 cm^{-1} و 580 cm^{-1} قابل مشاهده است که مربوط به ارتعاشات پیوند C-H در ساختارهای آروماتیک است. باز شدن حلقه‌های فورفورال بعد از

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری (FTIR):
طیف‌سنجی FTIR مربوط به رزین تانن/فورفورال پیش‌تیمار شده (T: F₅₀) و تانن/فورفورال پیش‌تیمار نشده (Tu: Fu₅₀) در ناحیه $500-4000\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک‌های پهن در منطقه بین 3000 cm^{-1} تا 3700 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و ارتعاش کششی گروه‌های O-H در

چندتراکمی شکل می‌گیرند (۱۱ و ۳۴). پیک‌های موجود در این ناحیه در رزین T: F₅₀ شدیدتر بود که باید به دلیل طبیعت باز شدن حلقه‌های فورانی و برهمکنش سخت‌کننده با تانن باشد (۳۵). پیک‌های موجود در ناحیه ۱۶۱۰-۱۴۴۵ cm⁻¹ نیز مربوط به حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. تشکیل حلقه‌های آروماتیک می‌تواند از طریق واکنش‌های Diels-Alder بین حلقه‌های فوران در یک زنجیره الیگومری و زنجیره الیگومرهای دیگر تشکیل شود (۳۶). پیک‌های گسترده ۱۳۰۰ تا ۱۵۶۰ cm⁻¹ عمدتاً ارتعاش خمشی C-H از مولکول‌های آروماتیک و پل‌های CH₂ را نشان می‌دهد (۳۷). شدت جذب در ناحیه ۱۴۴۵ cm⁻¹ در رزین T: F₅₀ افزایش یافته و به ۱۴۵۲ cm⁻¹ تغییر مکان داده است که ناشی از تشکیل پل‌های CH₂ است.

پیش تیمار باعث زیاد شدن پل‌های متیلن (-CH₂-) و افزایش شدت پیک در ناحیه ۲۸۲۴ cm⁻¹ تا ۲۹۴۰ cm⁻¹ شده است. جذب در ۱۶۱۰ cm⁻¹ نیز مربوط به کشش پیوند دوگانه آروماتیک (C=C) در حلقه‌های بنزن است که در طول‌موج یکسان برای فرمولاسیون‌های پیش‌تیمار شده مشاهده می‌شود. براساس بررسی طیف‌های FTIR مقادیر جذب در ناحیه ۹۵۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹ که مربوط به C-H آروماتیک است در رزین تانن/فورفورال پیش‌تیمار نشده (Tu: Fu₅₀) نسبت به رزین پیش‌تیمار شده (T: F₅₀) کم‌تر بود. پیک‌های نزدیک ۲۹۲۰ cm⁻¹ به دلیل ارتعاشات کششی C-H در حلقه‌های بنزن است (۳۴). جذب در محدوده ۱۶۱۰ تا ۱۷۳۲ cm⁻¹ مرتبط به پیوندهای C=O و C=C است که با تشکیل پل‌های -CH₂- در ساختار تانن در فرآیندهای

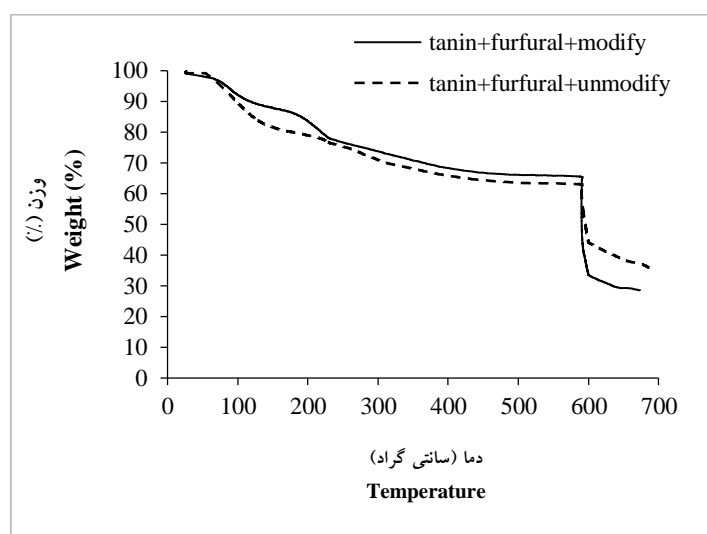


شکل ۵- طیف‌های FTIR رزین‌های T: F₅₀ و Tu: Fu₅₀ سنتز شده در شرایط بهینه در دامنه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹.

Figure 5. FTIR spectrum of TF₅₀ and Tu: Fu₅₀ resins synthesized under optimal conditions: in the range of 400-4000 cm⁻¹.

گرفت که به نظر می‌رسد به دلیل شکسته شدن پیوندهای C-C و تجزیه اسکلت اصلی پلیمر است. اگرچه تا دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد پلیمر تانن/فورفورال اصلاح‌شده دارای ثبات حرارتی بالاتری بود اما پس از آن نسبت به پلیمر تانن/فورفورال اصلاح‌نشده کاهش وزن شدیدتری داشت. این در حالی است که کاهش وزن شدید در دمای بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تجزیه قطعات صلب و الیگومرهای درشت در ساختار رزین است (۳۹). چن و همکاران (۲۰۲۰) پژوهشی بر روی پلی اورتان غیرایزوسیاناتی بر پایه تانن^۱ (NIPU) انجام داده و گزارش دادند که فوم‌های ساخته‌شده پایداری حرارتی زیادی دارند؛ به طوری که در پایان، ۱۸٪ درصد از فوم‌ها باقی ماند (۴۰).

وزن‌سنجی حرارتی: نتایج آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) رزین تانن/فورفورال منتخب در حالت پیش تیمار شده (T: F₅₀) و نشده (Tu: Fu₅₀) در شکل ۶ آمده است. نرخ کاهش وزن پلیمرها و شیب تغییرات آن بر اثر افزایش دما متفاوت بود. ناحیه اول بین ۳۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که مربوط به حذف رطوبت پلیمر و ترکیبات آلی فرار است. در مطالعات قبلی نیز به این موضوع اشاره شده است که کاهش وزن در ناحیه ابتدایی به دلیل حذف رطوبت و ترکیبات فرار آزاد شده از پلیمرها است (۳۶). منطقه دوم بین ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد تا ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تخریب زنجیره‌های جانبی رزین بود (۳۸). سومین مرحله کاهش وزن با شیب شدید در دمای بیش از ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد صورت

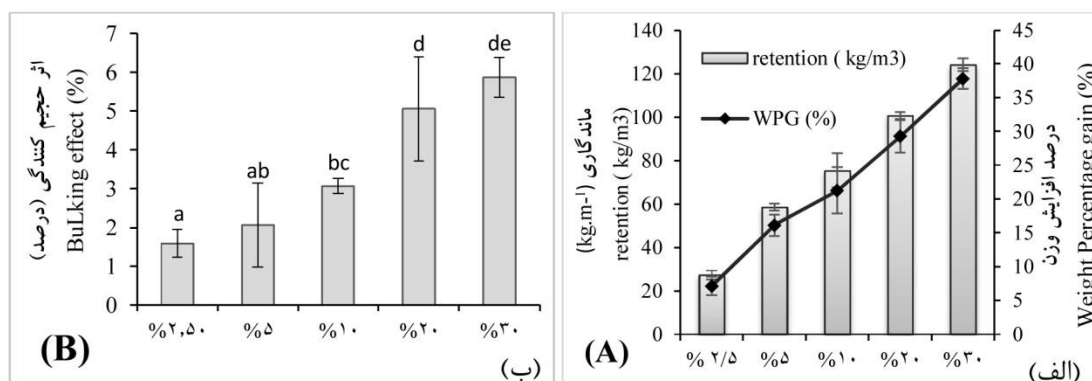


شکل ۶- نمودار TGA رزین تانن/فورفورال T:F₅₀ و Tu:F₅₀ در شرایط بهینه.

Figure 6. TGA curve of T:F₅₀ and Tu:F₅₀ resins under optimal conditions.

آشوبی شبکه رزین از چوب دارند. تونون و همکاران (۲۰۱۰) میزان ماندگاری محلول تانن ۱۰ درصد همراه با هگزامین را در چوب راش $56/64 \text{ kg/m}^3$ گزارش کردند که مشابه مقادیر به دست آمده در این مطالعه بود ($54/68 \text{ kg/m}^3$) (۱۲). اگرچه احتمال نفوذ پلیمرهای تانن بنیان به داخل دیواره سلول‌های چوبی وجود دارد اما اغلب در حفرات سلولی قرار می‌گیرند (۱۷). اثرگذاری تیمارها در افزایش حجم نمونه‌ها در شکل ۷-ب آمده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش غلظت رزین موجب افزایش اثر حجیم‌کنندگی آن شد. اغلب اوقات افزایش حجم چوب بر اثر اصلاح شیمیایی و یا اشباعی معیاری از واکنش مواد با ترکیبات پلیمری دیواره سلول‌های چوبی در نظر گرفته می‌شود (۲).

اشباع چوب صنوبر با رزین منتخب: نتایج مربوط به درصد افزایش وزن (WPG) و ماندگاری در شکل ۷-الف نمایش داده شده است. با افزایش غلظت محلول اشباع درصد افزایش وزن و ماندگاری افزایش یافت. بیش‌ترین میزان WPG مربوط به تیمار با غلظت ۳۰ درصد بود. آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین میانگین داده‌ها وجود دارد و آزمون دانکن نیز آن‌ها را در گروه‌های مختلف طبقه‌بندی کرد. اشباع‌پذیری چوب با تانن با استفاده از انواع سخت‌کننده‌های مختلف مانند فرمالدهید، گلیوکسال، فورفورال، هگزامین و الکل فورفوریل قبلاً گزارش شده است (۱۱). ایشان اعلام کردند که گلی اکسال و پس از آن سخت‌کننده‌های فورانی اثر قابل‌توجهی در کاهش



شکل ۷-الف: مقادیر ماندگاری و درصد افزایش وزن؛ ب: اثر حجیم‌کنندگی.

Figure 7. A: Retention and weight percentage gain; B: Bulking effect (Latin letters inside the chart indicate the results of the Duncan grouping test).

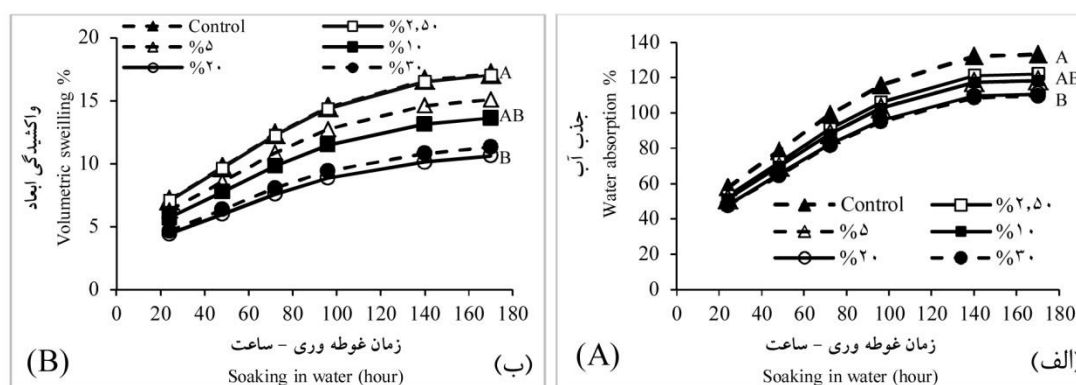
تیمار شده با غلظت ۲۰ و ۳۰ درصد دارای کم‌ترین مقدار جذب آب بودند.

واکشیدگی ابعاد: میزان واکشیدگی ابعاد نمونه‌های چوبی به استثنای غلظت ۲/۵ درصد نسبت به نمونه‌های تیمار نشده کاهش قابل‌ملاحظه‌ای داشتند (شکل ۸-الف). رزین‌های با غلظت بیشتر باعث واکشیدگی ابعاد کم‌تر شدند. اگرچه میانگین

جذب آب: روند جذب آب چوب‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد طی ۱۴ روز غوطه‌وری در آب در شکل ۸-الف آمده است. مقادیر جذب آب با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش یافت. مقادیر جذب آب نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های شاهد کم‌تر بوده و با افزایش غلظت رزین (افزایش مقدار WPG) اثرگذاری بیش‌تری را نشان داد. نمونه‌های چوبی

جذب آب نمونه‌های تیمار شده کاهش یافت. هم‌چنین نمونه‌های تیمار شده با غلظت بیش‌تری از محلول تانن/فورفورال دارای درصد واکنش‌دهی حجمی کم‌تری بودند. پر شدن حفرات سلولی و کاهش دسترسی آب به شبکه پلیمری چوب می‌تواند از دلایل این موضوع باشد (۱۱).

واکنش‌دهی ابعاد نمونه‌های تیمار شده با غلظت رزین ۲۰ درصد نسبت به غلظت ۳۰ درصد کم‌تر بود اما این مقدار از نظر آماری معنی‌دار نبوده و آزمون دانکن آن‌ها را در یک گروه قرار داده است. مقدار واکنش‌دهی ابعاد نمونه‌های چوبی در غلظت ۲۰ درصد در حدود ۴۱ درصد کم‌تر از تیمار شاهد بود. به‌صورت کلی افزایش میزان بارگذاری ماده در داخل چوب، مقدار



شکل ۸- مقدار جذب آب واکنش‌دهی ابعاد نمونه‌های تیمار شده با رزین تانن/فورفورال، الف) جذب آب ب) واکنش‌دهی ابعاد
Figure 8. Volumetric swelling and water absorption values of treated samples by tannin/furfural resin, A: Water absorption B: Volumetric swelling.

سایر ویژگی‌های چوب مانند دوام زیستی و مقاومت به آتش و همچنین واکنش‌پذیری با دیواره سلول‌های چوبی نیز بررسی شود.

تشکر و قدردانی

این طرح با حمایت مالی مرکز همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم و تحقیقات و بخش فرهنگی سفارت فرانسه در تهران (کمپوس فرانسه) در قالب پروژه جندی‌شاپور با عنوان «توسعه چندسازه‌های زیستی هوشمند با استفاده از پوشش‌های نوآورانه» به شماره ۱۵۸۴ مورخه ۱۹/۱۲/۱۳۹۸ انجام گرفته است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که رزین کاملاً طبیعی تانن/فورفورال قابلیت زیادی برای تیمار چوب و بهبود ویژگی‌های فیزیکی آن دارد. در این پژوهش، نسبت‌های مختلفی از تانن و فورفورال در شرایط مختلف برای ساخت رزین مناسب اشباع چوب، با یکدیگر ترکیب شدند. رزین بهینه بر مبنای گرانی و مقاومت به آبشویی آن انتخاب و در ادامه برای اشباع چوب صنوبر مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش نگرش عمومی به استفاده از مواد طبیعی به‌نظر می‌رسد دورنمای نویدبخشی برای استفاده از پلیمر تانن/فورفورال در صنعت حفاظت چوب وجود دارد. پیشنهاد می‌شود اثر اشباع چوب با این رزین بر روی

منابع

- Sandberg, D., Kutnar, A., Karlsson, O., and Jones, D. 2021. Wood Modification Technologies: Principles, Sustainability, and the Need for Innovation. J. CRC Press. Abingdon, UK, 442p.
- Reinprecht, L. 2016. Wood deterioration, protection and maintenance. J. John Wiley and Sons. Slovakia, 376p.
- Jones, D., Sandberg, D., and Gicomo, G. 2019. Wood modification in Europe: A state-of-the-art about processes, products, applications. J. Firenze University Press. 124p.
- Jones, D., and Sandberg, D. 2020. A review of wood modification globally—updated findings from COST FP1407. J. Interdisciplinary Perspectives on the Built Environment. 32: 1. 273-301.
- Shirmohammadli, Y., Efhamisisi, D., and Pizzi, A. 2018. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. J. Industrial Crops and Products. 17: 16. 316-332.
- Pizzi, A. 2019. Tannins: Prospective and actual industrial applications. J. Biomolecules. 9: 29. 215-344.
- Kirker, G.T., Blodgett, A.B., Arango, R.A., Lebow, P.K., and Clausen, C.A. 2013. The role of extractives in naturally durable wood species. J. International Biodeterioration and Biodegradation. 82: 5. 53-58.
- Broda, M. 2020. Natural compounds for wood protection against fungi—a review. J. Molecules. 25: 15. 3527-3538.
- Pizzi, A., and Baecker, A. 1996. A new boron fixation mechanism for environment friendly wood preservatives. J. Holzforschung. 50: 6. 507-510
- Yamaguchi, H., Yoshino, K., and Kido, A. 2002. Termite resistance and wood-penetrability of chemically modified tannin and tannin-copper complexes as wood preservatives. J. Wood Science, 48: 4. 331-337.
- Tondi, G. 2019. Effect of hardening parameters of wood preservatives based on tannin copolymers. J. Holzforschung. 73: 5. 457-467.
- Thevenon, M.F., Tondi, G., and Pizzi, A. 2010. Environmentally Friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. J. Maderas. Ciencia y tecnología. 12: 3. 253-257.
- Efhamisisi, D., Thevenon, M.F., Hamzeh, Y., Karimi, A.N., Pizzi, A., and Pourtahmasi, K. 2016. Induced tannin adhesive by boric acid addition and its effect on bonding quality and biological performance of poplar plywood. J. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 4: 5. 2734-2740.
- Efhamisisi, D., Thevenon, M.F., Hamzeh, Y., Pizzi, A., Karimi, A.N., and Pourtahmasi, K. 2017. Tannin-boron complex as a preservative for 3-ply beech plywoods designed for humid conditions. J. Holzforschung. 71: 9. 249-258.
- Tondi, G., Palanti, S., Wieland, S., Thevenon, M.F., Petutschnigg, A., and Schnabel, T. 2012a. Durability of tannin-boron-treated timber. J. BioResources. 7: 23. 5138-5151.
- Tondi, G., Wieland, S., Lemenager, N., Petutschnigg, A., Pizzi, A., and Thevenon, M.F. 2012b. Efficacy of tannin in fixing boron in wood. J. BioResources. 7: 14. 1238-1252.
- Tondi, G., Schnabel, T., Wieland, S., and Petutschnigg, A. 2013. Surface properties of tannin treated wood during natural and artificial weathering. J. International Wood Products, 4: 3. 150-157.
- Tondi, G., Wieland, S., Wimmer, T., Thévenon, M.F., Pizzi, A., and Petutschnigg, A. 2012. Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties. European. J. Wood and Wood Products, 70: 5. 689-696.
- Yalcin, M., Pelit, H., Akcay, C., and Cakicier, N. 2017. Surface properties of tannin-impregnated and varnished beech wood after exposure to accelerated weathering. J. Coloration Technology. 133: 4. 334-340.
- Hu, J., Thevenon, M.F., Palanti, S., and Tondi, G. 2017. Tannin-caprolactam and Tannin-PEG formulations as outdoor wood preservatives: biological properties. J. Annals of Forest Science. 74: 1. 1-9.

21. Tondi, G. 2017. Tannin-based copolymer resins: Synthesis and characterization by solid state ¹³C NMR and FT-IR spectroscopy. *J. Polymers*. 9: 6. 217-223.
22. Pizzi, A., and Scharfetter, H.O. 1978. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. *J. Applied Polymer Science*. 22: 6. 1745-1761.
23. Hidalgo-Carrillo, J., Marinas, A., and Urbano, F.J. 2018. Chemistry of furfural and furanic derivatives. In *furfural: an entry point of lignocellulose in biorefineries to produce renewable chemicals*. *J. Polymers and Biofuels*. London, UK, 384p.
24. Sarika, P.R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., and Ibrahim, T., 2020. Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins. *J. Polymers*. 12: 10. 2227-2237.
25. Sabeti Fard, S.H., Cultural, R., and Foroughi Rad, A. 2014. Removal of furfural coke using antioxidant compounds in oil refineries. In: *Second International Conference on Oil, Gas and Petrochemicals*, Shahid Beheshti University. August 21, 2014, Tehran. Iran. (In Persian)
26. JIS P8002. 1996. Pulpwood-determination of moisture content for analysis. Japanese Industrial Standards Committee, Tokyo, Japan.
27. GB/T 15686. 2008. Sorghum-Determination of tannin content. Standardization Administration of the People's Republic of China, Beijing, China.
28. Yi, Z., Wang, W., Zhang, W., and Li, J. 2016. Preparation of tannin-formaldehyde-furfural resin with pretreatment of depolymerization of condensed tannin and ring opening of furfural. *J. Adhesion Science and Technology*. 30: 9. 947-959.
29. ASTM D1084-16. 2021. Standard test methods for viscosity of adhesives. ASTM International, West Conshohocken, PA.
30. GB/T 14074. 2006. Testing methods for wood adhesives and their resins. Standardization Administration of the People's Republic of China, Beijing, China.
31. Li, J., Li, C., Wang, W., Zhang, W., and Li, J. 2016. Reactivity of larch and valonia tannins in synthesis of tannin-formaldehyde resins. *J. Bioresources*. 11: 1. 2256-2268.
32. Link, M., Kolbitsch, C., Tondi, G., Ebner, M., Wieland, S., and Petutschnigg, A. 2011. Formaldehyde-free tannin based foams and their use as lightweight panels. *J. BioResources*, 6: 4. 4218-4228.
33. Pizzi, A. 1981. A universal formulation for tannin adhesives for exterior particleboard. *J. Macromolecular Science- Chemistry*. 16: 7. 1243-1250.
34. Garro, J.M., Fechtal, M., and Riedl, B. 1996. Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde. *J. Thermochemica acta*. 274: 13. 149-163.
35. Coates, J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *J. John Wiley & Sons Ltd*. 24: 10815-10837.
36. Cesprini, E., Šket, P., Causin, V., Zanetti, M., and Tondi, G. 2021. Development of Quebracho (*Schinopsis balansae*) Tannin-Based Thermoset Resins. *J. Polymers*. 13: 24. 4412-4426.
37. Poljanšek, I., and Krajnc, M. 2005. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. *J. Acta Chimica Slovenica*. 52: 238-244.
38. Zhang, W., Yang, X., Li, C., Liang, M., Luand, C., and Deng, Y. 2011. Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol eco composites with enhanced physicochemical properties. *J. Carbohydrate Polymers*. 83: 1. 257-263.
39. Yoshio, M., Wang, H., Lee, Y.S., and Fukuda, K. 2003. Naphthalene sulfonate formaldehyde (NSF)-resin derived carbon beads as an anode material for Li-ion batteries. *J. Electrochimica acta*, 48: 7. 791-797.
40. Chen, X., Xi, X., Pizzi, A., Fredon, E., Zhou, X., Li, J., and Du, G. 2020. Preparation and characterization of condensed tannin non-isocyanate polyurethane (NIPU) rigid foams by ambient temperature blowing. *J. Polymers*. 12: 4. 745-750.