

اثر اصلاح ترکیبی گلوتارآلدئید/پارافین بر ویژگی‌های زیستی و مکانیکی چوب صنوبر (*Populus deltoides*)

ندا اسماعیلی^۱، مریم قربانی^{۲*} و پوریا بی‌پروا^۳

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

۲- نویسنده مسئول، 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 علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۴

چکیده

در این تحقیق ویژگی‌های مکانیکی و زیستی چوب صنوبر اصلاح‌شده با گلوتارآلدئید و پارافین بررسی شد. اصلاح با گلوتارآلدئید در ۳ سطح غلظت ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد همراه با کاتالیزور کلریدمنیزیم و متعاقباً در سطوح اصلاح ترکیبی، اشباع با پارافین به روش خلأ-فشار انجام شد. افزایش سطح غلظت گلوتارآلدئید، به افزایش وزن و حجم‌شدگی دیواره سلولی چوب منتهی شد که متعاقب آن میزان نفوذ پارافین به ساختار متخلخل چوب کاهش یافت. مقاومت زیستی در معرض قارچ پوسیدگی سفید و خواص مکانیکی به‌ترتیب طبق استانداردهای EN 113 (1996) و ASTM D143 (1994) اندازه‌گیری شد. تصاویر ریزنگار الکترونی گسیل‌میدانی گویای حجم‌شدگی دیواره‌ها و حضور پارافین در حفره‌ها بود. در بررسی پایداری حرارتی، با افزایش شدت اصلاح، میزان افت جرم روند کاهشی داشت که این امر به دلیل ایجاد اتصالات عرضی بین گلوتارآلدئید و پلیمرهای دیواره‌ای است. ورود پارافین در سطوح اصلاح ترکیبی حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد گلوتارآلدئید، بهبود معنی‌دار مدول الاستیسیته را به همراه داشت. گلوتارآلدئید به کاهش مقاومت خمشی انجامید که حضور پارافین آن را در سطوح اصلاح‌شده بهبود بخشید. حضور گلوتارآلدئید به بهبود فشار موازی الیاف و سختی منتهی شد که در اصلاح ترکیبی این اثر محسوس‌تر بود. اصلاح گلوتارآلدئید موجب بهبود مقاومت در معرض قارچ پوسیدگی سفید گردید که این نیز در حضور پارافین افزایش معنی‌داری نشان داد. بهبود مقاومت چوب اصلاح شیمیایی شده در برابر قارچ پوسیدگی سفید را می‌توان به کاهش رطوبت چوب، حجیم‌شدن دیواره سلولی و مسدود شدن منافذ ریز دیواره نسبت داد.

واژه‌های کلیدی: گلوتارآلدئید، پارافین، خواص مکانیکی، پوسیدگی سفید.

مقدمه

مخرب غیرزنده و زنده بهبود بخشد (Xie et al., 2013). گلوتارآلدئید به‌عنوان اصلاح‌کننده شیمیایی، یک آلدئید است که در حضور کاتالیزور از طریق ایجاد پیوند با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی، قادر به برقراری اتصال عرضی با پلیمرهای دیواره سلولی چوب می‌باشد (Yusuf, 1996).

اصلاح شیمیایی چوب به‌وسیله جایگزین کردن یک ماده شیمیایی در دیواره سلولی یا ایجاد اتصالات عرضی با پلیمرهای دیواره سلولی، می‌تواند با تغییر ساختار دیواره سلولی، ثبات ابعاد و مقاومت چوب را در برابر عوامل

داد که مقاومت‌های مکانیکی چوب اصلاح شده با افزایش جذب پارافین بهبود یافت. این پژوهش با هدف بررسی اثر اصلاح ترکیبی گلوتارآلدئید /پارافین بر مقاومت‌زیستی و مکانیکی گونه صنوبر انجام شد. از آنجایی که تیمار با پارافین موجب بهبود مقاومت‌های مکانیکی، مخصوصاً مقاومت‌های خمشی می‌شود (Scholz *et al.*, 2012)، احتمالاً تیمار ترکیبی پارافین / گلوتارآلدئید می‌تواند بدون کاهش مقاومت‌های مکانیکی، بهبود مقاومت زیستی را نیز به‌همراه داشته‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی محلول گلوتارآلدئید

گلوتارآلدئید با غلظت ۵۰ درصد از شرکت دایجونگ کره تهیه گردید. به‌منظور رقیق کردن و حفظ pH گلوتارآلدئید در محدوده ۴/۵، از بافر استات سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. برای تهیه بافر، استات سدیم با جرم مولی ۱۳۶ g/mol به میزان ۱۳/۶g در یک لیتر آب مقطر حل گردید و با اسید استیک به pH مورد نظر رسانده‌شد. در این پژوهش، گلوتارآلدئید در ۳ سطح ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد همراه با کاتالیزور کلرید منیزیم تولید شرکت کیمیا مواد، به مقدار ۱۲/۵ درصد بر مبنای وزن گلوتارآلدئید استفاده گردید.

تهیه نمونه‌های آزمونی

نمونه‌های آزمونی از چوب گونه صنوبر (Populus deltoides) تهیه شد که راست‌تار و فاقد هرگونه معایب رشد بودند. الوارها پس از اندازه‌بری، برای تعیین خواص مکانیکی و زیستی براساس استاندارد مربوطه به ابعاد مورد نظر تبدیل شدند. نمونه‌های آزمون به سه سطح غلظت گلوتارآلدئید ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد در زیرگروه‌های با و بدون پارافین گروه-بندی گردیدند. حروف G و P به‌ترتیب معرف تیمارهای حاوی گلوتارآلدئید و پارافین و غلظت‌ها نیز با اعداد مربوط به هر تیمار نشان‌داده‌شد. به‌منظور حذف اثر بافر استات و بررسی عملکرد گلوتارآلدئید، نمونه‌های شاهد در محیط بافری قرار داده‌شدند.

(Yasuda & Minato, 1994). اصلاح با گلوتارآلدئید سبب بهبود ثبات ابعاد و کاهش جذب رطوبت می‌گردد (Xiao *et al.*, 1996; Yasuda Yusuf, 1996; Xiao *et al.*, 2010a; *al.*, 2012 (& Minato, 1994).

Xiao و همکاران (۲۰۱۲)، دوام چوب کاج اسکاتلندی و راش اروپایی اصلاح‌شده با گلوتارآلدئید را در معرض باختگی آبی و پوسیدگی سفید و قهوه‌ای بررسی کردند. در افزایش وزن بالاتر از ۷ درصد، رشد باختگی آبی در هر دو چوب راش و کاج مهار شد و حدآستانه جلوگیری از پوسیدگی نمونه‌های راش و کاج در معرض قارچ پوسیدگی قهوه‌ای معادن تنها ۳ درصد بود. خواص خمشی در اثر اصلاح با گلوتارآلدئید تغییر محسوسی نشان نداد و در برخی موارد، در نتیجه هیدرولیز پلیمرهای دیواره سلولی چوب، کاهش یافت (Yasuda *et al.*, 1994; Yasuda & Minato, 1994; Xiao *et al.*, 2010a; Xie *et al.*, 2011). با توجه به مطالعات انجام شده در مورد گلوتارآلدئید و نقش آن در کاهش جذب آب و بهبود مقاومت‌های زیستی، کاهش مقاومت‌های مکانیکی چوب اصلاح شده با گلوتارآلدئید شرایط استفاده از آن را محدود می‌کند.

تیمار با پارافین به گروه اصلاح شیمیایی تعلق ندارد، زیرا هیچ‌گونه واکنش شیمیایی در تیمار رخ نمی‌دهد. اما می‌تواند در اثر اختلاط فیزیکی مولکول‌های غیرواکنشی با ساختار چوب، بر خواص مکانیکی چوب تأثیر بگذارد. پارافین به‌عنوان ماده دفع‌کننده آب، با کاهش جذب آب، به بهبود ثبات ابعاد چوب منتهی می‌شود (Scholz *et al.*, 2010) و اخیراً با سازوکار اشباع با هدف بهبود مقاومت چوب در برابر عوامل مخرب زیستی استفاده شده‌است (Esteves *et al.*, 2014). استفاده از پارافین در تیمار چوب، خواص مکانیکی را نیز بهبود می‌بخشد (Mundigler & Rettenbacher, 2005). نتایج Scholz و همکاران (۲۰۱۲) شامل پیش‌اصلاح (تیمار حرارتی، استیلاسیون، تیمار DMDHEU^۱) و به دنبال آن آغشته‌سازی با پارافین نشان

1-Dimethylol dihydroxyethylene urea

اصلاح با گلو تار آلدهید

نمونه‌ها با محلول گلو تار آلدهید به غلظت ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد به روش خلأ-فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. در این روش، پس از اعمال خلأیی به اندازه ۰/۷- بار و به مدت ۳۰ دقیقه، محلول گلو تار آلدهید وارد سیلندر گردید و متعاقباً فشاری برابر ۸ بار برای ۲ ساعت اعمال شد. سپس، نمونه‌ها از سیلندر خارج و برای گرمادهی اولیه به صورت پیچیده در فویل آلومینیومی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶ ساعت در آن قرار گرفتند. به منظور انجام واکنش اصلاح، نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شدند. متعاقباً برای خروج مواد واکنش نیافته، نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در آب غوطه‌ور گردیدند و پس از خشک شدن، برای تعیین جذب و افزایش وزن ناشی از اصلاح با گلو تار آلدهید توزین شدند. دانسیته بر اساس استاندارد (2014) ASTM D2395، ماندگاری گلو تار آلدهید، افزایش وزن، جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل و همچنین ضریب حجم‌کنندگی به ترتیب با استفاده از روابط ۱ تا ۵ محاسبه شد:

$$\text{Retention} = \frac{n_2 - m_1}{v_1} \quad \text{رابطه (۱)}$$

Retention: ماندگاری (kg/m^3)، m_2 : وزن خشک نمونه

پس از اشباع (kg)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع

(kg)، v_1 : حجم نمونه قبل از اشباع (m^3)

$$\text{WPG} = \left(\frac{n_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

WPG: افزایش وزن (%)، m_2 : وزن خشک نمونه پس از

اشباع (g)، m_1 : وزن خشک نمونه قبل از اشباع (g)

رابطه (۳)

OH groups substituted =

$$\left[\left(\frac{w_m - w_u}{w_u} \right) / (mw) \right] \times 100$$

OH groups substituted: جایگزینی گروه‌های

هیدروکسیل (mol/g)، w_m : وزن خشک نهایی (g)، w_u :

وزن خشک اولیه (g)، MW: جرم مولکولی گلو تار آلدهید

(g/mol)

$$\beta = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۴)}$$

β : ضریب حجم‌کنندگی (%)، a_1 : حجم نمونه پس از

اشباع (cm^3)، a_0 : حجم خشک نمونه (cm^3)

اشباع با پارافین

اشباع سطوح حاوی پارافین نیز در سیلندر آزمایشگاهی به روش خلأ-فشار انجام شد. در این روش نیز پس از اعمال خلأیی به اندازه ۰/۷- بار و به مدت ۳۰ دقیقه، پارافین وارد سیلندر گردید و متعاقباً فشاری برابر ۸ بار برای ۲ ساعت اعمال شد. برای افزایش نفوذ به ساختار چوب، پارافین به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از خارج‌سازی از سیلندر، نمونه‌ها درون آن در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت نگه‌داری شدند. برای تعیین مقدار جذب پارافین، توزین نمونه‌ها انجام شد.

ریخت‌شناسی ساختار چوب

ویژگی‌های مورفولوژی نمونه‌های تیمار شده و شاهد توسط دستگاه ریزنگار میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی گروه پژوهشی شیمیاری انجام شد. پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود، به خلأ مورد نظر می‌رسد. سپس پرتوی الکترونی تولید شده توسط لنزهای الکترومغناطیسی روی نمونه تابیده می‌شود تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات مورد نظر تبدیل می‌شوند.

آنالیز پایداری حرارتی

روش آنالیز توزین حرارتی (Thermogravimetric Analysis) یا TGA ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده در خلال گرمایش، تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش دهد، اطلاعات مفیدی را ارائه خواهد کرد. دستگاه توزین حرارتی دارای یک ترازوی الکترونیکی حساس است که تغییر وزن نمونه را بر اساس تغییر جریان الکتریکی، در یک سیم‌پیچ اندازه‌گیری می‌کند. نمونه، در داخل بوته‌ای از جنس پلاتین یا آلومینا، به صورت آویزان در داخل کوره قرار می‌گیرد. انتهای سیم آویز، به یک هسته مغناطیسی متصل است که به دلیل تغییر وزن، به داخل استوانه سیم‌پیچ، وارد و یا از آن خارج می‌شود. بر حسب حرکت این هسته، جریان الکتریکی متناسب با تغییر وزن نمونه، در سیم‌پیچ القا و پس از تقویت به قسمت ثبت‌کننده فرستاده خواهد شد. آنالیز حرارتی با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان، ساخت شرکت بهار مدل STA 503 در آزمایشگاه جامع علوم و تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

آزمون‌های مکانیکی طبق استاندارد ASTM D143 (1994) توسط دستگاه SANTAM-STM-20 انجام شد. براین اساس آزمون خمش روی نمونه‌هایی به ابعاد $25 \times 25 \times 410$ (شعاعی \times مماسی \times طولی) میلی‌متر و با سرعت بارگذاری $1/3$ میلی‌متر بر دقیقه، مقاومت به فشار موازی الیاف روی نمونه‌هایی به ابعاد $25 \times 25 \times 100$ (شعاعی \times مماسی \times طولی) میلی‌متر و سرعت بارگذاری $0/3$ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون سختی نیز روی نمونه‌هایی به ابعاد $50 \times 50 \times 150$ (شعاعی \times مماسی \times طولی) میلی‌متر و سرعت بارگذاری 6 میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. در این بررسی برای هر آزمون در سطوح مختلف تیمار، ۱۰ تکرار تهیه گردید.

آزمون مقاومت زیستی

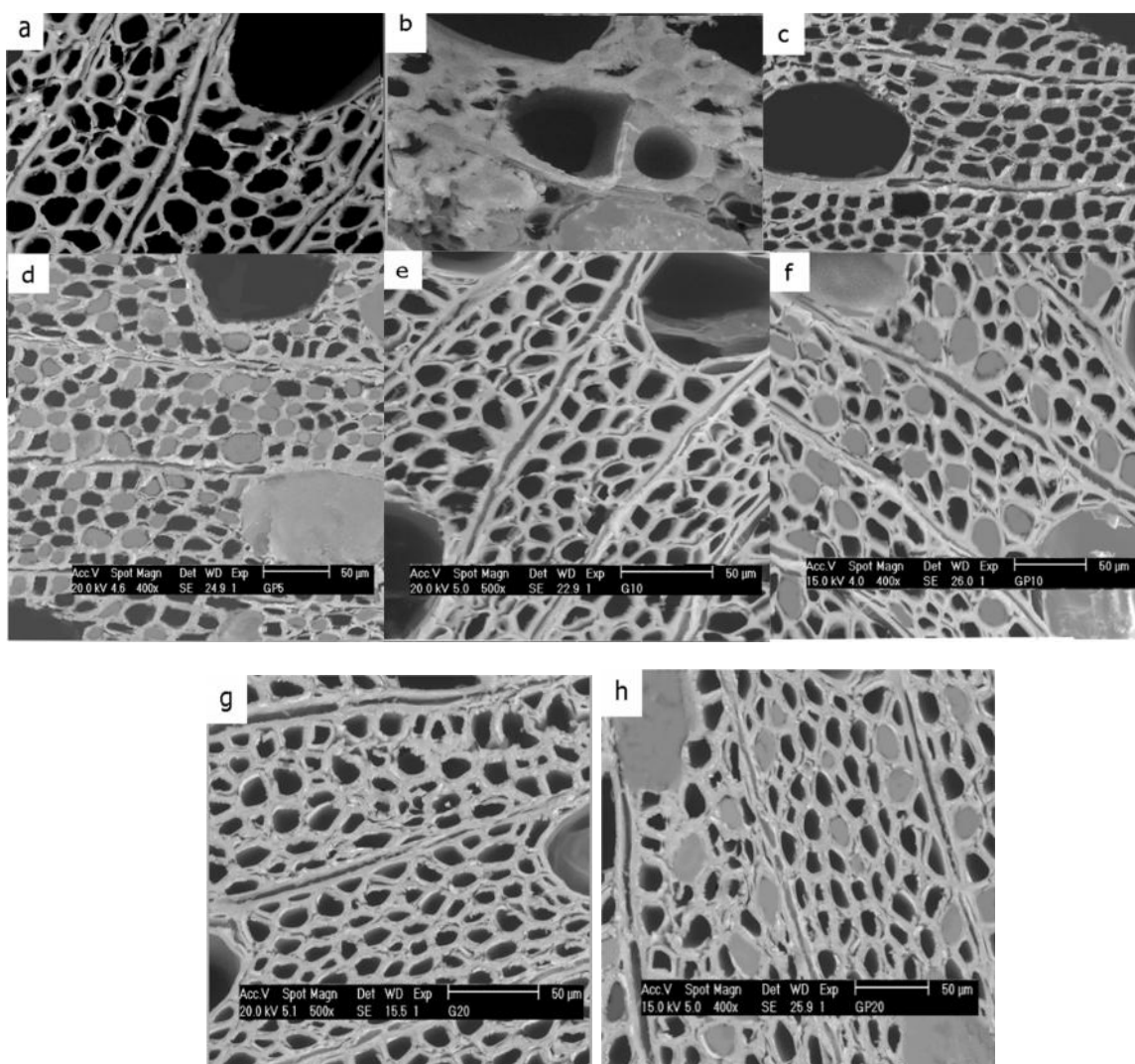
آزمون مقاومت زیستی در معرض قارچ یوسیدگی سفید رنگین کمان (*Trametes versicolor*) طبق استاندارد EN (1996) 113 انجام شد. برای این منظور نمونه‌هایی به ابعاد $25 \times 15 \times 50$ (شعاعی \times مماسی \times طولی) میلی‌متر، با ده تکرار برای هر سطح تیمار، تهیه شد. پس از آماده‌سازی و استریل محیط کشت مالت آگار، قارچ یوسیدگی سفید به محیط کشت انتقال داده شد. نمونه‌ها پس از استریل در اتوکلاو، به ظروف کوله منتقل گردیدند و درون انکوباتور با دمای 22 ± 1 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۵ درصد قرار داده شدند. پس از ۱۶ هفته، نمونه‌ها از ظروف کوله خارج و برای تعیین رطوبت، توزین شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای 103 درجه سانتی‌گراد خشک شدند و دوباره برای تعیین کاهش وزن ناشی از تخریب قارچی، توزین گردیدند.

نتایج

ریخت شناسی ساختار چوب تصاویر ریزنگار الکترونی گسیل‌میدانی نمونه‌های شاهد، اصلاح‌شده و اصلاح ترکیبی در شکل ۱ نشان داده شده‌است. شکل a حضور حفره‌ها و منافذ در ساختار چوب شاهد را نشان می‌دهد. فضای خالی چوب پس از اصلاح با گلو تار آلدئید کاهش یافت. ساختار سلولی چوب حاوی گلو تار آلدئید با چوب شاهد تفاوت آشکاری نداشت که نشان می‌دهد احتمالاً بخش اعظم مولکول‌های گلو تار آلدئید به دلیل واکنش با بسپارهای دیواره سلولی، موجب واکنشیدگی و حجیم‌شدگی آن شدند (c, e, g). بنابراین، مولکول‌های گلو تار آلدئید در فضای خالی باقی‌نماندند و درون حفره رؤیت نشدند. این امر منتهی به حفظ ساختار متخلخل در چوب اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید گردید. از مقایسه تصاویر، به نظر می‌رسد افزایش غلظت گلو تار آلدئید به حجیم‌شدگی بیشتر دیواره سلولی منتهی شد (c, g).

ترکیبی گلو تار آلدیئید و پارافین، افزایش حجمی شدگی و رسوب گلو تار آلدیئید موجب کاهش نفوذ پارافین در حفره های سلولی شد (d, f, h).

پارافین به عنوان ترکیب درشت مولکول و غیر قطبی بدون برقرار کردن پیوند شیمیایی با دیواره سلول، فقط به صورت فیزیکی حفره سلول را پر کرد (b). به طوری که با افزایش غلظت گلو تار آلدیئید از ۵ به ۲۰ درصد، در سطوح اصلاح



شکل ۱- ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی تیمارهای مختلف (a: شاهد؛ b: اشباع پارافین؛ c, e, g: اصلاح گلو تار آلدیئید به ترتیب در غلظت های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد؛ d, f, h: اصلاح گلو تار آلدیئید و پارافین به ترتیب در غلظت های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد)

در دامنه دمایی ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد می تواند مربوط به خروج آب موجود در نمونه ها باشد. کاهش جرم در دمای ۲۰۰-۳۶۰ درجه سانتی گراد مربوط به تجزیه

آنالیز پایداری حرارتی
جدول ۱ نتایج آنالیز حرارتی تیمارهای مختلف را نشان می دهد. در آزمون حرارتی چوب، افت جرم در تمام نمونه ها

درصد و در اصلاح ترکیبی با پارافین، در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب ۶۳، ۷۱ و ۵۴ درصد اندازه‌گیری شد. در تیمار با پارافین، افت جرم ۷۸ درصد مشاهده شد.

خواص فیزیکی

نتایج اثر غلظت‌های مختلف اصلاح با گلو تار آل‌دیید و اصلاح ترکیبی گلو تار آل‌دیید/پارافین بر خواص فیزیکی در جدول ۲ مشاهده می‌گردد.

همی سلولز، کاهش جرم مربوط به تجزیه لیگنین در دمای حدود ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد و کاهش جرم در دمای ۳۶۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه سلولز می‌باشد (Bodirlau *et al.*, 2008).

در بررسی پایداری حرارتی، میزان افت جرم نمونه شاهد ۶۸ درصد بود. به طوری که با افزایش غلظت گلو تار آل‌دیید میزان افت جرم کاهش و متناسب با افزایش جذب پارافین، افت جرم افزایش یافت، به طوری که کاهش جرم در اصلاح با گلو تار آل‌دیید ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب ۵۹، ۵۵ و ۵۱

جدول ۱- آنالیز پایداری حرارتی تیمارهای مختلف اصلاح با گلو تار آل‌دیید/پارافین

Treatment	T _i (°C)	T _{max} (°C)	W _{Tmax} (%)	T _f (°C)	W _{Tf} (%)
Control	۲۵۱	۳۵۳	۳۴	۳۶۱	۶۸
G5	۲۵۵	۳۷۱	۳۵/۶	۳۷۰	۵۹
Gp5	۲۶۱	۳۷۳	۴۴	۳۸۸	۷۱
G10	۲۶۴	۳۷۹	۳۹/۶	۳۷۵	۵۵
GP10	۲۶۹	۳۸۴	۴۲/۳	۳۹۰	۶۳
G20	۲۵۷	۳۷۱	۴۳/۳	۳۶۸	۵۱
GP20	۲۶۴	۳۷۷	۴۵/۸	۳۸۱	۵۴
p	۲۶۵	۳۷۶	۴۸/۲	۳۹۵	۷۸

T_i = دمای شروع تخریب، T_{max} = دمایی که حداکثر تخریب اتفاق می‌افتد، W_{Tmax} = کاهش وزن متناظر با حداکثر دمای تخریب،

T_f = دمای تخریب نهایی، W_{Tf} = کاهش وزن متناظر با دمای تخریب نهایی

۹/۲۷ درصد و جانشینی گروه‌های هیدروکسیل ۰/۶۶، ۱/۷۲ و ۲/۳۳ مول بر گرم بدست آمد.

خواص مکانیکی

مقاومت خمشی

با افزایش غلظت گلو تار آل‌دیید، مقاومت خمشی کاهش یافت، به طوری که افزایش غلظت به ۲۰ درصد، افت ۱۶ درصد را به همراه داشت (شکل ۲). سطوح تیمار شده با پارافین و گلو تار آل‌دیید ۵ درصد/پارافین به ترتیب با میانگین ۱۲۸ و ۱۳۵/۲ مگاپاسکال نسبت به سایر تیمارها، بیشترین مقاومت خمشی را ارائه دادند. مقاومت خمشی تیمارهای

افزایش غلظت گلو تار آل‌دیید به افزایش وزن ناشی از حضور ماده در ساختار و افزایش دانسیته منتهی شد. در اصلاح‌های ترکیبی، با افزایش غلظت گلو تار آل‌دیید، نفوذ پارافین به ساختار چوب کاهش یافت، به طوری که در مقایسه با نمونه‌های عاری از گلو تار آل‌دیید، پارافین کمتری وارد حفره‌ها و منافذ ساختار چوب نمونه‌های اصلاح شده با گلو تار آل‌دیید گردید.

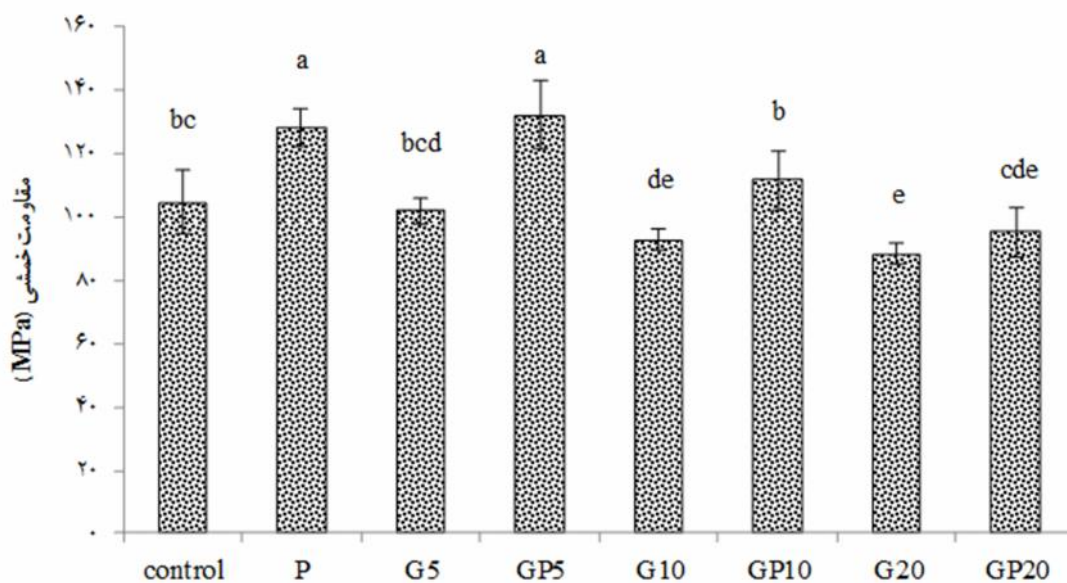
گلو تار آل‌دیید با ورود به دیواره‌های سلولی و برقراری پیوند با گروه‌های هیدروکسیل چوب، ساختار چوب را حجیم کرد. در تیمارهای حاوی ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد گلو تار آل‌دیید، به ترتیب حجیم‌شدگی ۲/۷۳، ۶/۳۴ و

حاوی گلو تار آلدیئید در غلظت های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد، به- ترتیب ۲/۸۴، ۱۱/۴۶ و ۱۵/۷۵ درصد نسبت به شاهد بافری کاهش یافت. البته حضور پارافین به افزایش مقاومت خمشی انجامید. به طوری که در سطح ۱۰ و ۲۰ درصد گلو تار آلدیئید به ترتیب نسبت به سطوح فاقد پارافین ۲۰/۲۸ و ۷/۹۳ درصد افزایش نشان داد.

جدول ۲- اثر اصلاح گلو تار آلدیئید/پارافین بر خواص فیزیکی چوب صنوبر

شاهد	P	GP20	G20	GP10	G10	GP5	G5	صفات اصلاح
-	-	۹۳/۳۴ a	۹۴/۵۳ a	۴۱/۳۳ b	۴۱/۱۶ b	۲۲/۷۱ c	۲۲/۳۹ c	ماندگاری بر اثر تیمار با گلو تار آلدیئید (Kg/m ³)
-	-	(۲/۷۳۷)	(۴/۴۷۲)	(۲/۰۴)	(۲/۸۱۲)	(۱/۲۰۵)	(۱/۵۸۴)	
-	۳۱۴/۱۵ a	۲۰۲/۶۸ d	-	۲۳۹/۹۶ c	-	۳۰۱/۵۶ b	-	ماندگاری بر اثر تیمار با پارافین (Kg/m ³)
-	(۹/۵۳۶)	(۹/۴۴۲)	-	(۸/۲۳۸)	-	(۷/۵۲۹)	-	
-	-	۲۲/۴۲ a	۲۲/۴۲ a	۱۶/۷۷ b	۱۶/۷۷ b	۵/۳۹ c	۵/۳۹ c	افزایش وزن بر اثر تیمار با گلو تار آلدیئید (%)
-	-	(۰/۴۳)	(۰/۷۱)	(۰/۲۴)	(۰/۲۸)	(۰/۲۴)	(۰/۳۳)	
-	۶۶/۵۵ a	۳۸/۲۰ d	-	۴۵/۶۸ c	-	۶۲/۵۴ b	-	افزایش وزن بر اثر تیمار با پارافین (%)
-	(۱/۹۰)	(۰/۸۲)	-	(۱/۱۰)	-	(۱/۰۴)	-	
۰/۴۶ f	۰/۸۱ a	۰/۷۴ c	۰/۵۷ d	۰/۷۷ b	۰/۵۳ e	۰/۷۸ b	۰/۵۲ e	دانسیته (g/cm ³)
(۰/۰۱)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۰/۰۲)	(۰/۰۱)	(۰/۰۱)	
-	-	-	۹/۲۷ a	-	۶/۳۴ b	-	۲/۷۲ c	ضریب حجم کنندگی (%)
-	-	-	(۰/۶۷)	-	(۰/۵۹)	-	(۰/۶۰)	
-	-	-	۲/۳۳ a	-	۱/۷۲ b	-	۰/۶۵ c	جانشینی گروه های هیدروکسیل (mol/g)
-	-	-	(۰/۰۹)	-	(۰/۰۳)	-	(۰/۰۴)	

اعداد داخل پرانتز معرف انحراف معیار و حروف انگلیسی معرف گروه بندی دانکن است.

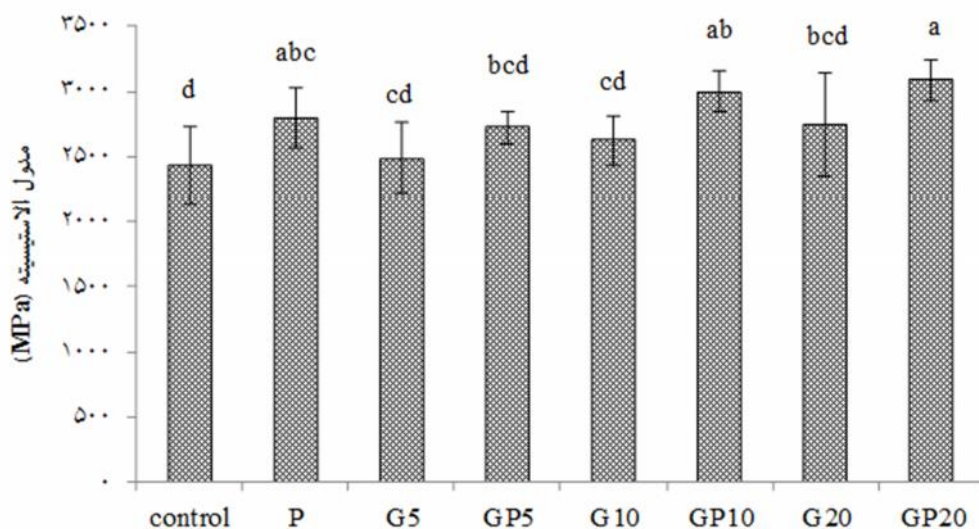


شکل ۲- اثر اصلاح با پارافین و غلظت های مختلف گلو تار آلدیئید بر مقاومت خمشی

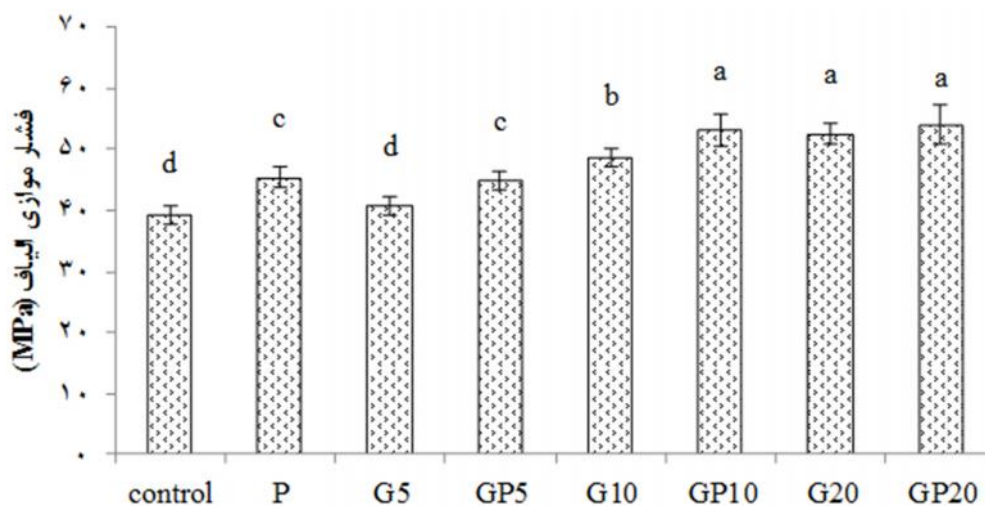
مدول الاستیسیته

مدول الاستیسیته نشان دهنده مقاومت چندسازه در مقابل تغییر شکل در محدوده الاستیک می باشد. البته بین مدول-الاستیسیته شاهد و اصلاح با گلو تار آلدئید در غلظت های مختلف، اختلاف آماری معنی داری مشاهده نشد (شکل ۳). تزریق پارافین به بهبود مدول الاستیسیته در تیمارهای شاهد و

اصلاح با گلو تار آلدئید منتهی شد. بیشترین میزان مدول-الاستیسیته در اصلاح ترکیبی گلو تار آلدئید ۲۰ درصد/پارافین به مقدار ۳۰۸۷ مگاپاسکال بود که ۱۲ درصد نسبت به اصلاح با گلو تار آلدئید ۲۰ درصد افزایش یافت. به طوری که بین سطوح اصلاح منفرد و ترکیبی در غلظت های ۱۰ و ۲۰ درصد گلو تار آلدئید، اختلاف معنی داری مشاهده شد.



شکل ۳- اثر اصلاح با پارافین و گلو تار آلدئید بر مدول الاستیسیته



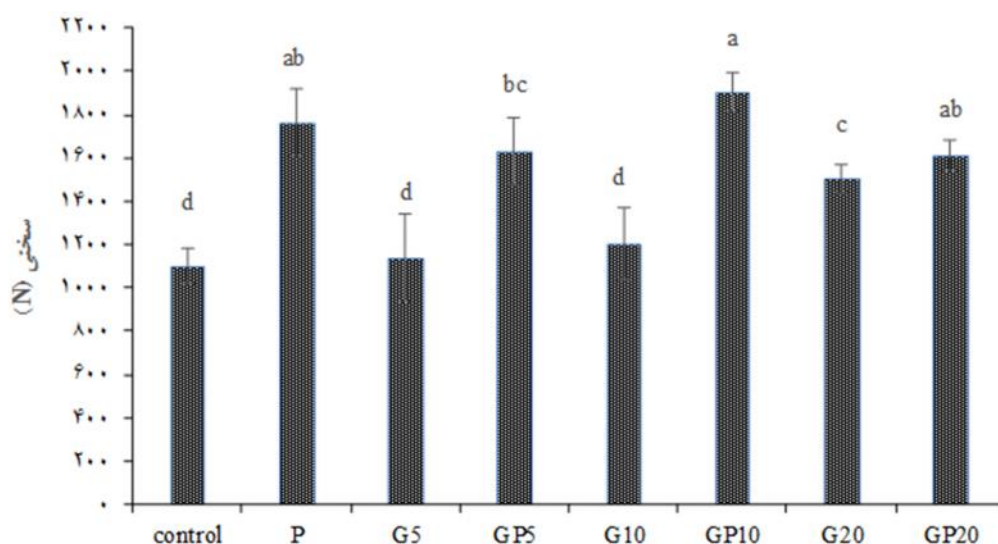
شکل ۴- اثر اصلاح با پارافین و غلظت های مختلف گلو تار آلدئید بر فشار موازی الیاف

فشار موازی الیاف

اصلاح با گلوتارآلدئید در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد به ۳/۸۷، ۲۳/۸۳ و ۳۴/۰۷ درصد بهبود در فشار موازی الیاف نسبت به سطح شاهد انجامید. میانگین فشار موازی الیاف در سطوح اصلاح ترکیبی گلوتارآلدئید ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد همراه با پارافین به ترتیب ۱۰/۲۹، ۹/۳۷ و ۲/۷۰ درصد نسبت به تیمارهای فاقد پارافین در همان غلظت گلوتارآلدئید بهبود یافتند. البته بین سطح اصلاح ترکیبی در کلیه غلظت‌های گلوتارآلدئید اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد (شکل ۴).

سختی

بین تیمارهای مختلف اصلاح با گلوتارآلدئید و ترکیبی با پارافین در سطح اطمینان ۹۹ درصد اختلاف معنی‌دار وجود داشت. سختی نمونه‌های اصلاح شده با گلوتارآلدئید ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد در مقایسه با شاهد به ترتیب ۳/۴۷، ۹/۳۴ و ۳۶/۶ درصد بهبود داشتند. تیمارهای اصلاح ترکیبی گلوتارآلدئید/پارافین نیز در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد نسبت به شاهد به ترتیب ۴۸/۱، ۷۲/۶۲ و ۴۶/۲۷ درصد سختی را افزایش دادند (شکل ۵).

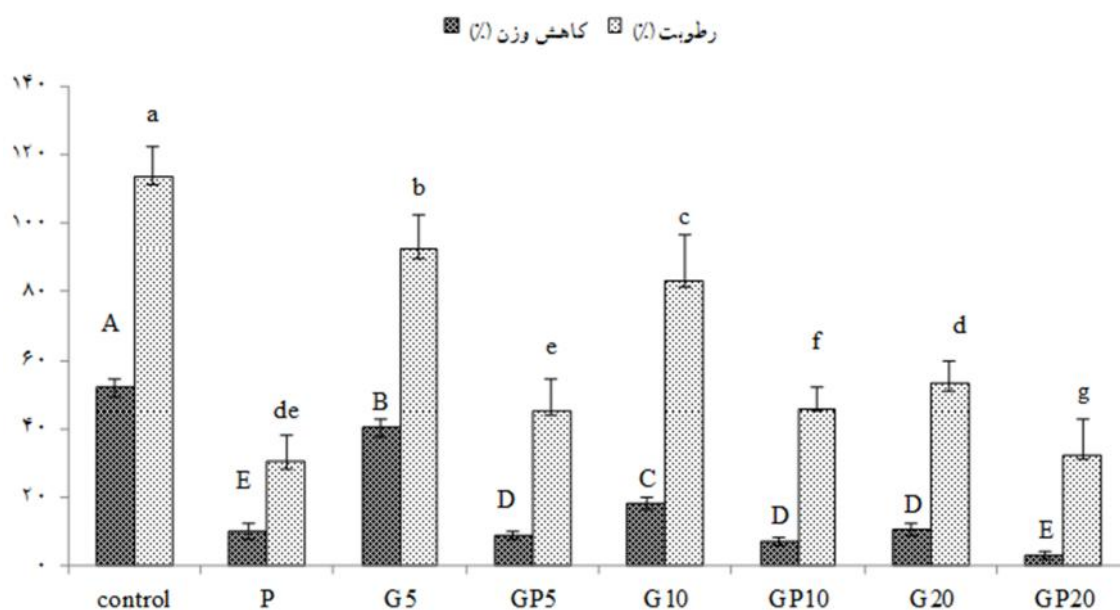


شکل ۵- اثر اصلاح با پارافین و غلظت‌های مختلف گلوتارآلدئید بر سختی

مقاومت در برابر پوسیدگی

۲۲/۷۵، ۶۵/۱۹ و ۷۹/۵۴ درصد نسبت به شاهد بهبود داشت. کاهش وزن تیمارهای ترکیبی با پارافین در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد گلوتارآلدئید، ۸/۷۴، ۶/۹۸ و ۳/۰۸ درصد بود. کاهش وزن تیمار با پارافین ۹/۹۷ درصد گزارش شد که نسبت به شاهد بهبود معنی‌دار مقاومت در برابر پوسیدگی ایجاد کرد.

مقاومت به پوسیدگی سطوح مختلف اصلاح با گلوتارآلدئید و اصلاح ترکیبی در شکل ۶ نشان داده شده است. تیمار شاهد بیشترین کاهش وزن را در معرض قارچ رنگین‌کمان نشان داد. کاهش وزن در نمونه‌های اصلاح شده با گلوتارآلدئید در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب



شکل ۶- مقاومت به پوسیدگی سطوح اصلاح با گلو تار آلدهید و پارافین

بحث

شود. آلدهید می‌تواند طی واکنش با یک گروه هیدروکسیل، همی‌استال تشکیل دهد، یا با ۲ گروه هیدروکسیل پیوند برقرار و استال تولید کند (Xiao *et al.*, 2010a, b). پایداری پیوند استال به هیدرولیز بیش از همی‌استال می‌باشد که تشکیل استال و تکمیل واکنش، به جانشینی گروه هیدروکسیل می‌انجامد. همچنین، اتصالات عرضی می‌تواند در واکنش آلدهید با دو گروه هیدروکسیل از یک پلیمر دیواره سلولی، و یا با دو گروه هیدروکسیل از دو پلیمر دیواره تشکیل شود (Yasuda & Xiao *et al.*, 2012; Minato, 1994). ترکیب گلو تار آلدهید و پارافین به علت حضور پارافین با هدایت حرارتی بالاتر از هوا در تخلخل چوب، موجب کاهش تمرکز حرارتی سطوح حاوی پارافین و افزایش پایداری حرارتی گردید (Ukrainczyk *et al.*, 2010). افت وزن در مقادیر بیشتر حضور پارافین تشدید شد که احتمالاً به دلیل تبخیر ترکیبات تشکیل دهنده پارافین می‌باشد.

البته اصلاح شیمیایی در بارگذاری کم مواد اصلاح کننده، ویژگی‌های چوب را فقط اندکی تغییر خواهد داد، در حالی که افزایش بارگذاری ناشی از اصلاح، اثر محسوس تری خواهد

ساختار سلولی چوب حاوی گلو تار آلدهید با چوب شاهد تفاوت آشکاری نداشت که نشان می‌دهد احتمالاً بخش اعظم مولکول‌های گلو تار آلدهید به دلیل واکنش با بسپارهای دیواره سلولی، موجب واکنش‌دهی و حجیم‌شدگی آن شدند که به کاهش فضاهای خالی چوب منتهی شد. بنابراین، مولکول‌های گلو تار آلدهید در فضای خالی باقی‌نماندند و درون حفره رؤیت نشدند. این امر منتهی به حفظ ساختار متخلخل در چوب اصلاح شده با گلو تار آلدهید گردید. البته میزان پارافین مشاهده شده در سطح حاوی غلظت‌های بالای گلو تار آلدهید، کاهش یافت.

در میان اجزای چوب، همی سلولز به علت داشتن گروه‌های استیل مقاومت پایینی در برابر حرارت داشت (Bourgeois *et al.*, 1989). بر اساس نتایج، در اصلاح با گلو تار آلدهید تنها یک کاهش جرم بین دمای ۲۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید که احتمالاً به ثبات گرمایی بالاتر همی سلولز بعد از اصلاح مربوط است. به طوری که با افزایش غلظت گلو تار آلدهید به ۲۰ درصد، پایداری حرارتی کاهش یافت که می‌تواند به حضور همی‌استال‌ها نسبت داده-

در تیمار با پارافین هیچ‌گونه واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد، اما به نظر می‌رسد در اثر اختلاط فیزیکی مولکول‌های غیرواکنشی با ساختار چوب بر خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد. همچنین احتمالاً حضور پارافین با ایجاد ساختار پیوسته‌تر، به توزیع یکنواخت‌تر نیرو و بهبود مقاومت‌های مکانیکی انجامید.

سختی نمونه‌های اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید، در نتیجه افزایش غلظت گلو تار آلدئید افزایش یافت. سطح اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید ۲۰ درصد، در حدود ۳۶ درصد سختی را نسبت به شاهد بهبود بخشید که در نتیجه ورود پارافین، این نسبت ۴۶ درصد افزایش یافت. البته برقراری اتصال عرضی میکروفیبریل‌ها با گلو تار آلدئید افزایش سختی دیواره سلولی را به همراه دارد (Xiao et al., 2010a). حضور پارافین در نمونه‌های اصلاح‌شده، به بهبود محسوس‌تر سختی نمونه‌ها منتهی گردید. علاوه بر سخت و کشیده شدن دیواره سلولی در اثر اصلاح، با توجه به اینکه مقاومت و سختی محصول نهایی ترکیبی از ویژگی‌های هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده آن است، از این‌رو سختی و مقاومت فشاری موازی الیاف محصول نهایی افزایش یافت (Buchelt et al., 2012).

در نتیجه اصلاح چوب صنوبر با گلو تار آلدئید، مقاومت فشاری موازی الیاف افزایش یافت. به طوری که با افزایش غلظت گلو تار آلدئید، بهبود مقاومت فشاری موازی الیاف محسوس‌تر بود (Xiao et al., 2010b). افزایش مقاومت فشاری موازی الیاف در نمونه‌های اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید را می‌توان به کاهش جذب و دفع رطوبت توسط دیواره سلول‌ها که موجب کاهش رطوبت تعادل می‌شود، نسبت داد؛ زیرا مقاومت فشاری تاحدی تحت تأثیر میزان رطوبت تعادل آزمون‌ها قرار دارد (Neyestani, 1987; Schneider et al., 1990). همچنین این افزایش را می‌توان به رسوب گلو تار آلدئید در دیواره سلولی نیز نسبت داد که به افزایش دانسیته منتهی شده است (Xiao et al., 2010a). حضور پارافین در سطوح اصلاح‌شده نیز مقاومت فشاری موازی الیاف را افزایش بخشید (Xiao et al., 2012). میکروفیبریل‌های چوب شاهد به دلیل داشتن

داشت (Abdolzadeh et al., 2014). دلایل کاهش مقاومت خمشی و افزایش شکنندگی چوب فراوری شده با گلو تار آلدئید به دلیل هیدرولیز پلی‌ساکاریدهای دیواره سلول چوب با عامل اصلاح‌کننده می‌باشد (Mai et al., 2007). البته اصلاح در حضور کاتالیزور کلرید منیزیم در محلول آبی خنثی، اثر کمی بر مقاومت چوب داشت، اما در شرایط اسیدی کاهش شدید مقاومت‌ها گزارش شد (Xie et al., 2007). مقاومت خمشی تحت تأثیر مقاومت الیاف، چسبندگی بین الیاف و مقاومت فشاری چوب است (Winandy & Rowell, 1984). اصلاح با گلو تار آلدئید به دلیل افت مقاومت تک‌تک الیاف و کاهش چسبندگی بین الیاف، به کاهش مقاومت خمشی انجامید (Xiao et al., 2010a).

ورود پارافین به بهبود مقاومت خمشی منتهی شد. به نحوی که متناسب با افزایش میزان پارافین در چوب، بهبود مقاومت خمشی محسوس‌تر بود. در نمونه‌های اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید ۵ درصد، پس از ورود پارافین با افزایش وزن ۶۲ درصد، مقاومت خمشی ۲۹/۸ درصد نسبت به سطح اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید ۵ درصد، بهبود یافت. در نمونه‌های اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید ۲۰ درصد، به علت حجیم شدن دیواره، نفوذ پارافین کاهش و افزایش وزن ناشی از حضور پارافین ۳۸ درصد بود که این مقدار، مقاومت خمشی را تنها ۸ درصد نسبت به سطح اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید ۲۰ درصد، بهبود بخشید. نتایج Esteves و همکاران (۲۰۱۴) نیز مؤید این مطلب می‌باشد.

با افزایش غلظت گلو تار آلدئید مدول الاستیسیته بهبود یافت که علت آن را می‌توان به افزایش وزن ناشی از رسوب و اتصال عرضی پلیمرهای دیواره سلولی چوب با عوامل واکنش‌پذیر دو عامله نسبت داد (Xiao et al., 2010b). افزایش وزن پارافین نیز به بهبود مدول الاستیسیته منتهی شد (Scholz et al., 2012). با افزایش وزن ۶۶ درصد در نمونه‌های تیمار شده با پارافین، مدول الاستیسیته ۱۵ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت و حضور پارافین در تیمارهای حاوی گلو تار آلدئید نیز مدول الاستیسیته را افزایش داد. البته

مسدود کردن منافذ دیواره سلولی، می‌تواند با کاهش آب در دسترس، مانع نفوذ آنزیم‌ها گردد (Papadopoulos & Hill, 2002).

تأثیر اصلاح با گلو تار آلدئید بر مقاومت در برابر پوسیدگی چوب به اتصالات عرضی پلیمرهای دیواره سلولی و کاهش واکنشیدگی نیز بستگی دارد (Vihavainen *et al.*, 1980). به طوری که کاهش رطوبت تعادل دیواره سلولی چوب رایج‌ترین دلیل برای افزایش مقاومت در برابر پوسیدگی قارچی است (Hill, 2008). به نحوی که کاهش رطوبت تعادل دیواره سلولی در اثر کاهش گروه‌های هیدروکسیل به عنوان مکان‌های جذب آب، حجیم‌شدگی دیواره و اتصالات عرضی ایجاد می‌شود.

از علل مقاومت در برابر پوسیدگی سطوح اصلاح ترکیبی به غیر قابل دسترس بودن سطوح داخلی می‌توان اشاره کرد. حفره‌ها و فضاهای خالی که در اثر اصلاح، همچنان قابل دسترس بودند، توسط پارافین پوشیده شده و راه ورود ریشه‌ها و آنزیم‌های تجزیه‌کننده دیواره مسدود گردید. همچنین کاهش رطوبت به علت حضور پارافین آب‌گریز نیز، شرایط رشد قارچ را نامطلوب‌تر کرده و بستر انتقال آنزیم قارچ مخرب چوب نیز محدودتر شد.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج این پژوهش، گلو تار آلدئید طی پیوند با گروه‌های هیدروکسیل و حجیم‌شدگی دیواره سلولی، موجب مسدود شدن مکان‌های جذب آب گردید. مقاومت‌های مکانیکی مانند مدول الاستیسیته، فشار موازی الیاف و سختی متعاقب افزایش غلظت گلو تار آلدئید افزایش یافتند اما گلو تار آلدئید موجب کاهش مقاومت خمشی شد. تزریق پارافین به نمونه‌های اصلاح شده کلیه خواص مکانیکی از- جمله مقاومت خمشی را بهبود بخشید. همچنین مطالعه انجام شده نشان داد که اصلاح با گلو تار آلدئید و اصلاح ترکیبی با پارافین، به بهبود مقاومت زیستی در مقابل قارچ عامل پوسیدگی سفید می‌انجامد.

دیواره نازک و خالی بودن حفره سلولی، در مقابل فشار موازی الیاف دچار کماتش می‌شود، اما حضور پارافین در حفره‌های سلولی و افزایش، باعث ضخامت دیواره متعاقب واکنش با گلو تار آلدئید و موجب ثبات و استحکام جانبی آن شد.

نتایج تحقیق، بهبود مقاومت چوب صنوبر اصلاح‌شده با گلو تار آلدئید را در معرض قارچ پوسیدگی سفید نشان داد. سازوکار بهبود مقاومت چوب اصلاح‌شیمیایی شده در برابر قارچ‌های پوسیدگی را می‌توان به جانشینی گروه‌های هیدروکسیل ساختار چوب، کاهش رطوبت چوب، حجیم‌شدن دیواره سلولی و مسدود شدن منافذ ریز دیواره نسبت داد (Flournoy *et al.*, 1991; Sailer & Van Etten, 2004; Rowell, 2005). در تحقیقات گذشته، وجود ریشه‌های فراوان در آوندها نشان داد که چوب اصلاح شده با گلو تار آلدئید سمی نیست (Blanchette, 1996).

قارچ‌های پوسیدگی بر اساس سیستم آنزیمی، چوب را 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 (Moheby, 2005). از سوی دیگر گروه‌های هیدروکسیل بسیاری دیواره سلولی در انتشار آنزیم‌های قارچ‌ها و ایجاد شرایط مساعد زیستی برای میکروارگانیسم‌ها نقش کلیدی دارند. به طوری که با کاهش رطوبت دیواره‌های سلولی، حداقل رطوبت مورد نیاز برای رشد قارچ تأمین نمی‌شود. مسدود کردن گروه‌های هیدروکسیل به عنوان مکان‌های واکنش یا محدود کردن حفره‌ها، نه تنها چوب را در مقابل جذب رطوبت مقاوم می‌کند بلکه دوام طبیعی آن را نیز بهبود می‌بخشد (Li *et al.*, 2013). گلو تار آلدئید با گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی چوب واکنش می‌دهد، در نتیجه تغییر ساختار دیواره سلولی، رطوبت تعادل نمونه‌ها کاهش می‌یابد (Xiao *et al.*, 2010b; Xiao *et al.*, 2010a). کاهش رطوبت تعادل و تغییر ساختار دیواره چوب، رشد قارچ را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Ghosh *et al.*, 2008). همچنین انتقال آنزیم به بستری از رطوبت نیاز دارد. از این رو

- International Biodeterioration & Biodegradation, 55(4): 247- 251.
- Mundigler, N. and Rettenbacher, M., 2005. Natwood technology a material thermal wood modification. In: Hill CAS, Militz H (eds) The Second European Conference on Wood Modification. Go'ttingen, Germany, 270–275.
 - Neyestani, F., 1987. Effect of several improvement approaches on the Iranian domestic wood species for utilization in loom industry. M.Sc. thesis, Department of Wood Science and Technology, Tehran University, 88p.
 - Papadopoulos, A.N. and Hill, C.A.S., 2002. The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. Holz Roh Werkst, 60: 329–332.
 - Rowell, R.M., 2005. Chemical modification of wood. In: Handbook of wood chemistry and wood composites. Rowell, R.M. (Ed) Taylor and Francis, Boca Raton, 381–420p.
 - Sailer, M. and Van Etten, B., 2004. Potential wood protection strategies using physiological requirements of wood degrading fungi. Heron, 49:327–337.
 - Schneider, M.H., Phillips, J.G., Tingley, D.A. and Brebner, K.I., 1990. Mechanical properties of polymer-impregnated sugar maple. Forest Product Journal, 40(1), 37–41.
 - Scholz, G. Krause, A. and Militz, H. (2012) Volltra'nkung modifizierten Holzes mit Wachs. European Journal Wood Product, 70:91–98pp.
 - Scholz, G., Krause, A., and Militz, H., 2010. Exploratory study on the impregnation of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) with different hot melting waxes. Wood Science and Technology, 44: 379–388.
 - Standard test method for small clear specimens of timber. Designation, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, ASTM- D143 Standard, 1994.
 - Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-Based Materials, ASTM D2395-14e1 Standard, 2014.
 - Ukrainczyk, N., Kurajica, S. and Šipuši, J., 2010. Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials. Chemical and biochemical engineering quarterly, 24 (2), 129–137.
 - Vihavainen, T., Piispanen, K. and Mansikkmäki, P., 1980. Treatment of wood with formaldehyde, Acid
- ### منابع مورد استفاده
- Abdolzadeh, H., Ebrahimi, G., Layeghi, M., Ghassemieh, M. and Mirshokrai, S.A., 2014. Mechanical properties of Beech -Furfuryl alcohol wood polymer. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 4(2): 131–140.
 - Blanchette, R.A., Krueger, E.W., Haight, J.E., Akhtar, M. and Akin, D.E., 1996. Cell wall alterations in loblolly pine wood decayed by the white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. Biotechnol, 53: 203–213.
 - Bodirlau, R., Teaca, C.A. and Spiridon, T., 2008. Chemical modification of Beech wood: Effect on thermal stability. Bioresources, 3(3): 789-800.
 - Bourgois, J., Bartholin, M.C. and Guyonnt, R., 1989. Thermal treatment of wood: Analysis of the obtained product. Wood Science and Technology, 23: 303-310.
 - Buchelt, B., Dietrich, T. and Wagenfu'hr, A., 2012. Macroscopic and microscopic monitoring of swelling of beech wood after impregnation with furfuryl alcohol. European Journal of Wood and Wood Product, 70 (6): 865-869.
 - Esteves, B., Nunes, L., Domingos, I. and Pereira, H., 2014. Improvement of termite resistance, dimensional stability and mechanical properties of pine wood by paraffin impregnation. European Journal of Wood and Wood Products, 72: 609–615.
 - Flournoy, D.S., Kirk, T.K. and Highley, T.L., 1991. Wood decay by brown-rot fungi: Changes in pore structure and cell wall volume. Holzforschung, 45: 383–388.
 - Ghosh, S.C., Militz, H. and Mai, C., 2008. The efficacy of commercial silicones against blue stain and mould fungi in wood. European Journal of Wood and Wood Products, 67: 159–167.
 - Hill, C.A.S., 2008. The reduction in the fibre saturation point of wood due to chemical modification using anhydride reagents: a reappraisal. Holzforschung, 62:423–428.
 - Li, Y., Dong, X., Lu, Z., Jia, W. and Liu, Y., 2013. Effect of Polymer In Situ Synthesized from Methyl Methacrylate and Styrene on the Morphology. Thermal Behavior, and Durability of Wood. Journal of Applied Polymer Science, 128(1): 13- 20.
 - Mai, C., Xie, Y., Xiao, Z., Bollmus, S., Vetter, G., Krause, A. and Militz, H., 2007. Influence of the Modification with Different Aldehyde-based, Agents on the Tensile Strength of Wood. European Conference on Wood Modification 2007.
 - Moheby, B., 2005. Attenuated total reflection Infrared spectroscopy of white rot decay beech wood.

- Xie, Y., Callum, A., Hill, S., Xiao, Z., Mai, C., and Militz, H., 2011. Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde. *Wood Science and Technology*, 45: 49–61.
- Xiao, Z., Xie, Y. and Mai, C., 2012. The fungal resistance of wood modified with glutaraldehyde. *Holzforschung*, 66: 237–243.
- Xie, Y., Qiliang, F. and Wang, Q., 2013. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71: 401–416.
- Yasuda, R. and Minato, K., 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents. Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. *Wood Science and Technology*, 28: 101–110.
- Yasuda, R., Minato, K. and Norimoto, M., 1994. Chemical modification of wood by nonformaldehyde crosslinking reagents. Part 2. Moisture adsorption and creep properties. *Wood Science and Technology*, 28: 209–218.
- Yusuf, S., 1996. Properties enhancement of wood by cross-linking formation and its application to the reconstituted wood products. *Wood Research*, 83: 140–210.
- catalysis of the reaction between formaldehyde and wood. International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP 3146.
- Winandy, J.E., Rowell, R.M., 1984. The chemistry of wood strength. In: *The chemistry of solid wood. Advances in chemistry*. American chemical society, Washington, DC, 207: 211–255.
- Wood preservatives. Method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes – Determination of the toxic values. Beuth Verlag GmbH, Berlin, European standards, EN 113, 1996.
- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai, C., 2010a. Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. *Holzforschung*, 64: 475–482.
- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai, C., 2010b. Effects of modification with glutaraldehyde on the mechanical properties of wood. *Holzforschung*, 64: 483–488.
- Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Turkulin, H., Richter, K. and Mai, C., 2007. Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung*, 61:43–50.

Effects of the combined modification process of glutaraldehyde/ paraffin on biological and mechanical properties of poplar wood

N. Esmaeeli¹, M. Ghorbani^{2*} and P. Beparva³

1- M.Sc., Student, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

2*-Corresponding author, Associate Prof. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran. E-mail: ghorbani_mary@yahoo.com.

3-Assistant Prof. Department of Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

Received: Oct., 2015

Accepted: Aug., 2016

Abstract

In this study, the mechanical and biological properties of poplar wood modified with glutaraldehyde and paraffin were investigated. Modification was performed at different concentrations of glutaraldehyde, (5, 10 and 20%) using magnesium chloride as catalyst and then subsequently with paraffin by vacuum-pressure method. High glutaraldehyde concentration increased the weight gain and cell wall bulking, subsequently reduced paraffin penetration into the porous structure of wood. Biological resistance exposed to white rot fungi and mechanical properties were measured according to the EN113 and ASTM D143 test methods, respectively. Scanning electron microscopic images showed bulking of cell walls and the presence of paraffin in cell cavities. According to results of TGA, increasing of modification intensity decreased mass loss due to cross links formation between glutaraldehyde and cell wall polymers. Paraffin at combined modification containing 10% and 20% glutaraldehyde improved significantly the modulus of elasticity. Glutaraldehyde reduced bending strength, but paraffin improved this property in the modified samples. Glutaraldehyde increased compression strength parallel to grain and hardness and the improvement was more apparent in combined modification. Glutaraldehyde modification enhanced decay resistance for samples exposed to white rot fungi, and it showed a significant increase at the presence of paraffin. The improve of the resistance of chemically modified wood exposed to white rot fungus can be attributed to the reduction of wood moisture, bulking of cell walls and cell cavities blocking.

Key words: Glutaraldehyde, paraffin, mechanical properties, white rot.