

## اثرهای استفاده از آفت کش های معمولی و میکروکپسوله بر ویژگی های پوشش های چوب و سرعت رشد کپک در آنها

سید محمود میری تاری<sup>۱</sup>، اصغر طارمیان<sup>۲\*</sup>، محمد آزاد فلاح<sup>۳</sup>، علی عبدالخانی<sup>۴</sup> و داود افهامی سیسی<sup>۵</sup>

۱- دکتری، حفاظت و اصلاح چوب، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲- \*نویسنده مسئول، دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

پست الکترونیک: [tarmian@ut.ac.ir](mailto:tarmian@ut.ac.ir)

۳- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۵- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۷

### چکیده

در این تحقیق، سرعت رشد کپک بر روی پوشش های پلی یورتان و دیترول حاوی دو نوع آفت کش طبیعی (اسانس آویشن شیرازی) و سنتزی (۳-ید-۲-پروپینیل-N بوتیل کربامات، IPBC) که به دو صورت معمولی و میکروکپسوله شده به ترکیب آنها اضافه شده بود، بررسی شد. سنتز میکروکپسول ها با پوسته پلیمری متیل متاکریلات با استفاده از روش تبخیر حلال و با شکل گیری امولسیون روغن در آب انجام شد. مقاومت نمونه ها در برابر کپک اسپرژیلوس نایجر با استفاده از کاغذ صافی مطابق استاندارد ASTM D 5590 قبل و بعد از کهنگی تسریع شده ارزیابی شد. همچنین مقاومت به چسبندگی پوشش ها و زبری سطح آنها به روش پروفیلومتری اندازه گیری شد. نتایج نشان داد پوشش های عاری از آفت کش ها به تنهایی قادر نیستند در برابر رویش کپک مقاومت کنند ولی افزودن هر دو نوع آفت کش به ویژه IPBC موجب بهبود مقاومت آنها در برابر رشد کپک شد. همچنین، میکروکپسوله کردن آفت کش ها با ایجاد سازوکار رهایش کنترل شده آنها از داخل پوشش در مقایسه با آفت کش های معمولی مقاومت بیشتری را در برابر رشد کپک حتی پس از فرایند کهنگی سبب شد. افزودن هر دو نوع آفت کش به ویژه به صورت کپسوله شده ضمن افزایش زبری سطح منجر به کاهش چسبندگی پوشش پلی یورتان شد.

واژه های کلیدی: آفت کش، رشد کپک، پوشش، میکروکپسوله کردن، پلی یورتان، دیترول.

### مقدمه

ناکارآمدی آنها می شود. در نهایت، در مرحله بعد حمله میکروارگانیسم ها تسریع می شود؛ بنابراین فقط پوشش دهی چوب منجر به حفاظت کامل آن در برابر عوامل مخرب زنده نمی شود بلکه استفاده از آفت کش ها به عنوان افزودنی در ساختار پوشش ها ضروریست. طبق استاندارد EN 971 به

بطور کلی پوشش های سنتزی مستعد حمله میکروارگانیسم ها نیستند ولی عواملی مانند تخریب نوری و تنش های ناشی از عوامل فیزیکی مخرب شامل فرسایش باد و باران و ترکیب این عوامل موجب تخریب پوشش و

کاربردهای بیرونی بسیار حائز اهمیت بوده و در واقع ضمانت‌کننده عملکرد مناسب محصول در شرایط مختلف می‌باشد. به‌عنوان مثال، وجود اتم‌ید با پیوند سه‌گانه در ماده IPBC به شدت آنرا مستعد تخریب توسط پرتوهای فرابنفش نور خورشید می‌کند و استفاده از این ماده را که کارایی مناسبی در مبارزه با عوامل قارچی و کپک دارد، با مشکل مواجه می‌کند (Sorensen *et al.*, 2010)؛ بنابراین برای رفع محدودیت‌های ذکر شده می‌توان از روش‌هایی استفاده کرد که علاوه بر استفاده از مزایای ارزشمند آفتکش‌ها، کارایی و اثربخشی آن را حفظ کرد. تکنیک میکروکپسوله‌کردن<sup>۲</sup> یا ریزپوشانی یکی از روش‌های کارآمد در این نوع موارد است (Hu *et al.*, 2011). ریزپوشانی تکنیکی است که در آن به کمک یک یا چند ماده، ترکیب موردنظر به دام افتاده و پوشش داده می‌شود. این روش از دهه ۱۹۵۰ آغاز شد و امروزه توسعه زیادی پیدا کرده است و در صنایع مختلف مانند داروسازی، صنایع شیمیایی، غذایی و چاپ کاربردهای فراوانی پیدا کرده است (Augustin *et al.*, 2001).

نگاهی گذرا به اندک پژوهش‌های انجام شده در زمینه نقش پوشش‌های عاری از مواد حفاظتی در برابر مقاومت به کپک‌زدگی نشان‌دهنده عدم کارایی این نوع پوشش‌ها در برابر عوامل مولد پوسیدگی و کپک است (Miritari *et al.*, 2018). همچنین Vittanen و همکاران (۲۰۰۲) نشان دادند که قارچ‌کش IPBC هم به تنهایی و هم در ترکیب با سایر آفتکش‌ها مانند پروپیکونازول بهترین عملکرد را از خود نشان داده و موجب بهبود مقاومت پوشش‌های آلکیدی و آکریلیکی در برابر رشد کپک‌های مختلف می‌شود. در مورد استفاده از اسانس‌ها به‌عنوان آفتکش سبز در حوزه حفاظت چوب تحقیقات زیادی انجام نشده است ولی اندک پژوهش‌های انجام شده حکایت از قابلیت خوب این مواد در صورت بهینه‌سازی و به‌کار بردن شیوه‌های صحیح مصرف دارد (Hussain *et al.*, 2012; Matan, 2013; Ahmed *et al.*, 2013). برای مثال، Miritari و همکاران (۲۰۱۸) از اسانس آویشن به‌عنوان ماده

هر ماده‌ای که به‌صورت جزئی (عمدتاً کمتر از یک درصد) به پوشش افزوده شود تا یک یا چند خصوصیت آن را بهبود بخشد یا اصلاح نماید افزودنی<sup>۱</sup> می‌گویند. با توجه به نوع مصرف، ماهیت افزودنی‌ها تغییر می‌کند و موادی که به‌صورت افزودنی به پوشش اضافه می‌شود می‌تواند شامل افزایش‌دهنده دوام پوشش، اصلاح‌کننده خصوصیات رئولوژیکی پوشش، کنترل‌کننده سرعت انعقاد پوشش، آفتکش‌ها، سورفکتانت‌ها و عوامل بهبوددهنده خصوصیات ظاهری پوشش باشد.

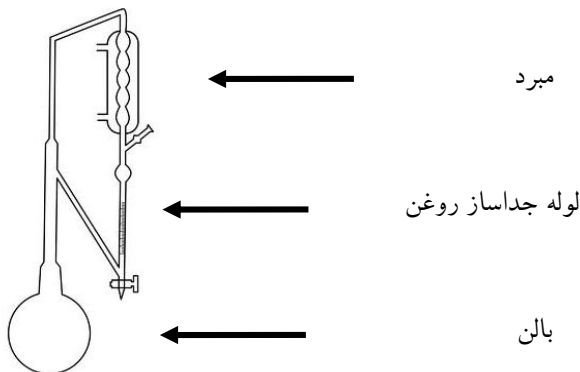
به‌هرحال هنگام افزودن این مواد به ترکیب پوشش باید محتاط بود، زیرا این مواد می‌توانند برخی از خصوصیات اصلی پوشش را تحت تأثیر قرار داده و تأثیر منفی بر برخی از ویژگی‌های اساسی پوشش بگذارند. به‌عنوان مثال، ممکن است بر روی چسبندگی پوشش یا مدت زمان انعقاد آن تأثیر منفی داشته باشد و یا در صورت استفاده بیش از یک ماده به‌عنوان افزودنی این اجزاء با یکدیگر واکنش داده و مشکلاتی را ایجاد کنند. به همین دلیل معمولاً میزان استفاده از این مواد در فرمولاسیون پوشش در حد کم و اغلب زیر یک درصد می‌باشد (Bulian & Graystone, 2009). استفاده از آفتکش‌ها به‌عنوان افزودنی در فرمولاسیون پوشش‌ها یکی از راهکارهای مهم در حفظ و نگهداری پوشش‌ها در مقابل آفات است (Grüll *et al.*, 2010).

مسائل و مشکلاتی که آفتکش‌های تجاری و سنتزی در درازمدت برای سلامتی انسان و از جنبه محیط زیستی ایجاد می‌کند، محققان را به سمت استفاده از آفتکش‌هایی با منشأ طبیعی و آلی سوق داده است (Nollet & Rathore, 2017). یکی از محدودیت‌های استفاده از اسانس‌های گیاهی به‌عنوان آفتکش‌های طبیعی، خروج ترکیبات آلی فرار آنها به محیط است که از کارآمدی آنها در درازمدت می‌کاهد (Souza *et al.*, 2014). از سوی دیگر استفاده از آفتکش‌های سنتزی نیز عاری از مشکل نیست. صرف‌نظر از محدودیت‌های محیط زیستی، پایداری این مواد در شرایط مختلف به‌ویژه در

آویشن تبخیر می‌شود تنها ۶ درصد از آویشن کپسوله شده تبخیر شده و وارد محیط می‌شود. همچنین، نتایج حکایت از کارایی بالای اسانس آویشن کپسوله در برابر رشد کپک داشت (Miritari et al., 2018). با توجه به تحقیقات یاد شده، لزوم استفاده از آفتکش‌ها به‌عنوان مواد افزودنی در ترکیب پوشش‌ها تبیین شده است و بهبود کارایی آنها از طریق میکروکپسوله کردن به اثبات رسیده است، اما اثرهای این نوع آفتکش‌ها به‌صورت معمولی یا میکروکپسوله در ساختار پوشش‌ها به‌عنوان مواد افزودنی بر جنبه‌های حفاظتی، مقاومت به چسبندگی و ویژگی‌های سطحی آنها تاکنون گزارش نشده است. همچنین، بررسی مقایسه‌ای میزان اثربخشی و کارایی آفتکش‌های طبیعی و سنتزی به دو صورت معمولی و کپسوله‌شده در برابر کپک‌زدگی، از دیگر اهداف تحقیق پیش‌رو است.

### مواد و روش‌ها

آماده‌سازی آفتکش‌های طبیعی و سنتزی و فرایند اسانس‌گیری آفتکش سنتزی ۳-یدو ۲-پروپینیل-N بوتیل کرپامات (IPBC) از شرکت زیگماآلدریج خریداری شد و گیاه آویشن شیرازی متعلق به مؤسسه تحقیقات بذر و نهال واقع در شهرستان کرج بود. گیاه آویشن شیرازی پس از سایه خشک شدن، آسیاب شد. سپس گیاه آسیاب شده با استفاده از دستگاه کلونجر (شکل ۱) طی مدت زمان ۴ ساعت اسانس‌گیری شد. در این روش، بخارات تولید شده در اثر حرارت دیدن آب حاوی گیاه آسیاب شده در بالن طی عبور از میرد میعان شده و جمع‌آوری گردید.



شکل ۱- شمایی از دستگاه کلونجر مورد استفاده برای اسانس‌گیری از گیاه آویشن شیرازی

حفاظتی در ترکیب پوشش‌ها استفاده کردند و نتایج تحقیق آنان نشان داد که اگرچه اسانس آویشن تا حدودی مقاومت در برابر کپک‌زدگی را افزایش می‌دهد اما به روش‌های اصلاحی برای افزایش اثربخشی ترکیبات آلی فرار در اسانس آویشن نیاز است. Solima و همکاران (۲۰۱۳) با میکروکپسوله‌کردن اسانس گیاهان میخک و آویشن با استفاده از پوسته صمغ عربی سرعت خروج ترکیبات مؤثره این گیاهان را کنترل کردند و موجب افزایش اثربخشی عملکرد آنها در برابر کپک اسپرژیلوس نایجر و فوساریوم شدند.

نتایج تحقیقات در زمینه نقش افزودنی‌ها در چسبندگی پوشش مبهم و گاهی متناقض است. برخی از پژوهشگران معتقدند که اگر قطر افزودنی‌های میکروکپسوله شده بین ۰/۲ تا ۲۰ میکرون باشد تأثیر چندانی بر روی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها ندارد (Trojer, 2012)، درحالی‌که دسته دیگر معتقدند، میکروکپسول‌ها می‌توانند بر خصوصیات چسبندگی پوشش تأثیر منفی داشته باشند (Samadzadeh et al., 2011). برخی از پژوهش‌ها نشان داد که استفاده از نانوالیاف سلولزی اصلاح شده با هیدروکسیل بنزوفنون می‌تواند منجر به افزایش خاصیت چسبندگی پوشش آکرلیکی بر روی چوب راش شود و بعکس نانوذرات غیر آلی تأثیر منفی بر روی چسبندگی پوشش دارند (Akbarnezhad et al., 2015). در یکی از تحقیقات اخیر، سینتیک رهایش ترکیبات فرار اسانس آویشن معمولی و میکروکپسوله شده توسط پلی متیل متاکریلات با روش تبخیر حلال و تشکیل امولسیون روغن در آب مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که در مدت زمانی که همه ترکیبات اسانس

## سنتز میکروکپسول‌ها

۱۸۰ توسط سنباده لرزان دستی عملیات سنباده‌زنی انجام شد. سپس، با استفاده از دستگاه فیلم‌کش پوشش پلی‌اورتان دو جزئی و دیتروپل با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر بر روی سطح نمونه‌ها اعمال شد. پوشش پلی‌یورتانی دو جزئی متعلق به شرکت پارس‌اشن و پوشش پایه گیاهی دیتروپل محصول کشور سوئیس بود. آفت‌کش‌های طبیعی و سنتزی نیز به‌صورت معمولی و کپسوله شده با نسبت وزنی ۱ درصد به پوشش‌های دیتروپل و پلی‌یورتان اضافه شدند.

## آزمون مقاومت به کپک آسپرژیلوس نایجر

برای انجام آزمون مقاومت به کپک، در ابتدا پوشش‌های مورد نظر بر روی کاغذ صافی به وسیله قلم مو اعمال شدند. از کاغذهای صافی آغشته به الکل اتانول ۹۶ درصد نیز به‌عنوان نمونه شاهد استفاده شد. سپس، کشت نمونه‌ها در مجاورت کپک آسپرژیلوس نایجر (*Aspergillus niger*) برای مدت ۴ هفته انجام شد. برای این منظور، کاغذهای صافی در پتری‌دیش‌های حاوی عصاره مالت اکسترکت آگار قرار داده شدند و ۱۰۰ میکرولیتر از سوسپانسیون حاوی اسپورهای کپک به مقدار متوسط  $10^6 \times 1/2 - 0/8$  (تعداد اسپور بر میلی‌لیتر) بر روی سطوح کاغذ و مالت آگار اسپری شد. آزمون مقاومت به کپک‌زدگی قبل و بعد از کهنگی تسریع شده و با پنج تکرار انجام شد. آزمون کهنگی تسریع شده مطابق روش Nikola (۲۰۱۴) شامل ۶ ساعت غوطه‌وری در آب مقطر و ۱۸ روز خشک شدن در هوای آزاد در ۴ دوره انجام شد. در نهایت، شاخص مقاومت به کپک به‌صورت بصری و کیفی و بر اساس مقدار سطح پوشش داده شده با میسیلوم کپک در پایان مدت کشت با مقیاسی از صفر (بدون رشد کپک) تا چهار (با سطح پوشش بین ۵۰ تا ۱۰۰ درصد) تعیین شد (Miritari et al., 2018).

## اندازه‌گیری زبری و مقاومت به چسبندگی پوشش

برای اندازه‌گیری زبری پوشش نمونه‌ها از روش پروفیلومتری (تکنیک سوزنی) و دستگاه زبری سنج مدل Miyutoyo SJ 201P استفاده شد. سرعت حرکت

برای سنتز میکروکپسول‌های پلی‌متیل متاکریلات حاوی آفت‌کش سنتزی IPBC از روش Mok (۲۰۱۰) استفاده شد. در این روش برای تهیه مرحله روغنی ۰/۷۵ گرم آفت‌کش IPBC به همراه ۴ گرم ماده پلیمری پلی‌متیل متاکریلات در ۵۷ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان و ۳/۸ میلی‌لیتر استون با کمک همزن مغناطیسی ۲۵۰ دور در دقیقه حل شدند. مرحله روغنی تهیه شده با ۸۰ میلی‌لیتر پلی‌وینیل الکل ۲ درصد مخلوط شده و توسط همزن مکانیکی دور بالا به مدت ۵۵ دقیقه همزده شد تا امولسیون روغن در آب شکل بگیرد. سپس این ترکیب دوباره به ۱۲۰ میلی‌لیتر پلی‌وینیل الکل ۲ درصد اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت ۸ ساعت همزده شد تا حلال‌ها تبخیر شوند. در نهایت سوسپانسیون حاوی میکروکپسول‌ها در سانتیفریوژ لایه‌های شیری سطح فالكون‌ها پس از جمع‌آوری، داخل ویال‌های شیشه‌ای ریخته شدند و به محیط تاریک انتقال یافتند. برای تهیه میکروکپسول‌ها با پوسته پلی‌متیل متاکریلات حاوی اسانس آویشن نیز از روش اصلاح شده Teeka و همکاران (۲۰۱۴) استفاده شد. برای این منظور و پس از حل کردن ۳/۶۰ گرم پلی‌متیل متاکریلات در ۱۰ سی‌سی تولوئن، ۱/۶۰ سی‌سی اسانس آویشن به این محلول اضافه شد. سپس محلول آبی پلی‌وینیل الکل ۱ درصد به ترکیب روغنی مذکور با استفاده از همزن با ۸۰۰ دور در دقیقه اضافه شد. پس از تبخیر تولوئن، عملیات سانتیفریوژ میکروکپسول‌های حاوی اسانس آویشن، با کمک سانتیفریوژ با ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و در نهایت محلول شیری‌رنگ حاوی کپسول‌ها به‌دست آمد.

## پوشش دهی

از تخته‌های مماسی و بدون عیب استحصال شده از طرح جنگل‌داری خیرود نوشهر به ابعاد ۲۰×۱۰×۱۰ میلی‌متر و با میانگین رطوبت ۸ درصد استفاده شد. برای آماده‌سازی سطح نمونه‌ها، ابتدا یکبار با سنباده ۱۲۰ و بعد با سنباده

در ساختار پوشش‌ها نشان می‌دهد. استفاده از آویشن معمولی در ترکیب پوشش دیترو و اعمال آن بر نمونه‌های کاغذ قبل و پس از انجام آزمون کهنگی نتایج مشابهی با نمونه‌های شاهد نشان داد و این به آن معناست که ترکیبات فرار دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی اسانس آویشن زمانی که به صورت معمولی به پوشش اضافه شوند کارایی مناسبی نخواهند داشت و به سرعت از ترکیب پوشش خارج خواهند شد. هرچند استفاده از اسانس آویشن به صورت معمولی در ترکیب پوشش پلی‌یورتان اندکی بهبود در برابر کپک‌زدگی را نشان می‌دهد، اما این اثر چندان قابل توجه نبود و نمونه‌های مذکور در طبقه ۳ از نظر سطح رویش کپک قرار گرفتند. این بدان معناست که بین ۳۰ تا ۵۰ درصد سطح کاغذ توسط میسیلیوم کپک پوشیده شده بود. استفاده از اسانس آویشن میکروکپسوله شده در فرمولاسیون پوشش‌های دیترو و پلی‌یورتان موجب بهبود مقاومت این پوشش‌ها در برابر رشد کپک شد. این تأثیر در مورد پوشش پلی‌یورتان محسوس‌تر بود و به نظر می‌رسد اعمال فرایند کهنگی هم نتوانسته است، کارایی این پوشش حاوی اسانس کپسوله شده را چندان تحت تأثیر قرار دهد.

میزان رشد کپک در نمونه‌های پوشش‌دهی شده با آفت‌کش سنتزی IPBC در شکل ۴ ارائه شده است. مقاومت به کپک در پوشش دیترو حاوی IPBC معمولی در طبقه ۲ قرار گرفت؛ به عبارت دیگر فقط ۱۰ تا ۳۰ درصد سطوح کاغذ تیمار شده متأثر از رویش کپک شدند ولی پس از فرایند کهنگی اندکی از اثربخشی آن کم شد و بین ۳۰ تا ۵۰ درصد سطوح کاغذ با میسیلیوم‌های قارچ پوشیده شد. در مورد پوشش پلی‌یورتان حاوی آفت‌کش IPBC معمولی، نمونه‌های پوشش‌خورده در طبقه ۲ قرار گرفتند. تأثیر بارز میکروکپسوله کردن را می‌توان در نمونه‌های پوشش پلی‌یورتانی حاوی آفت‌کش کپسوله مشاهده کرد. در هر دو حالت قبل و بعد از کهنگی وجود آفت‌کش کپسوله ممانعت خوبی در برابر کپک ایجاد کرد و تنها کمتر از ۱۰ درصد سطوح کاغذ به کپک آلوده شد.

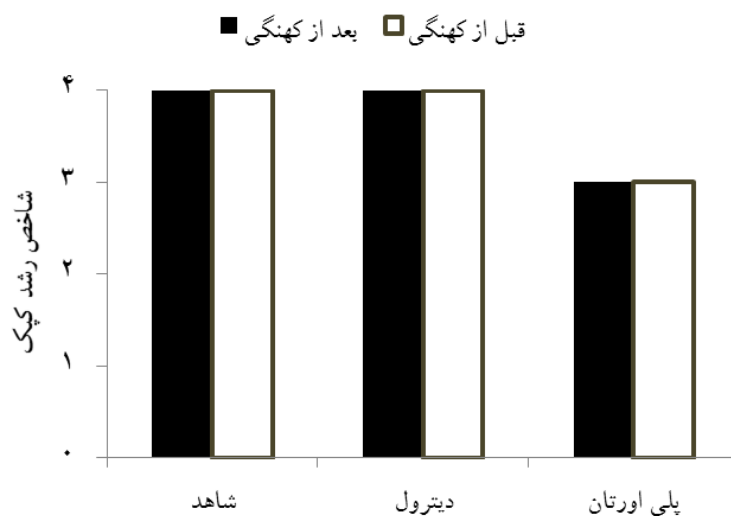
سوزن ۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه و طول اندازه‌گیری شده ۱۲/۵ میلی‌متر در نظر گرفته شد. پارامترهای مهم زبری سطح یعنی زبری مؤثر ( $R_q$ )، میانگین ارتفاع قله به دره ( $R_z$ ) و میانگین زبری ( $R_a$ ) اندازه‌گیری شد. آزمون مقاومت به چسبندگی پوشش نیز مطابق با استاندارد ASTM D 4549 انجام شد. به این منظور دالی‌های فلزی با قطر ۲۰ میلی‌متر توسط چسب اپوکسی دو جزئی به سطوح نمونه چسبانده شد و پس از ۲۴ ساعت که عمل انعقاد چسب به پایان رسید، نمونه‌ها آماده انجام آزمون مقاومت به چسبندگی پوشش شدند.

## نتایج

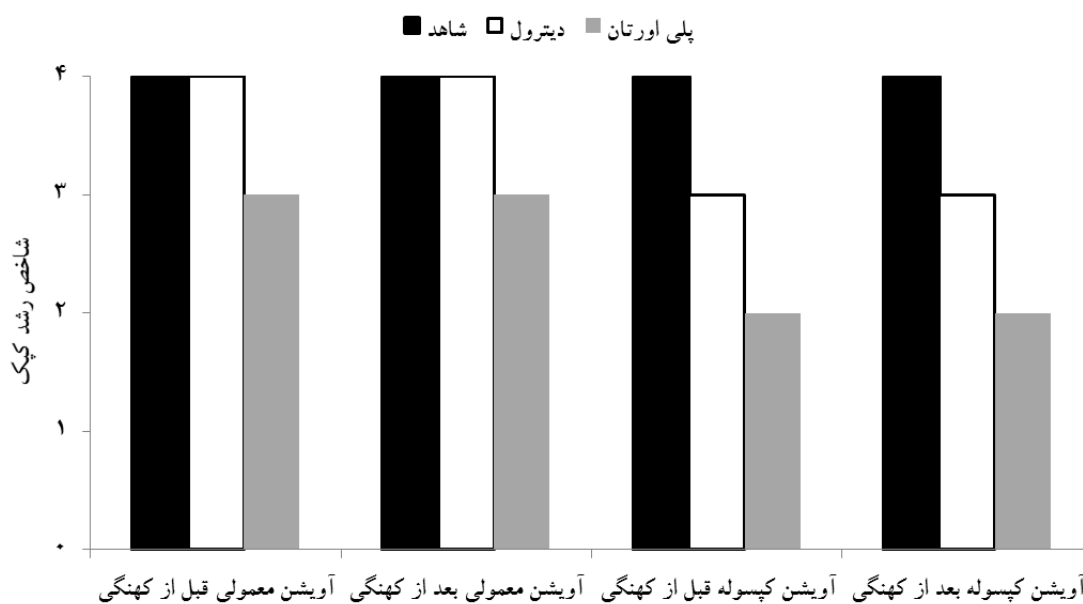
### مقاومت به کپک‌زدگی

شکل‌های ۲ تا ۴ به ترتیب شاخص رشد کپک در پوشش‌های عاری از آفت‌کش، پوشش‌های حاوی اسانس آویشن و آفت‌کش سنتزی IPBC به صورت معمولی و کپسوله‌شده را نشان می‌دهند. میزان رشد کپک یا به عبارت دیگر سطح پوشانده شده توسط کپک در بین نمونه‌های مورد مطالعه در چهار سطح دسته‌بندی شد. مقاومت در برابر کپک در نمونه‌های شاهد آغشته شده با اتانول مشابه نمونه‌های پوشش داده شده با دیترو بود و از این نظر بین تیمارها قبل و پس از انجام آزمون کهنگی تسریع شده تفاوتی مشاهده نشد و هر دو در طبقه چهار قرار گرفتند و بیش از ۵۰ درصد سطوح نمونه‌ها با میسیلیوم کپک پوشانده شده بود. در مورد پوشش پلی‌یورتان اندکی بهبود در مقاومت در برابر کپک آسپرژیلوس مشاهده شد و کمتر از نیمی از سطوح کاغذهای تیمار شده با پوشش پلی‌یورتان تحت تأثیر کپک قرار گرفتند و این نوع پوشش به لحاظ شاخص مقاومت به کپک در طبقه سوم قرار گرفت (شکل ۲). بنابراین، پوشش‌های عاری از مواد آفت‌کش موفقیت چندان در مقابله با کپک آسپرژیلوس نایجر نداشته و تأثیر مانع‌شوندگی خوبی نداشتند.

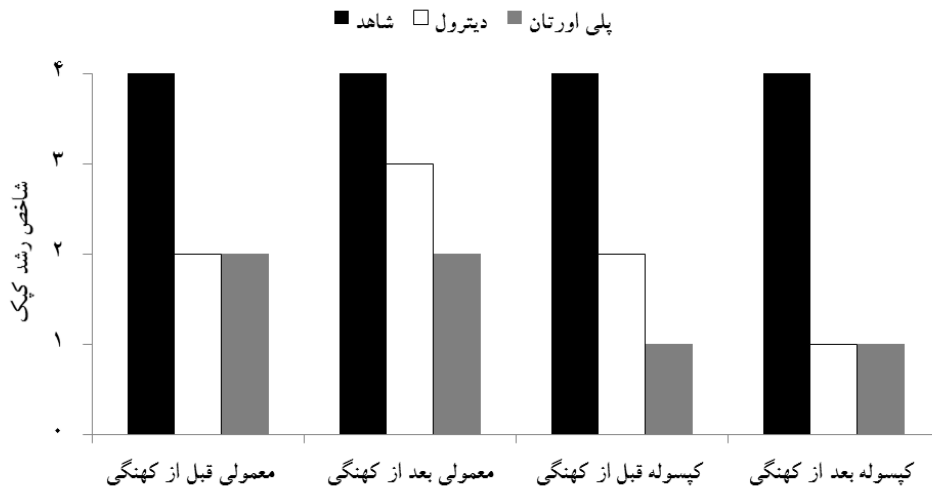
شکل ۳ نتایج مربوط به استفاده از آویشن شیرازی به عنوان آفت‌کش طبیعی را به دو صورت معمولی و کپسوله



شکل ۲- شاخص رشد کپک در نمونه‌های پوشش خورده و بدون پوشش قبل و بعد از کهنگی تسریع شده



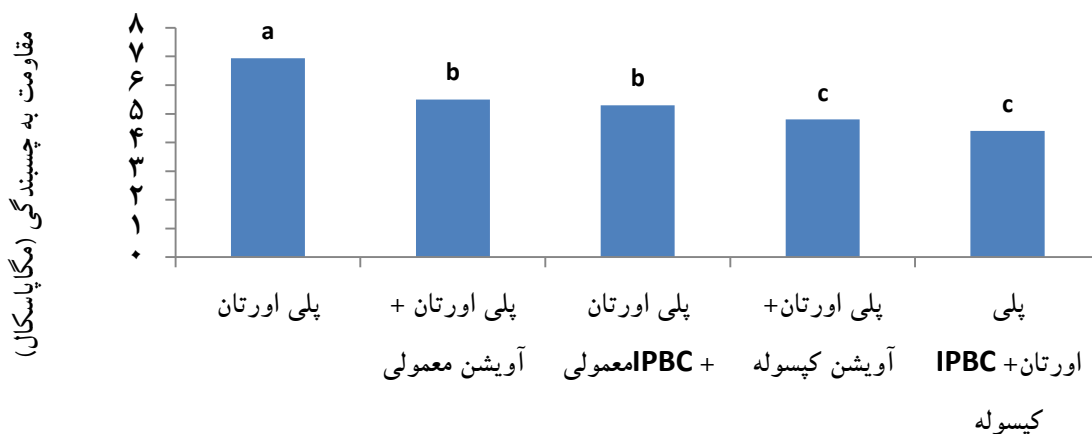
شکل ۳- شاخص رشد کپک در نمونه‌های پوشش داده شده با دیترول و پلی‌یورتانی حاوی اسانس آویشن معمولی و کپسوله شده قبل و پس از اعمال کهنگی تسریع شده



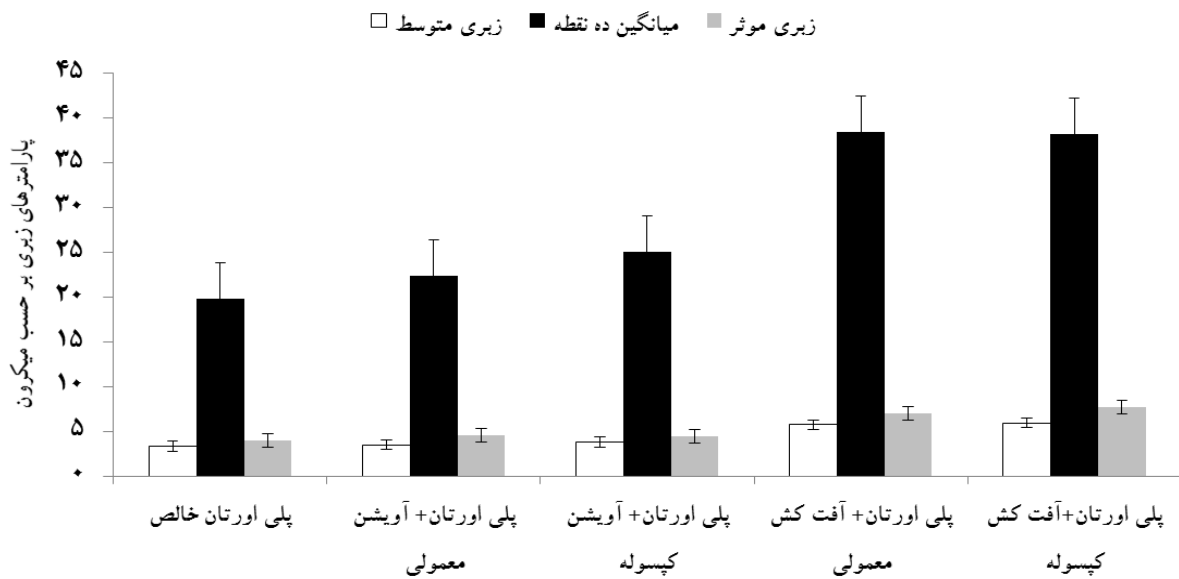
شکل ۴- شاخص رشد کپک در پوشش‌های دیترول و پلی‌یورتانی حاوی IPBC معمولی و کپسوله‌شده قبل و پس از اعمال کهنگی تسریع شده

درصد با سایر تیمارها تفاوت معناداری دارد (شکل ۵). افزودن آفت‌کش‌های آلی و سنتتزی به‌صورت معمولی به فرمولاسیون پوشش بر روی چسبندگی آن تأثیر منفی داشته و در مقایسه با پلی‌یورتان عاری از مواد حفاظتی، مقاومت چسبندگی پوشش کاهش یافت. مهمترین نکته، کاهش قابل ملاحظه چسبندگی پوشش در صورت اضافه کردن هر دو نوع میکروکپسول آویشن و IPBC به فرمولاسیون آن بود.

چسبندگی پوشش و زبری سطح با توجه به اینکه پوشش پایه آب گیاهی مورد استفاده در این تحقیق (پوشش دیترول) بر روی سطح نمونه فیلم تشکیل نمی‌دهد و به داخل بافت چوب نفوذ می‌کند، بنابراین فقط به بررسی تأثیر ماده افزودنی بر روی چسبندگی پوشش پایه حلال پلی‌یورتانی و زبری آن پرداخته شد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان چسبندگی مربوط به پوشش پلی‌یورتان عاری از هر نوع ماده افزودنی است و در سطح اطمینان ۹۵



شکل ۵- میانگین مقاومت به چسبندگی پوشش پلی‌یورتان حاوی آفت‌کش‌ها در مقایسه با نمونه شاهد



شکل ۶- اثر استفاده از آفت‌کش معمولی و میکروکپسوله بر زبری سطح پوشش پلی‌یورتانی

چوب در فضای باز می‌شود، استفاده از آفت‌کش‌ها در ترکیب پوشش ضروریست. مقاومت پوشش پلی‌یورتان در مقابل رشد کپک در مقایسه با پوشش دیترول بهتر بود. نتایج تحقیقات در مورد نقش پوشش‌ها در برابر عوامل مخرب زیستی مانند قارچ‌ها اندک و گاهی متناقض است. برخی نقش پوشش را در بهبود مقاومت به قارچ مثبت ارزیابی کردند و عده‌ای نیز بیان کردند که برخی پوشش‌ها به علت دارا بودن آب و مواد مغذی، خود می‌توانند منبع تغذیه‌ای برای عوامل مخرب زنده باشند، در نتیجه تخریب زیستی را تشدید کنند (Bulian & Graystone, 2011).

استفاده از اسانس آویشن به صورت معمولی اندکی منجر به بهبود مقاومت در برابر کپک‌زدگی شد اما به علت خروج سریع ترکیبات مؤثره اسانس از کارایی آن به‌ویژه پس از فرایند کهنگی کاسته شد. البته این مسئله به این معنی نیست که اسانس آویشن معمولی فاقد اثرهای آفت‌کشی در برابر رشد کپک است بلکه حکایت از آن دارد که این اسانس به‌اندازه کافی کارایی نداشته تا بتواند شاخص مقاومت به کپک را در حد یک طبقه ارتقاء دهد. در مقابل، استفاده از آفت‌کش IPBC حتی به صورت

نتایج نشان داد که با افزودن هر دو نوع آفت‌کش به فرمولاسیون پوشش زبری سطح افزایش می‌یابد و بیشترین زبری در نمونه‌های حاوی آفت‌کش میکروکپسوله مشاهده شد (شکل ۶). با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در بخش چسبندگی پوشش، می‌توان گفت که با افزایش زبری سطح در اثر افزودن آفت‌کش از میزان چسبندگی پوشش نیز کاسته می‌شود. زبری متوسط پوشش پلی‌یورتان حاوی آفت‌کش سنتزی کپسوله شده عدد ۵/۹۳ را نشان می‌دهد، درحالی‌که این مقدار برای پوشش پلی‌یورتانی خالص برابر ۴ و برای پوشش حاوی آویشن معمولی ۴/۷۵ بود.

## بحث

در این تحقیق اثرهای استفاده از آفت‌کش‌های طبیعی و سنتزی به دو صورت معمولی و میکروکپسوله بر مقاومت به کپک‌زدگی، چسبندگی و زبری سطح پوشش‌های متداول چوب (پلی‌یورتان و دیترول) بررسی شد. نتایج نشان داد که پوشش‌های عاری از آفت‌کش به‌تنهایی قادر نیستند مانع از رشد کپک آسپرژیلوس نایجر شوند و برای حفاظت مؤثر و کارآمد در برابر این نوع قارچ که منجر به تغییررنگ نامطلوب



از هر نوع مواد افزودنی باید این نکته را مدنظر قرار داد (Samadzadeh et al., 2011). از آنجاکه اندازه ذرات کپسول‌ها در این تحقیق بین ۵ تا ۵۰ میکرون تخمین زده شده است، نمی‌توان در مورد تأثیر این عامل با اطمینان اظهار نظر کرد. با وجود این، مطابق با برخی از تحقیقات، هر چه اندازه ذرات کپسول وارد شده در ساختار پوشش کمتر باشد، چسبندگی پوشش کمتر تحت تأثیر قرار خواهد گرفت (Trojer, 2012). پژوهشگران تحقیق پیش‌رو تاکنون به تحقیق مستقلی که تأثیر پوشش‌های حاوی آفت‌کش را بر زبری سطح چوب بررسی کند، مواجه نشدند اما در برخی موارد تأثیر عوامل مختلف بر زبری سطح چوب بررسی شده است. تحقیقات گذشته حکایت از آن دارد که بین خصوصیات چسبندگی انواع پوشش‌ها با زبری سطح گونه‌های مختلف چوبی ارتباط وجود دارد (Sogutlu, 2017). اعتقاد بر این است که افزایش زبری سطح موجب کاهش زاویه تماس و در نتیجه نفوذ بیشتر چسب به بافت چوب می‌شود (Cheng & Sun, 2006). با توجه به نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، پیشنهاد می‌شود برای افزایش کارایی ضد قارچی انواع آفت‌کش‌ها، کاربرد آنها در فرمولاسیون پوشش‌ها به صورت میکروکپسوله باشد. با توجه به کاهش مقاومت به چسبندگی پوشش و افزایش زبری آن در صورت افزودن آفت‌کش به آن به‌ویژه به حالت میکروکپسوله، بهینه‌سازی اندازه میکروکپسول‌ها، استفاده از عوامل بهبوددهنده چسبندگی پوشش‌ها و یا استفاده از سایر روش‌های اصلاحی برای بهبود چسبندگی پوشش‌های حاوی انواع آفت‌کش می‌تواند در تحقیقات آینده مورد توجه سایر پژوهشگران قرار گیرد.

معمولی در ترکیب پوشش‌ها اثر مانع شوندگی خوبی در برابر رشد کپک سبب شد ولی بیشترین مقاومت در برابر کپک‌زدگی به‌ویژه پس از فرایند کهنگی، وقتی حاصل شد که این نوع آفت‌کش به صورت میکروکپسوله در پوشش‌ها استفاده شد. چون IPBC یک قارچ‌کش بسیار خوب است و بر روی کپک‌ها تأثیر مانع شوندگی بسیار خوبی دارد، حتی مقادیر کم آن به صورت معمولی در فرمولاسیون پوشش به‌کار می‌رود و می‌تواند منجر به بهبود قابل توجهی در مقاومت به کپک شود (Nikola, 2014). در مجموع، تأثیر استفاده از آفت‌کش میکروکپسوله در پوشش پلی‌یورتانی در مقایسه با پوشش دیترویل در بهبود مقاومت به رشد کپک محسوس‌تر بود. در مقایسه با پوشش‌های پایه حلال، قدرت تحرک یک ماده افزودنی مانند قارچ‌کش در پوشش پایه آب بیشتر است. این مسئله موجب می‌شود که ماده افزودنی (در این تحقیق آفت‌کش) به سطح پوشش رسیده، در نتیجه به راحتی توسط عوامل محیطی تخریب شده و از اثر بخشی آن کاسته شود.

نتایج تعدادی از پژوهش‌ها که از روش کپسوله‌کردن برای افزایش مقاومت در برابر کپک‌های مختلف بهره بردند نیز نشان می‌دهد که روش کپسوله‌کردن آفت‌کش‌ها به دلیل رهايش آهسته و کنترل شده مواد هسته و توأمان نقش محافظتی پوسته پلیمری تأثیر قابل توجهی در افزایش کارایی این نوع آفت‌کش‌ها دارد (Soliman et al., 2013; Sorensen et al., 2010; Nikola., 2014).

استفاده از آفت‌کش‌ها به صورت مواد افزودنی با افزایش زبری سطح و کاهش چسبندگی پوشش پلی‌یورتان دوجزئی همراه بود. بنابراین به نظر می‌رسد قرار گرفتن این ذرات در ماده زمینه‌ای پوشش، همگنی و یکنواختی آن را تحت تأثیر قرار داده و موجب ایجاد نقاط ضعف در پوشش شده است. نتایج این تحقیق مؤید تحقیقات آن دسته از پژوهشگرانی است که معتقدند میکروکپسوله کردن ذرات و استفاده از آنها در فرمولاسیون پوشش می‌تواند بر روی مقاومت به چسبندگی پوشش‌ها تأثیر منفی داشته باشد و هنگام استفاده

## منابع مورد استفاده

- Mok, A., 2010. Microencapsulation for controlling biocide release from protective coatings, M.s.c Thesis, Applied Surface Chemistry Department of Chemical and Biological Engineering, Goteborg, Sweden, 41p.
- Miritari, S.M., Tarmian, A., Azadfallah, M., Abdolkhani, A. and Efhami, D., 2018. Microencapsulation of Zataria multiflora essential oil to improve its antifungal efficiency by controlled release mechanism. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 8(4):563-571 (In Persian)
- Nikola, J., 2014. Microcapsule-protected actives reduce leaching. European Coatings Journal, (4):36-40.
- Samadzadeh, M., Hatami, S., Peikari, M. and Ashrafi, A., 2011. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. Progress in Organic Coatings, (70):383-387.
- Souza, M., Caldas, L., Tohidi, D. and Molina, J., 2014. Properties and controlled release of Chitosan microencapsulated Limonene oil. Revista Brasileira de Farmacognosia, 24(6): 691-698
- Sogutlu, C., 2017. Determination of the effect of surface roughness on the bonding strength of wooden materials. Bioresources, 12(1): 1417-1429.
- Soliman, E.A., Ei-Moghazy, A.Y., Ei-Din., M. and Massoud, M.A., 2013. Microencapsulation of essential oils within alginate: formulation and in vitro evaluation of antifungal activity, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, (3):48-55.
- Sorensen, G., Nielsen, A., Pedersen, M., Poulsen, S., Nissen, H., Poulsen, M. and Nyggard, S., 2010. Controlled release of biocide from silica microparticles in wood paint, Progress in Organic Coatings, 68(4):299-306.
- Teeka, P., Chaiyasat, A. and Chaiyasat, P., 2014. Preparation of Poly (methyl methacrylate) microcapsule with encapsulated Jasmin oil. Procedia Engineering, (56): 181-186.
- Trojer, M.A., 2012. Modification of microcapsules for controlled release. PhD dissertation. Chalmers University, Sweden, 78 p.
- Viitanen., H., 2002. Mold growth on painted wood. VTT Building and Transport. 9 p.
- ASTM D 4549, Standard Test Method for Pull-off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.
- ASTM D 5590, Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay.
- Ahmed, S., Mohareb, O., Mohamed, E., Badawy, I., Samir, A. and Abdelgaleil, M., 2013. Antifungal activity of essential oils isolated from egyption plants against wood decay fungi, Journal of Wood Science, (59):499-505.
- Akbarnezhad, M., Rasouli, D., Yousefi, H. and Mashlour, M., 2015. Effects of nano-cellulose and additives on adhesion strength of acrylic coating used on beech wood. The 6th International Color & Coating Congress. Iran, 10-12 November; 165-168.
- Augustin, M.A., Sanguansri, L., Margetts, C. and Young, B., 2001. Microencapsulation of food ingredients. Food Australia, (53): 220-223.
- Bulian, F. & Graystone., J., 2009. Wood Coatings: Theory and Practice, Elsevier, 320 p.
- Cheng, E. and Sun, X., 2006. Effects of wood-surface roughness, adhesive viscosity and processing pressure on adhesion strength of protein adhesive. Journal of Adhesion Science and Technology, 20(9):997-1017.
- DIN EN 971, Paints and Varnishes, Terms and definitions for coating materials. General terms.
- Grüll, G., Tscherne, F., Spitaler, I. and Forsthuber, B., 2014. Comparison of wood coating durability in natural weathering and artificial weathering using fluorescent UV-lamps and water. European journal of wood and wood product journal, (72):367-376.
- Hu, J., Xiao, Z., Zhou, R., Ma, S., Wang, M. and Li, Z., 2011. Properties of aroma sustained-release cotton fabric with Rose fragrance nanocapsule. Chinese Journal of chemical Engineering, (19): 523-528.
- Matan, N., 2012. Waterborne paints modified with essential oils as bioprotective coatings for rubberwood. Journal of Tropical Forest Science, 24(4):528-537.

## Effects of ordinary and microencapsulated biocides on characteristics of wood coatings and their mold growth resistance

S.M. Miri Tari<sup>1</sup>, A. Tarmian<sup>2\*</sup>, M. Azadfallah<sup>3</sup>, A. Abdolkhani<sup>4</sup> and D. Efhami Sissi<sup>5</sup>

1-Ph.D, Preservation and Modification of Wood, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2\*- Corresponding author, Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: tarmian@ut.ac.ir

3-Assiatant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

4-Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

5-Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: Oct., 2018

Accepted: Feb., 2019

### Abstract

Mold growth resistance of Polyurethane and Diotrol coatings containing natural (Thyme essential oil) and synthetic (IPBC) fungicides in both ordinary and microencapsulated forms was studied. Polymethyl methacrylate (PMMA) microcapsules were prepared using solvent evaporation method by means of oil emulsion formation in water. Mold growth resistance against *Aspergillus niger* was determined using Filter Paper Disc method before and after aging process as defined in ASTM D 5590 Standard. Adhesion strength and surface roughness of coated samples were also measured. Results revealed that biocide-free coatings cannot provide adequate protection against mold growth, and addition of biocides, especially IPBC, significantly improved the mold growth resistance. Even after the aging process, microencapsulated biocides were able to provide better protection against mold growth due to controlled-release mechanism and shielding-effect of polymeric shell. Although the surface roughness of polyurethane coating was increased by using of biocides in both forms, especially microencapsulated ones, its adhesion strength reduced.

**Keywords:** Biocide, mold growth, coating, microencapsulation, polyurethane, diotrol.