

اثر پیش‌تیمار قلیایی و اشباع سطحی بر بازگشت فشردگی چوب متراکم شده صنوبر

چکیده

فرایند لیگنین‌زدایی از چوب و متعاقباً فشرده‌سازی آن یکی از جدیدترین راهکارهای اصلاح چوب است که به افزایش قابل‌ملاحظه مقاومت‌های مکانیکی چوب می‌انجامد؛ اما به دلیل خروج لیگنین آب‌گریز، مشکل جذب رطوبت و بازگشت فشردگی چوب فشرده همچنان باقی می‌ماند. در تحقیق حاضر نمونه‌های چوب صنوبر متعاقب لیگنین‌زدایی با محلول هیدروکسید سدیم و سولفیت سدیم و سپس غوطه‌وری در محلول گلیسرول-اسیدسیتریک، توسط پرس نیمه‌صنعتی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت فشرده شدند. بر اساس نتایج، بازگشت فشردگی چوب لیگنین‌زدایی شده تا حد زیادی کاهش یافت. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز بر روی نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده، برقراری پیوند هیدروژنی جدید بین واحدهای سلولزی در وضعیت فشرده را تایید کرد که مویده کاهش رفتار فیزی و بازگشت فشردگی می‌باشد. اشباع با ترکیب گلیسرول-اسید سیتریک به کاهش قابل‌ملاحظه بازگشت فشردگی منجر شد. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز و همچنین بررسی ریزساختاری، حضور پلی‌استر در داخل چوب در سطح فشرده اشباع‌شده را تایید کرد.

واژگان کلیدی: لیگنین‌زدایی، فشرده‌سازی، اصلاح چوب، بازگشت فشردگی.

محمد شجاع^۱

فروغ دستوریان^{۲*}

مریم قربانی^۳

سید مجید ذبیح زاده^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

^۳ دانشیار، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

f.dastoorian@sanru.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳

مقدمه

فشرده‌سازی یکی از روش‌های اصلاحی چوب است که با افزایش چگالی، به بهبود مقاومت‌های مکانیکی آن منجر می‌شود [۱]. فرآورده‌های چوبی فشرده جایگزین خوبی برای چوب‌های با چگالی و مقاومت بالا هستند که با توجه به کاهش منابع چوبی در جهان و ضرورت استفاده از چوب‌های زراعی تند رشد که غالباً از چگالی کمتری نسبت به گونه‌های کند رشد برخوردارند، انجام تحقیقات جامع و گسترده در زمینه بهبود ویژگی‌های مکانیکی گونه‌هایی با چگالی کم امری ضروری است. از آنجاکه چگالی چوب رابطه مستقیم با ویژگی‌های مکانیکی آن دارد، می‌توان با فشرده‌سازی این خصوصیات را

بهبود بخشید [۲،۳]. با این وجود یکی از مشکلات عمده چوب فشرده، بازگشت فشردگی آن می‌باشد [۴].

چوب به دلیل دارا بودن خاصیت الاستیک، پس از فشرده‌سازی تمایل به بازگشت به حالت اولیه را دارد. بخشی از بازگشت فشردگی بلافاصله بعد از حذف بار، با آزاد شدن تنش‌های داخلی ایجادشده حین فشرده‌سازی چوب، رخ می‌دهد که به بازگشت فیزی الاستیک موسوم است؛ بخش دیگر بازگشت فشردگی نیز باگذشت زمان به وجود می‌آید که با جذب رطوبت محیط تشدید می‌شود و به حافظه شکلی چوب مرتبط است [۵]. Ito و همکاران (۱۹۹۸) سه مکانیسم کاهش خاصیت رطوبت‌پذیری چوب، برقراری اتصال‌های عرضی کووالانسی بین اجزای

با توجه به اثر مثبت پیش تیمار لیگنین زدایی در فرایند فشرده سازی چوب، به نظر می رسد ترکیب این روش با اصلاح شیمیایی گلیسرول-اسیدسیتریک در برابر پدیده بازگشت فشردگی اثر مثبتی از خود نشان دهد. گلیسرول یک پلی الکل قطبی است که می تواند به سهولت به دیواره سلولی نفوذ کند [۱۱] و تحت تأثیر حرارت و کاتالیزور با اسیدهای کربوکسیل مانند اسیدسیتریک پیوند استری تشکیل داده و موجب بهبود ویژگی های کاربردی چوب گردد [۱۲]. Essoua و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی اثر اشباع چوب با ترکیب اسیدسیتریک و گلیسرول به نسبت وزنی سه قسمت اسیدسیتریک، یک قسمت گلیسرول و یک قسمت آب مقطر و اسیدکلریدریک به مقدار ۲ درصد وزنی از کل محلول به عنوان کاتالیزور دریافتند که نمونه های اشباع شده با این ترکیب، از دوام زیستی و مقاومت مکانیکی بالاتری نسبت به نمونه های شاهد برخوردار بودند و علت این امر را به تشکیل پلیمر بین بافت چوب و تقویت ارتباط بین اجزای تشکیل دهنده دیواره سلولی چوب نسبت دادند. آن ها همچنین گزارش کردند که اشباع موجب بهبود کارایی ضدواکسیدگی به میزان ۵۴ درصد و کاهش رطوبت تعادل به میزان کمتر از نصف نسبت به نمونه های شاهد گردید [۱۲]. Hostis و همکاران (۲۰۱۷) چوب راش را با محلول اسیدسیتریک و اسیدتارتاریک به تنهایی و در ترکیب با گلیسرول اشباع کردند و سپس نمونه های اشباع شده را در معرض اصلاح گرمایی قرار دادند. بر اساس نتایج، اشباع با گلیسرول اسیدسیتریک و متعاقباً اصلاح گرمایی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد موجب افزایش دوام زیستی در برابر قارچ مولد پوسیدگی سفید و ثبات ابعاد شد. طیف سنجی زیر قرمز، تشکیل پلی استر در دیواره سلولی و برقراری اتصال های عرضی را تایید کرد که همین امر سبب جبران افت مقاومت خمشی ناشی از اصلاح گرمایی گردید. همچنین پلی استر گلیسرول-اسیدسیتریک از مقاومت بالایی در برابر آبشویی برخوردار بود [۱۳].

Berube و همکاران (۲۰۱۸) در مطالعه ای اثر کاتالیزورهای مختلف (اسیدکلریدریک، اسیدسیتریک، اسید پاراتولون سولفونیک، فسفوتونگستیک اسید و سولفات آهن) بر پلیمر شدن گلیسرول اسیدسیتریک با

چوب در وضعیت فشرده و آزادسازی تنش و کرنش الاستیک ایجاد شده حین فشردگی را برای جلوگیری از بازگشت فنری پیشنهاد کردند [۶]. تلاش هایی که تاکنون به منظور حذف بازگشت فنری با استفاده از این سه مکانیسم پیشنهادی انجام شد به افت بیشتر مقاومت ویژه انجامید. اصلاح گرمایی به ویژه به عنوان پس تیمار به کاهش قابل ملاحظه بازگشت فنری منتهی می شود، ولی به دلیل تخریب شدید اجزای سازنده چوب به افت مقاومت ویژه می انجامد [۷]. Rowell و همکاران (۲۰۰۲) نیز اظهار داشتند ترکیب تیمار بخار با دمای بالا و فشرده سازی چوب، به علت تغییر ساختار شیمیایی چوب، بهبود ثبات ابعاد را به همراه دارد [۸]. طی چند سال اخیر، برخی محققان به تاثیر مثبت پیش تیمار لیگنین زدایی بر بهبود قابل ملاحظه ویژگی های مکانیکی چوب فشرده تأکید کرده اند [۹]. طبق ادعای این محققان، چوب فشرده شده دارای مقاومت ویژه بسیار بالا (بالاتر از فلزات ساختمانی و آلیاژها) می باشد. خروج بخشی از لیگنین و همی سلولز از تیغه میانی بین دیواره سلولی اجزای سازنده چوب (فیبرها و تراکئیدها)، امکان لغزش الیاف حین فشرده سازی و متعاقباً آزادسازی تنش ها را فراهم می سازد و سلول ها بدون ایجاد لهیدگی و ترک در دیواره فشرده می شوند و بین مولکول های سلولز در وضعیت فشرده، پیوندهای هیدروژنی جدید تشکیل می شود. بدین ترتیب، فضای خالی کمتری در دیواره سلولی وجود خواهد داشت و مقاومت های مکانیکی افزایش چشم گیری خواهند یافت. نتایج song و همکاران (۲۰۱۸) نشان داد پیش تیمار لیگنین زدایی تا حد ۴۵ درصد گرچه موجب بهبود مقاومت های کاربردی شد اما نتوانست مشکل بازگشت فشردگی را به طور کامل مرتفع کند به همین علت با یک پوشش سطحی این مشکل بهبود یافت [۹]. در تحقیقات بعدی محققان دریافتند با حذف کامل لیگنین و اشباع با رزین اپوکسی می توان مقاومت های کاربردی چوب را نسبت به نمونه شاهد و نمونه اشباع نشده تا حد قابل ملاحظه ای افزایش داد به علاوه معضل بازگشت فشردگی را تا حد زیادی مرتفع کرد [۱۰]. اخیراً با توجه به استفاده از راهکارهای اصلاحی با مواد دوست دار محیط زیست از جمله ترکیب اسیدسیتریک-گلیسرول [۱۲، ۱۳] و [۱۴] و

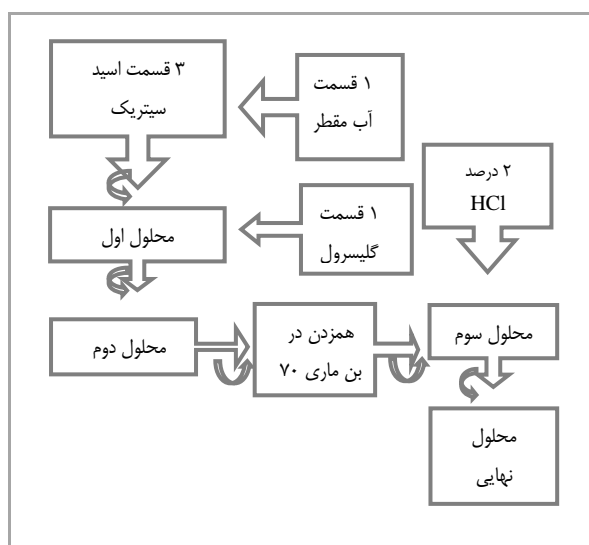
مجللی، ساخت ایران، تهیه گردید. الوارهای صنوبر پس از خشک شدن در هوای آزاد به ابعادی مطابق با ابعاد قالب فلزی ساخته شده به طول ۲۰۰ میلی‌متر، عرض ۴۰ و ضخامت ۱۵ میلی‌متر برش داده شدند و در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس قطعات چوبی خشک در دمای ۱۷۰ درجه سانتی-گراد در داخل دایجستر در محلول ۱/۲۵ مولار هیدروکسید سدیم و ۰/۲ مولار سولفیت سدیم به مدت ۹۰ دقیقه لیگنین‌زدایی شدند. پس از لیگنین‌زدایی، قطعات چوبی به منظور خروج لیگنین باقی‌مانده تا رسیدن به pH ۷/۵ با آب مقطر در حال جوش چندین مرتبه شستشو شدند. سپس نمونه‌ها در محلول اسید سیتريك - گلیسرول - آب مقطر به نسبت وزنی ۳:۱:۱ به همراه دو درصد وزنی اسیدکلریدريك نسبت به کل محلول، به‌عنوان کاتالیزور به مدت ده دقیقه قرار گرفتند. شکل ۱ مراحل تهیه محلول نهایی مورد استفاده جهت اشباع سطحی را نشان می‌دهد. فشرده‌سازی نمونه‌های چوبی در یک قالب فولادی مشبک توسط پرس هیدرولیک در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵۰ بار به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. میزان فشرده‌سازی توسط رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$CR = \frac{t_u - t_d}{t_u} * 100 \quad (1)$$

چوب را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند ثبات ابعادی نمونه‌های چوب اشباع شده با کاتالیزور اسیدکلریدريك و اسید پاراتولوئن سولفونیک ۵۰ درصد بالاتر از نمونه‌های شاهد بود. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز تشکیل پیوندهای استری در نمونه‌های اشباع‌شده را تایید کرد [۱۴]. تحقیق حاضر باهدف پیش تیمار لیگنین‌زدایی چوب تند رشد صنوبر با ترکیب هیدروکسید سدیم و سولفیت سدیم و متعاقباً اشباع با گلیسرول-اسید سیتريك در حضور کاتالیزور اسیدکلریدريك و سپس فشرده‌سازی انجام‌گرفت و تا ضمن اصلاح مکانیکی و بسپارش گلیسرول-اسیدسیتريك بین الیاف سلولزی و تشکیل اتصالات عرضی موجب افزایش مقاومت در برابر جذب آب و کاهش بازگشت فشرده‌گی چوب فشرده گردد.

مواد و روش‌ها

الوار صنوبر (Populus Spp.) از کارگاه چوب‌بری در شهرستان ساری تهیه گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل هیدروکسید سدیم با وزن مولکولی ۴۰ گرم بر مول، سولفیت سدیم خشک با وزن مولکولی ۱۲۶/۰۴ گرم بر مول، اسید هیدروکلریدك ۳۷ درصد با وزن مولکولی ۳۶/۴۶ گرم بر مول، گلیسرول ۹۹ درصد با وزن مولکولی ۹۲/۱ گرم بر مول و اسیدسیتريك جامد بدون آب با وزن مولکولی ۱۹۲/۱۳ بودند که از شرکت دکتر



شکل ۱: مراحل تهیه محلول گلیسرول-اسیدسیتريك

خروج کربوهیدرات‌ها و علت افزایش اندک شدت آن در سطح فشرده اشباع‌شده نسبت به نمونه فشرده لیگنین-زدایی شده، تشکیل پیوندهای استری است. همچنین در عدد موج 1051 cm^{-1} که بازهم متعلق به پیوند C-O است [۱۶] نیز یک پیک جدید در سطح فشرده اشباع‌شده مشاهده گردید. علت ظهور این پیک در عدد موج مذکور را می‌توان دلیل دیگری بر تشکیل پیوند استری دانست. پیک مشاهده‌شده در عدد موج 1230 cm^{-1} که مربوط به پیوند C-O در حلقه گویاسیل در لیگنین است [۱۶]، تنها در نمونه شاهد مشاهده گردید. پیک مشاهده‌شده در عدد موج 1421 cm^{-1} که مربوط به پیوند C-H در حلقه آروماتیک در لیگنین است [۱۶] در نمونه شاهد از بیشترین شدت برخوردار بود. عدد موج 1503 cm^{-1} بیشتر متعلق به پیوند C=C در حلقه آروماتیک لیگنین است [۱۶] که تنها در نمونه شاهد مشاهده شد. پیک مشاهده‌شده در عدد موج 1592 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C در حلقه آروماتیک لیگنین است [۱۶] در سطوح فشرده لیگنین‌زدایی شده کاهش یافت. در عدد موج 1457 cm^{-1} تنها در نمونه شاهد پیک مشاهده شد که متعلق به ارتعاش خمشی پیوند CH_3 در لیگنین می‌باشد [۱۶] و بر خروج لیگنین در سطوح لیگنین‌زدایی شده دلالت دارد. پیک مرتبط با ارتعاش کششی C-O [۱۶]، در نمونه شاهد در عدد موج 1157 cm^{-1} و دو سطح دیگر در عدد موج ۱۱۵۹ مشاهده شد که بیشترین شدت پیک مربوط به نمونه شاهد و کمترین مربوط به نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده بود. علت کاهش شدت این پیک در نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده، تخریب کربوهیدرات‌ها و علت افزایش اندک شدت پیک مذکور در نمونه فشرده اشباع شده تشکیل پیوندهای استری طی واکنش بسپارش گلیسرول-اسیدسیتریک می‌باشد. عدد موج 1315 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O در واحدهای سیرینجیل پهن برگان و عدد موج 1318 cm^{-1} مربوط به پیوند CH_2 در کربوهیدرات‌ها است [۱۶].

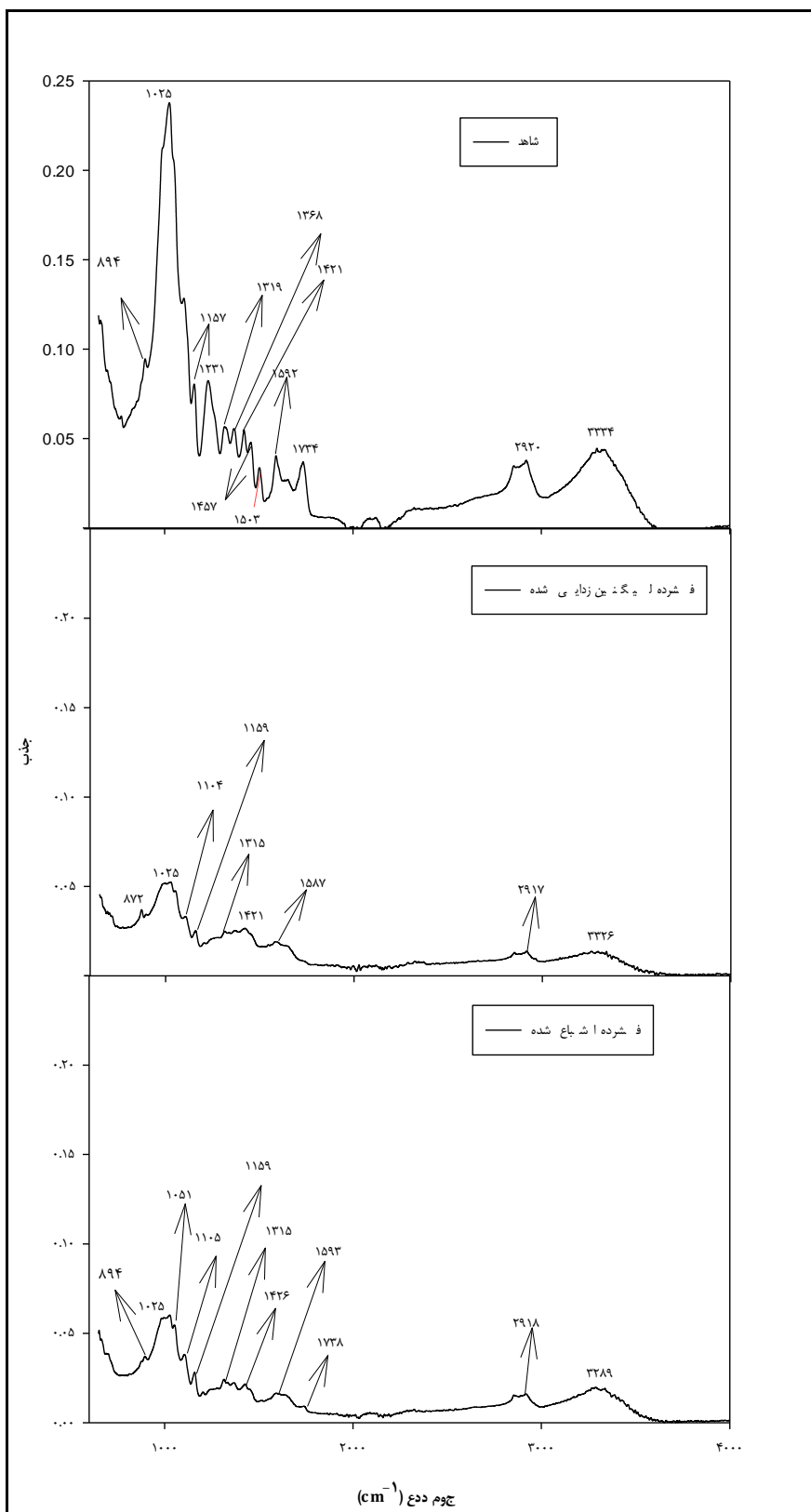
که CR: میزان فشردگی (درصد)، t_u : ضخامت قبل از فشردگی و t_d ضخامت بعد از فشردگی می‌باشد. طیف‌سنجی زیر قرمز از سطوح نمونه‌ها (ATR-FTIR) با استفاده از دستگاه Agilent Cary 630 FTIR از دامنه 4000 cm^{-1} تا 648 cm^{-1} انجام شد. بررسی ویژگی‌های ریخت‌شناسی سطح مقطع عرضی و مماسی نمونه شاهد و فشرده‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل SNE4500M) ساخت کشور کره انجام شد. به‌منظور انجام آزمون بازگشت فشردگی، نمونه‌ها به مدت ۷ روز در آب مقطر با دمای 70°C درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند [۱۵]. سپس نمونه‌ها از آون خارج شدند و به مدت یک روز در دمای 103°C درجه سانتی‌گراد خشک شدند و مجدداً ضخامت آن‌ها با کولیس دیجیتال با دقت 0.01 میلی‌متر اندازه‌گیری شد. تعداد تکرار برای این آزمون ۸ نمونه بود. میزان بازگشت فشردگی از رابطه ۲ محاسبه شد:

$$R_s = (T_r - T_c) / (T_0 - T_c) \times 100 \quad (2)$$

که R_s : بازگشت فشردگی (درصد)، T_r : ضخامت خشک بعد از غوطه‌وری، T_c : نمایانگر ضخامت خشک بعد از فشردگی و T_0 ضخامت قبل از فشردگی است.

نتایج و بحث

میزان فشردگی مطابق رابطه ۱ محاسبه گردید و مقدار آن ۸۰ درصد به دست آمد. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز برای نمونه شاهد و نمونه‌های فشرده لیگنین‌زدایی شده و فشرده اشباع‌شده در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پیک مشاهده‌شده در عدد موج 1025 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O در سلولز است [۱۶]، در نمونه شاهد از بیشترین شدت برخوردار بود و کمترین شدت متعلق به نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده بود. علت کاهش شدت این پیک در نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده،



شکل ۲. طیف‌سنجی زیر قرمز نمونه شاهد و نمونه‌های فشرده لیگنین‌زدایی شده و فشرده اشباع‌شده

خواهد شد [۱۷] در نمونه شاهد پیک مذکور در عدد موج 3334 cm^{-1} مشخص شد و در نمونه فشرده لیگنین زدایی شده این پیک در عدد موج 3326 cm^{-1} و در سطح فشرده اشباع شده در عدد موج 3289 cm^{-1} نمایان شد که بیشترین شدت موج مربوط به نمونه شاهد بوده است. در سطح فشرده اشباع شده افزایش اندک شدت پیک مذکور نسبت به سطح فشرده لیگنین زدایی شده مشاهده گردید. علت انتقال پیک به عدد موج پایین تر در نمونه فشرده لیگنین زدایی شده کاهش گروه های هیدروکسیل الکلی موجود در سلولز و همی سلولز و انتقال آن به عدد موج پایین تر در نمونه فشرده اشباع شده به دلیل افزایش گروه های هیدروکسیل متعلق به گروه های کربوکسیل اسیدسیتریک می باشد. علت کاهش شدت پیک مذکور در سطح فشرده لیگنین زدایی شده نسبت به شاهد، حذف همی سلولز و بخش آمورف سلولز حین فرایند لیگنین زدایی می باشد. همچنین پهن تر شدن شدت پیک مذکور در نمونه فشرده لیگنین زدایی شده، موید برقراری پیوند هیدروژنی جدید بین میکروفیبریل های سلولزی در اثر فشرده سازی است.

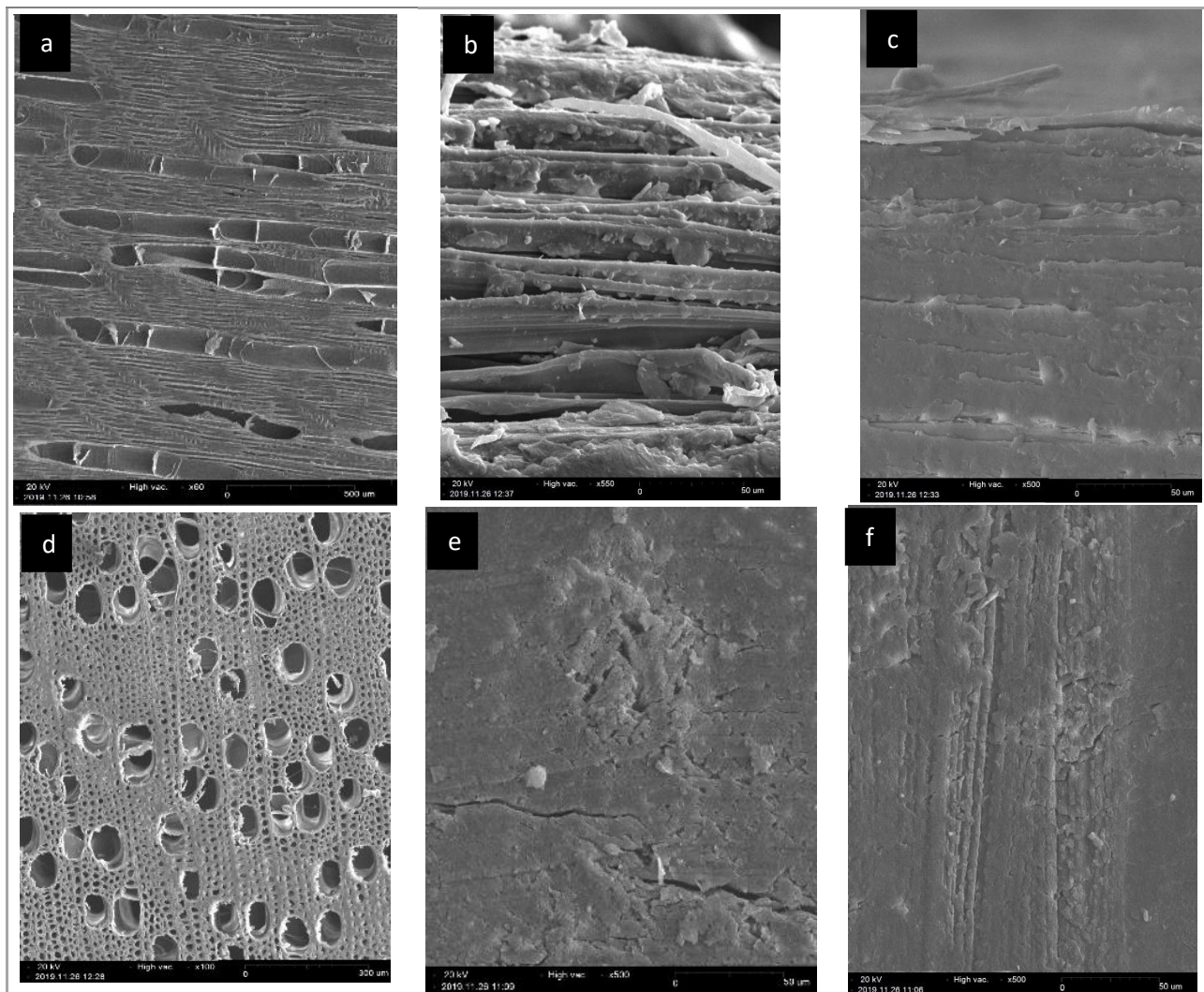
پیک 1159 cm^{-1} که نشان دهنده پیوند C-O می باشد [۱۶] هم در نمونه فشرده لیگنین زدایی شده و هم در نمونه فشرده اشباع شده به علت حذف کربوهیدرات ها کاهش قابل ملاحظه ای نسبت به نمونه شاهد داشت. در نمونه فشرده اشباع شده شدت این پیک نسبت به نمونه صرفاً فشرده لیگنین زدایی شده اندکی افزایش یافت که نشان دهنده تشکیل پیوندهای استری در این سطح است.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مقطع شعاعی و عرضی نمونه های شاهد و فشرده را نشان می دهد. شکل a- ۳ و ۳-d که به ترتیب مربوط به مقطع شعاعی و عرضی نمونه های شاهد می باشد، حفرات آوندی و حفره فیبرها را نشان می دهد که پس از فشردگی در شکل های ۳-b و e- ۳ در نمونه های فشرده لیگنین زدایی شده این حفرات تا حد زیادی بسته شده اند؛ به ویژه در مقطع عرضی که هیچ اثری از حفره نمایان نیست و نتایج طیفسنجی زیر قرمز نیز برقراری پیوند هیدروژنی بین الیاف حین فشردگی را تایید می کند، هرچند در مقطع شعاعی (شکل ۳-b) کانال های آوندی لهیده شده قابل رؤیت می باشد. در شکل

در نمونه های مورد بررسی پیک مذکور در عدد موج 1319 cm^{-1} برای نمونه شاهد و با شدت تقریباً دو برابر نسبت به دو سطح دیگر مشاهده گردید. در دو سطح فشرده شدت این پیک کاهش یافت که علت را می توان به خروج واحدهای لیگنین و همچنین تخریب همی سلولزها حین فرایند لیگنین زدایی نسبت داد. پیک گستره 1720 cm^{-1} تا 1750 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی C=O استیل یا اسید کربوکسیل لیگنین و همی سلولز است [۱۶]. در نمونه شاهد پیک مذکور در عدد موج 1734 cm^{-1} و در نمونه فشرده اشباع شده در عدد موج 1738 cm^{-1} البته با شدت بسیار کمتر مشاهده گردید. در نمونه صرفاً فشرده لیگنین زدایی شده این پیک حذف گردید. علت حذف این پیک در نمونه فشرده لیگنین زدایی شده خروج بخش زیادی از لیگنین و همی سلولز طی فرایند لیگنین زدایی می باشد. ظهور مجدد پیک مذکور در نمونه فشرده اشباع شده مرتبط با گروه های استری ناشی از واکنش بسپارش بین گلیسرول و اسیدسیتریک و همین طور بین گروه های کربوکسیل اسیدسیتریک و گروه های هیدروکسیل چوب است. انتقال پیک به عدد موج بالاتر در نمونه فشرده اشباع شده دلیلی برافزایش تشکیل استر در این سطح می باشد [۱۴]. پیک محدوده 2855 cm^{-1} تا 2950 cm^{-1} که به ارتعاش کششی C-H مربوط است [۱۶] در نمونه شاهد در عدد موج 2920 cm^{-1} با شدت بیشتر نسبت به دو پیک دیگر مشاهده گردید. افزایش اندک در شدت پیک مذکور در نمونه فشرده اشباع شده نسبت به نمونه فشرده لیگنین زدایی شده مشاهده گردید. علت کاهش شدید شدت این پیک در نمونه فشرده لیگنین زدایی شده تخریب همی سلولز و سلولز حین فرایند لیگنین زدایی می باشد. علت افزایش اندک شدت این پیک در نمونه فشرده اشباع شده نسبت به نمونه فشرده لیگنین زدایی شده مربوط به پیوند C-H در اسیدسیتریک است. پیک مربوط به گروه های هیدروکسیل الکلی در گستره عدد موج 3300 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} و گروه های هیدروکسیل اسیده های کربوکسیل در عدد موج 2500 cm^{-1} تا 3300 cm^{-1} قرار دارد [Error! Bookmark not defined]. برقراری پیوند هیدروژنی منجر به انتقال این پیک به عدد موج پایین تر و ظهور پیک های پهن تر

مشاهده می‌شود که در مقطع عرضی و شعاعی نمونه فشرده اشباع‌شده، پلی‌استر تشکیل شده تا حد زیادی سبب پر شدن ترک‌هایی که حین فشردگی ایجاد شده است، می‌گردد.

۳-۳ که مربوط به مقطع شعاعی نمونه فشرده اشباع‌شده می‌باشد، آوندها کاملاً با پلی‌استر پر شده‌اند. البته نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز تشکیل پلی‌استر و برقراری پیوند استری بین گروه‌های هیدروکسیل چوب و پلی‌استر را تایید می‌کند (شکل ۲). در شکل ۳-e و شکل ۳-f



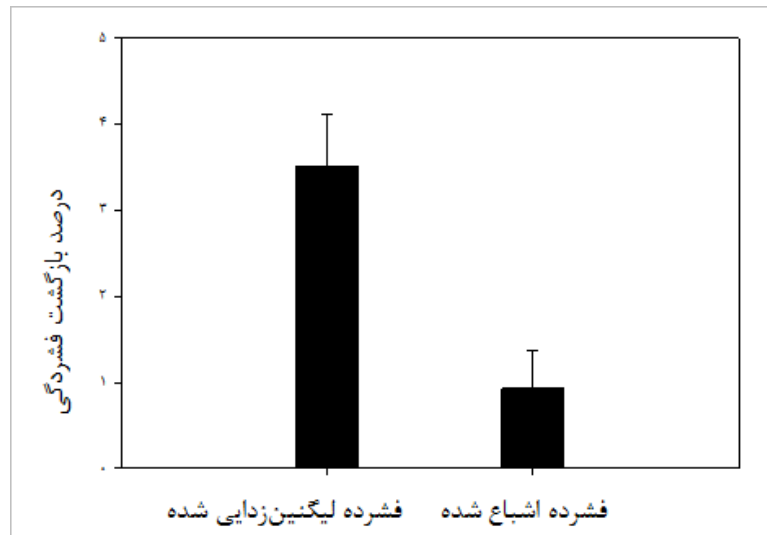
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مقطع شعاعی و عرضی نمونه‌های شاهد و فشرده‌شده: (a) مقطع شعاعی نمونه شاهد، (b) مقطع شعاعی نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده، (c) مقطع شعاعی نمونه فشرده اشباع‌شده، (d) مقطع عرضی نمونه شاهد، (e) مقطع عرضی نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده و (f) مقطع عرضی نمونه فشرده اشباع‌شده

فشرده اشباع‌شده به مقدار معنی‌داری کمتر از نمونه صرفاً فشرده لیگنین‌زدایی شده (کاهش تقریباً هفتاد درصدی) بود. نتایج داده‌های طیف‌سنجی زیر قرمز در سطح فشرده-لیگنین زدایی شده مبین کاهش گروه‌های هیدروکسیل الکلی و برقراری پیوند هیدروژنی بین الیاف در اثر فشردگی زیاد و خروج لیگنین می‌باشد که باز آرای الیاف و میکروفیبریل‌ها و آزاد سازی تنش را توجیه می‌کند.

شکل ۴ نشان می‌دهد که به‌طور کلی میزان بازگشت فشردگی برای نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده بسیار کم (۳/۵ درصد برای نمونه فشرده لیگنین‌زدایی شده) بود. علت این امر را می‌توان به تخریب همی سلولز و بخشی از لیگنین و فراهم آوردن فضای کافی برای نوآرایی میکروفیبریل‌های سلولزی و آزادسازی تنش حین زمان طولانی پرس نسبت داد. میزان بازگشت فشردگی در سطح

کاهش بیشتر بازگشت فشردگی را در نمونه‌های فشرده اشباع شده نسبت به سطح صرفاً فشرده لیگنین زدایی شده توجیه می‌کند.

همچنین نتایج طیف‌سنجی در سطح فشرده اشباع شده نشان‌دهنده برقراری پیوند استری بین گلیسرول-اسیدسیتریک و گروه‌های هیدروکسیل چوب بود که



شکل ۴. بازگشت فشردگی نمونه فشرده لیگنین زدایی شده و فشرده اشباع شده

فبری و بازگشت فشردگی می‌باشد. اشباع با ترکیب گلیسرول-اسید سیتریک اثر معناداری بر کاهش جذب آب نداشت ولی به کاهش قابل‌ملاحظه بازگشت فشردگی منجر شد. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز و همچنین بررسی ریزساختاری، حضور پلی‌استر در داخل چوب در سطح فشرده اشباع شده را تایید کرد.

نتیجه‌گیری

نتایج آزمون بازگشت فشردگی بیانگر این بود که پیش تیمار لیگنین زدایی منجر به حذف لیگنین از سطح نمونه‌ها گردید و بازگشت فشردگی چوب فشرده را تا حد زیادی کاهش داد. نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز، برقراری پیوند هیدروژنی جدید بین واحدهای سلولزی در وضعیت فشرده را تایید کرد که دلیل خوبی برای کاهش رفتار

منابع

- [1] Stamm, A.J., 1964. Wood and Cellulose Science, New York: Ronald Press, p. 549.
- [2] Blomberg, J., Persson, B., and Blomberg, A., 2005. Effects of semi-isostatic densification of wood on the variation in strength properties with density. Wood Science and Technology, 39(5): 339-350.
- [3] Dwianto, W., Inoue, M., Tanaka, F. and Norimoto, M., 1998. The Permanent Fixation of Compressive Deformation in Wood by Heat Treatment. In: Proceeding of 3rd Pacific Rim Bio-Based Composite Symposium, Kyoto, Japan, pp. 231-9.
- [4] Morsing, N., and Hoffmeyer, P., 1998. Densification of Wood. The influence of hygrothermal treatment on Compression of beech perpendicular to grain. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU) (BYG-Rapport; 79).
- [5] Neyses, B., 2016. Surface-Densified Wood – From Laboratory-Scale Research towards a Competitive Product. Licentiate Thesis, Luleå University of Technology. 60.

- [6] Ito, Y., Tanahashi, M., Shigematsu, M., Shinoda, Y., and Ohta, C. 1998. Compressive-molding of wood by high-pressure steam-treatment: Part 1. Development of compressively molded squares from thinnings. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 52(2): 211-216.
- [7] Saito, F., 1973. Springback of Hot-Pressed Wood in Humidification and Water Soaking Tests. *Mokuzai Gakkaishi*, 19: 221-6.
- [8] Rowell, R.M., Lange, R., McSweeney, J., and Davis, M., 2002. Modification of Wood Fiber Using Steam. In: *Proceedings of 6th Pacific RimBio-Based Composites Symposium*, p. 606-15
- [9] Song, J., Chen, C., Zhu, S., Zhu, M., Dai, J., Ray, U., and Yao, Y., 2018. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. *Nature*, 554: 224-228.
- [10] Keplinger, T., Frey, M., & Burgert, I. (2018, March). Versatile strategies for the development of wood-based functional materials. In *Bioinspiration, Biomimetics, and Bioreplication VIII* (Vol. 10593, p. 1059313). International Society for Optics and Photonics.
- [11] Demirbas, A., 1998. Aqueous glycerol delignification of wood chips and ground wood. *Bioresource Technology*, 63(2): 179-185.
- [12] Essoua, G. G. E., Blanchet, P., Landry, V., and Beauregard, R., 2016. Pine Wood Treated with a Citric Acid and Glycerol Mixture: Biomaterial Performance Improved by a Bio-byproduct. *BioResources*, 11(2): 3049-3072.
- [13] L'Hostis, C., Thévenon, M. F., Fredon, E., and Gérardin, P., 2018. Improvement of beech wood properties by in situ formation of polyesters of citric and tartaric acid in combination with glycerol. *Holzforschung*, 72(4): 291-299.
- [14] Berube, M. A., Schorr, D., Ball, R. J., Landry, V., and Blanchet, P., 2018. Determination of in situ esterification parameters of citric acid-glycerol based polymers for wood impregnation. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3): 970-979.
- [15] Rautkari, L., Properzi, M., Pichelin, F., and Hughes, M., 2009. Surface modification of wood using friction. *Wood science and technology*, 43(3-4): 291.
- [16] Pandey, K. K., 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12): 1969-1975.
- [17] Lee, C. M., Kubicki, J. D., Fan, B., Zhong, L., Jarvis, M. C., and Kim, S. H., 2015. Hydrogen-bonding network and OH stretch vibration of cellulose: comparison of computational modeling with polarized IR and SFG spectra. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(49), 15138-15149.

Effect of alkaline pretreatment and surface impregnation on the set recovery of densified poplar wood

Abstract

Delignification and subsequently densification of wood is one of the newest approaches leads to a considerable improvement in mechanical properties of wood. However, because removal of the hydrophobic lignin, the problem of set recovery is still remained. In the present study, the poplar wood samples were chemically treated with sodium hydroxide and sodium sulfite solution and then were soaked in the solution of glycerol-citric acid; then densification was conducted in a pilot hydraulic press at temperature of 100°C for duration of 24 hours. Set recovery of the densified samples was decreased considerably, however removal of the hydrophobic lignin led to increase of the thickness swelling and anti-swelling efficiency became negative. Results of infrared spectroscopy on the delignified densified samples proved the formation hydrogen bonding between cellulosic units in compressed state which is a good reason for decreasing the set recovery. Surface impregnation with glycerol-citric acid combination led to a considerable reduction of set recovery. The infrared spectroscopy and also the microscopic study showed the presence of polyesters in the microstructure of the densified-impregnated samples.

Keywords: Delignification, Densification, Wood modification, Set recovery.

M. shoja¹
F. Dastoorian^{2*}
M. Ghorbani³
S. M. Zabihzadeh³

¹ M.Sc. Student, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Dep. Of Wood & Cellulosic Products Engineering

² Assistant Professor, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Dep. Of Wood & Cellulosic Products Engineering

³ Associate Professor, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Dep. Of Wood & Cellulosic Products Engineering

Corresponding author:
f.dastoorian@sanru.ac.ir

Received: 2020/01/07
Accepted: 2020/02/02