

# مایع سازی ضایعات لیگنوسلولزی با استفاده از حلال اتیلن کربنات: اثر متغیرهای فرایندی بر ویژگی‌ها

سهیلا دانشور، ربیع بهروز\*<sup>+</sup>، سعید کاظمی نجفی

دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

گیتی میرمحمدصادقی

گروه پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

**چکیده:** اتیلن کربنات به عنوان یک حلال مایع سازی جدید به منظور ایجاد یک فرایند مایع سازی سریع برای تبدیل ضایعات لیگنوسلولزی به مواد شیمیایی سودمند انتخاب شد. خاک اره چوب راش با استفاده از اتیلن کربنات به عنوان حلال و سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست در دمای زیاد ( $110^{\circ}\text{C}$  -  $160^{\circ}\text{C}$ ) در سه زمان (۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه) برای تهیه پلی‌ال مناسب مایع سازی شد. پس از فرایند مایع سازی در دماها و زمان‌های گوناگون و بررسی ویژگی‌های مقدار عدد هیدروکسیل، عدد اسیدی و بازده پلی‌ال دیده شد که، دمای  $130^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای مناسب برای تولید پلی‌ال بود. سپس به منظور تعیین زمان مناسب برای تولید پلی‌ال در این دما فرآیند مایع سازی در زمان‌های گوناگون (۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) ادامه یافت که در نتیجه، زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان مناسب برای تولید پلی‌ال انتخاب شد. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش دما و زمان مایع سازی مقدار عدد اسیدی، بازده و گرانشی پلی‌ال افزایش، ولی مقدار عدد هیدروکسیل کاهش یافت. آنالیز طیف سنجی FT-IR، حضور گروه‌های هیدروکسیل (OH) را در خاک اره راش مایع شده (پلی‌ال) نشان داد و تأیید کرد که خاک اره چوب به عنوان منبع پلی‌ال زیستی می‌باشد. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که، پلی‌ال زیستی برای تهیه فرآورده‌های پلیمری از جمله چسب پلی‌یورتان مناسب می‌باشد. آنالیز آماری نشان داد که تغییرهای عدد هیدروکسیل، عدد اسیدی، بازده و گرانشی با افزایش دما و زمان تفاوت معناداری دارد.

**واژه‌های کلیدی:** اتیلن کربنات؛ فرآیند مایع سازی؛ خاک اره چوب راش؛ پلی‌ال زیستی.

**KEYWORDS:** Ethylene carbonate; Liquefaction process; Beechwood sawdust; Bio Polyol

## مقدمه

همچنین نرخ رشد سریع شهرنشینی در دهه‌های گذشته، کاهش کیفیت آب، تبدیل به یک تهدید بهداشت عمومی شده است. منابع زیست توده لیگنوسلولزی بیش‌ترین جایگزین منابع فسیلی بوده که پژوهشگران در چند دهه اخیر در جستجوی تبدیل این مواد

افزایش سریع تقاضای جهانی برای انرژی و سوخت و همچنین کاهش ذخیره سوخت فسیلی و مشکل‌های زیست محیطی در دهه اخیر پژوهشگران را به سوی استفاده از منابع تجدیدپذیر و آلی مشتق شده از پسماندهای لیگنوسلولزی زراعی و جنگلی سوق داده است [۷].

\*E-mail: rabi.behrooz@modares.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

در تهیه فراورده‌های پلی‌یورتان به کار رود [۷]. با واکنش، مواد لیگنوسولوزی را می‌توان با استفاده از معرف‌های مایع سازی مانند فنول یا پلی‌هیدریک الکل‌ها به مواد محلول در حلال‌های آلی مانند دی‌وکسان، دی‌متیل سولفوکساید، دی‌متیل فرمامید، استون یا متیل الکل که به طور گسترده استفاده می‌شدند، تبدیل کرد [۲۰].

پژوهشگرانه تازگی پلی‌هیدریک الکل‌هایی مانند اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن گلیکول و گلیسرول خام [۲۱، ۱۵، ۱۲، ۴] و همچنین کربنات استرهایی مانند اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات [۲۶] را به جای فنول به عنوان حلال مایع سازی مواد لیگنوسولوزی در حضور کاتالیست‌های دمای زیاد در فشار اتمسفر مورد استفاده قرار داده‌اند. دمای فرآیند مایع سازی به نوع کاتالیست به کار رفته در فرایند بستگی دارد، در صورت استفاده از کاتالیست بازی در این فرایند دمای مایع سازی در حدود  $250^{\circ}\text{C}$  و در صورت استفاده از کاتالیست اسیدی دما در  $170^{\circ}\text{C}$  -  $150^{\circ}\text{C}$  بوده تا به بیشینه بازده قابل پذیرش مایع سازی برسد [۹].

فرایند مایع‌سازی زیست توده لیگنوسولوزی با استفاده از حلال‌ها از طریق واکنش حلال‌کافت انجام می‌گیرد، در این واکنش پیوندهای شیمیایی (پیوندهای گلیکوزیدی) موجود در ساختار سلولز و همی سلولز گسسته شده و به اجزای کوچک تبدیل می‌شود. در مرحله‌های آغازین فرایند مایع‌سازی همی سلولز و بخش‌های آمورف (بی‌شکل) سلولز تبدیل به فاز مایع می‌شوند، زیرا ساختار بی‌شکل بیش‌تر در دسترس حلال‌ها می‌باشد. برعکس مایع‌سازی ساختار بلوری سلولز به دلیل دسترسی کم‌تر حلال مایع‌سازی به آن بخش آهسته‌تر اتفاق می‌افتد و این بخش در مرحله‌های پایانی فرایند مایع‌سازی تبدیل به فاز مایع می‌شود [۳۳، ۳۰، ۹].

با استفاده از روش مایع‌سازی پژوهشگران بسیاری مطالعه‌هایی را انجام دادند. *D'Souza* و همکاران، (۲۰۱۳ میلادی) با استفاده از پلی‌هیدریک الکل‌ها موفق به تهیه پلی‌ال از پوست درخت شدند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که فرایند مایع‌سازی تغییرهای زیادی در ترکیب‌های پوست ایجاد می‌کند [۴]. در مطالعه دیگری *Zhang* و همکاران، (۲۰۱۴ میلادی) با استفاده از فرایند مایع‌سازی چوب اثر پلی‌هیدریک الکل‌ها را روی ترکیب‌های دیواره سلولی در سه دمای ( $140^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $160^{\circ}\text{C}$ ) مطالعه کردند. آن‌ها از این مطالعه نتیجه گرفتند که، با افزایش دمای مایع‌سازی سرعت مایع‌سازی می‌تواند افزایش یابد. در دمای کم همی سلولزها و لیگنین دیواره سلولی مستعد مایع‌سازی هستند و به طور کامل مایع‌سازی می‌شوند و در دمای زیاد همی سلولزها، لیگنین و سلولز به طور کامل می‌توانند مایع‌سازی

به فرآورده‌های سودمند و قابل استفاده دوباره بوده‌اند. منابع زیست توده لیگنوسولوزی شامل ضایعات چوبی، گیاهان آبی، فراورده‌های کشاورزی، و مواد دورریز و زباله‌های شهری و حیوانی هستند که به عنوان منابع بالقوه سوخت و مواد شیمیایی در نظر گرفته شده‌اند [۷، ۲]. امروزه، مقادیر زیاد مواد لیگنوسولوزی مانند ضایعات چوبی به دست آمده از مواد ساختمانی، خاک اره، ضایعات کاغذ و پوست سوزانده می‌شوند یا در محیط‌ها می‌شوند. منبع‌های لیگنوسولوزی به دلیل ارزان، فراوان و تجدیدپذیر بودن، مورد توجه می‌باشند [۲۶]. پالایش زیستی قابلیت تبدیل زیست توده لیگنوسولوزی به سوخت زیستی، فراورده‌های شیمیایی با ارزش افزوده یا فرآورده‌های زیستی و همزمان کاهش ضایعات و انرژی را دارا می‌باشد [۱۱، ۱]. از سال ۲۰۱۰ میلادی، تولید جهانی سوخت زیستی بر روی تولید سوخت‌های نسل اول، اتانول و بیودیزل ازن شاسته، قندها و سبزیجات و روغن متمرکز شده است. فناوری‌های تبدیل زیست توده به طور گسترده به دو دسته تقسیم می‌شود: تبدیل بیوشیمیایی و ترموشیمیایی. تبدیل ترموشیمیایی در مقایسه با تبدیل‌های بیوشیمیایی در چندین دما در حضور کاتالیست‌های مناسب برای تهیه فراورده‌های مایع از منابع گوناگون انجام می‌گیرد. به‌طور کلی، تبدیل ترموشیمیایی بسیار سریع‌تر از تبدیل بیوشیمیایی است [۷، ۶، ۲].

زیست توده لیگنوسولوزی شامل پسماندهای زراعی و جنگلی [۲۹، ۱۷، ۱۳، ۱۲] از سه پلیمر شامل سلولز، همی سلولزها و لیگنین تشکیل شده است. این منابع دارای گروه‌های هیدروکسیل می‌باشند. این گروه‌ها مواضع واکنشی بالقوه‌ای در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی هستند [۱۰]. زیست توده لیگنوسولوزی با گروه‌های هیدروکسیل به عنوان ماده اولیه پتانسیل تولید پلی‌ال با منشا زیستی و پلی‌یورتان را داراست.

مواد زیست توده لیگنوسولوزی جامد بوده و برای تبدیل به پلی‌ال مایع نیاز به فرایندی به نام مایع‌سازی دارد. از زمانی که چوب و سلولز توسط *FierzDavid* (۱۹۲۵ میلادی) به مایع تبدیل شد، مطالعه‌های بی‌شماری روی مایع‌سازی منابع زیستی انجام گرفت [۵]. به تازگی روش‌هایی توسعه یافته است که می‌توانند مواد لیگنوسولوزی را به طور کامل مایع‌سازی کنند. فرآیند مایع‌سازی مواد لیگنوسولوزی (چوب) یک فرآیند شیمیایی است که ترکیب‌های ماکرومولکول چوب و افسپارش شده و به مایع تبدیل می‌شود. این فراورده‌ی مایع‌سازی شده دارای گروه‌های حلقوی و خطی بسیاری بوده که، می‌تواند به عنوان جایگزین مناسب پلی‌ال با منشا نفتی

مایع سازی و از سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست استفاده شد. هر دو ماده از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

### فرایند مایع سازی

نخست اتیلن کربنات و سولفوریک اسید (۹۸٪) درون بالن سه دهانه مجهز به کندانسور، دماسنج و همزن ریخته شدند و بالن در درون حمام روغن از پیش گرم شده قرار داده شد. پس از رسیدن دمای مخلوط درون بالن به دمای مورد نظر، خاک اره چوب راش با اندازه ذره‌ها عبور کرده از مش ۴۰ و مانده روی مش ۶۰ که پیش‌تر در آن خشک شده بود به آن افزوده شد (نسبت مواد لیگنوسلولزی به حلال: ۱ به ۵). زمان مایع سازی از زمان افزودن خاک اره به محتویات درون بالن در نظر گرفته شد. پس از پایان مایع سازی، بالن از کندانسور جدا شده و برای متوقف شدن فرایند واکنش، بالن داخل آب سرد قرار داده شد. (شکل ۱) تصویر شمایی مربوط به فرایند مایع سازی و تهیه پلی‌ال از خاک اره چوب راش را نشان می‌دهد. عملیات مایع سازی خاک اره چوب راش در ۶ سطح دمایی ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰، ۱۴۰، ۱۵۰ و ۱۶۰°C درجه سلسیوس و ۳ سطح زمانی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه برای تهیه پلی‌ال زیستی با ویژگی‌های مناسب انجام شد.

### اندازه‌گیری مقدار پسماند و بازده مایع سازی

در این پژوهش اندازه‌گیری بازده و پسماند مایع سازی مطابق با روش Yamada و Ono و همکاران، (۱۹۹۹ میلادی) انجام گرفت [۲۶]. ۲ گرم پلی‌ال با استفاده از ۵۰ میلی لیتر محلول دیوکسان - آب با نسبت حجمی ۱ به ۴ رقیق و مخلوط به مدت یک روز هم زده شد. سپس مخلوط حل شده با کمک سامانه خلا - صافی صاف شده و مقدار پسماند در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت در درون آن خشک شد. سپس نسبت پسماند خشک شده وزن شده و مقدار پسماند و بازده مایع سازی به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد.

$$(1) \quad 100 \times \frac{\text{وزن خشک پسماند}}{\text{وزن خشک ماده اولیه}} = \text{مقدار پسماند} (\%)$$

$$(2) \quad 100 \times (\text{مقدار پسماند}) - 1 = \text{بازده مایع سازی} (\%)$$

### اندازه‌گیری عدد اسیدی

عدد اسیدی پلی‌ال مطابق با استاندارد ASTM D4662-08 تعیین شد [۲۳]. ۲ گرم پلی‌ال در ۵۰ میلی لیتر محلول اتانول حل شد.

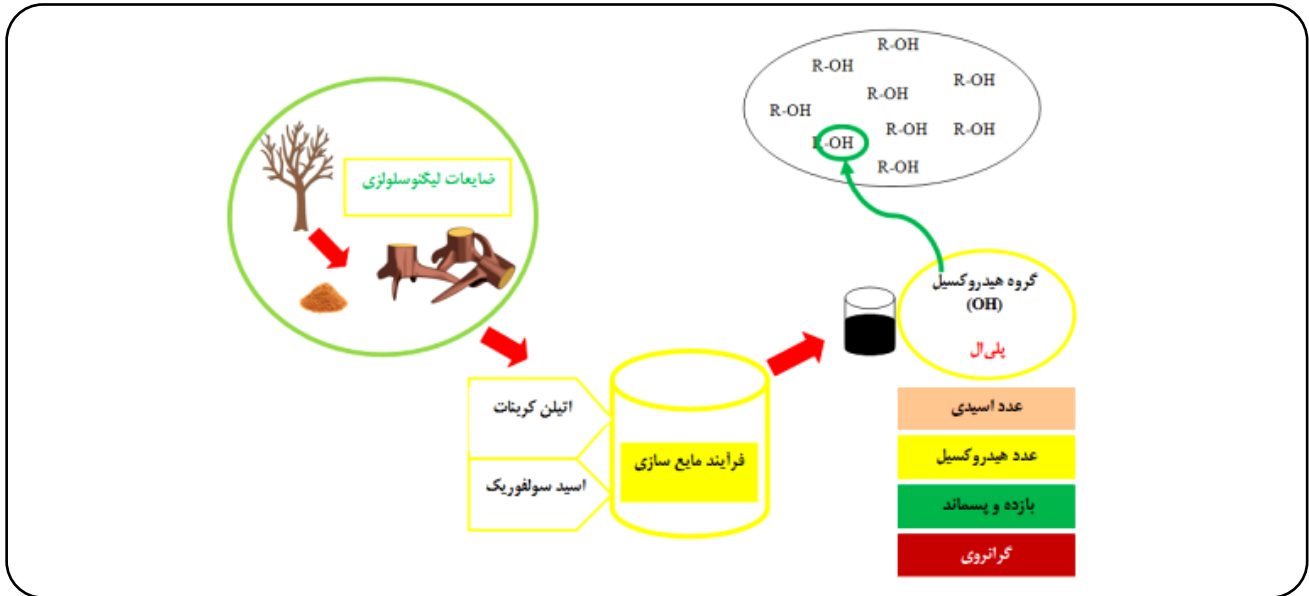
شوند [۳۲]. Kosmela و همکاران، (۲۰۱۶ میلادی) پلی‌ال زیستی را از طریق مایع سازی سلولز با استفاده از گلیسرول خام تهیه کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که پارامترهای بهینه برای تولید پلی‌ال زیستی با بازده ۹۴٪ را می‌تواند واکنش مایع سازی ۱۵۰°C و مدت زمان ۶ ساعت به دست آورد [۱۲]. Leite و همکاران (۲۰۱۸ میلادی) با مایع سازی تفاله لیمو با حلال گلیسرول خام در دمای ۱۲۰°C و مدت زمان یک ساعت پلی‌ال مناسبی تهیه کردند. ضایعات تفاله لیمو یک منبع لیگنوسلولزی تشکیل شده از سلولز، همی سلولز و لیگنین می‌باشد. آن‌ها نتیجه گرفتند که، این پلی‌ال به دلیل قیمت پایین، همچنین از نظر بهبود اقتصادی و زیست محیطی پتانسیل کاربرد در تولید پلی‌یورتان را دارد. هم چنین مطالعه‌ها نشان داد که، امکان استفاده از ضایعات کشاورزی به عنوان ماده اولیه تجدید پذیر در پالایش زیستی برای تولید فراورده‌های زیستی وجود دارد [۱۵].

در مطالعه دیگری Yamada و همکاران، (۱۹۹۹ میلادی) سرعت مایع سازی پلی‌هیدریک الکل‌ها و اتیلن کربنات را با هم مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که، اتیلن کربنات در مقایسه با حلال‌های پلی‌هیدریک الکل ثابت دی‌الکتریک زیادتری دارد و مایع سازی را با سرعت بیش‌تر و مدت زمان کم‌تر و بازده زیادتر انجام می‌دهد. ثابت دی‌الکتریک اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات به ترتیب (۴۰°C) ۸/۸۹ و (۲۵°C) ۹/۶۴ می‌باشد [۲۲]. حلال اتیلن کربنات باعث مایع سازی کامل سلولز و چوب پهن‌برگ و همچنین باعث مایع سازی با پسماند کم و بازده زیاد می‌شود. به هر حال، اشکال عمده در مصرف پلی‌هیدریک الکل‌ها سرعت کم و نیاز به دمای زیاد برای فرایند مایع سازی می‌باشد [۲۶]. در این مطالعه هدف بررسی کاربرد اتیلن کربنات به عنوان حلال برای مایع سازی با سرعت و بازده زیاد و تهیه پلی‌ال زیستی از خاک اره چوب راش که از ضایعات عمده کشور است، می‌باشد. به طوری که، این پلی‌ال زیستی پتانسیل کاربرد در ساخت انواع فراورده‌های پلیمری از جمله (چسب پلی‌یورتان) را داشته باشد.

## بخش تجربی

### مواد مورد نیاز برای مایع سازی

خاک‌اره چوب راش به عنوان ماده اولیه لیگنوسلولزی با ذره‌هایی با اندازه مش ۶۰ در درون آن با دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای فرایند مایع سازی از اتیلن کربنات به عنوان حلال



شکل ۱. تصویر شمایی از فرایند مایع سازی و تهیه پلی ال

با استفاده از pH متر تیترا شد. سپس عدد هیدروکسیل (mg KOH/g) با استفاده از معادله (۴) محاسبه شد.

$$(۴) \text{ عدد اسیدی} + \frac{(B-A)N \times 56.1}{W} = \text{عدد هیدروکسیل (mgKOH/g)}$$

A: حجم محلول سدیم هیدروکسید مورد نیاز برای تیتراسیون نمونه مایع سازی شده (mL)  
 B: حجم محلول بلانک (mL)  
 N: نرمالیتته محلول سدیم هیدروکسید  
 W: وزن نمونه مایع سازی شده (g)

#### تعیین گرانروی پلی ال

گرانروی پلی ال مطابق با استاندارد ASTM D4878-08 با استفاده از دستگاه گرانروی سنج چرخان در دمای  $25 \pm 0.5$  تعیین شد [۲۵].

#### طیف سنجی FT-IR

طیف سنجی فروسرخ به منظور مقایسه گروه‌های عاملی با استفاده از دستگاه FT-IR ساخت Thermo آمریکا مدل AVATAR با روش KBr در طول موج بین  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  بر روی نمونه‌های پودر و خشک شده چوب راش و پلی ال انجام گرفت.

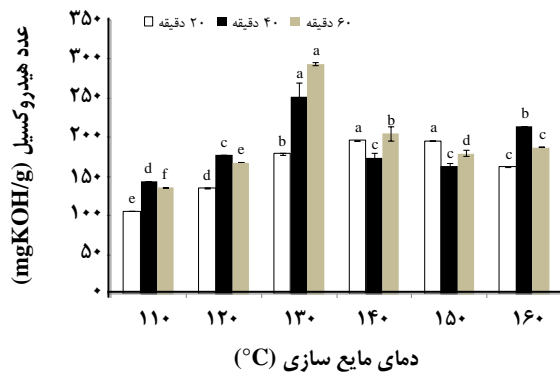
سپس مخلوط را با محلول استاندارد (سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال) تیترا شد. پس از آن عدد اسیدی (نمونه mg KOH /g) با معادله (۳) محاسبه شد.

$$(۳) \text{ عدد اسیدی (mgKOH/g)} = \frac{(C-B)N \times 56.1}{W}$$

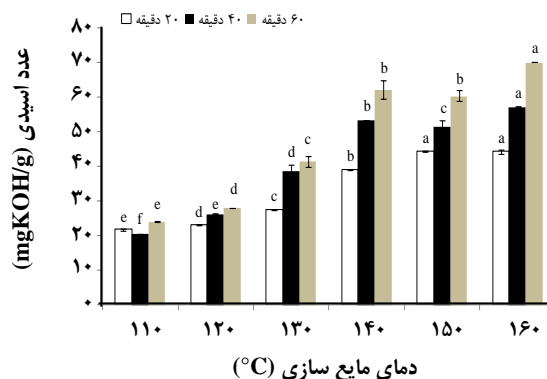
C: حجم تیتراسیون محلول سدیم هیدروکسید در نقطه هم ارزی (equivalence point) (mL)  
 B: حجم محلول بلانک (mL)  
 N: نرمالیتته محلول سدیم هیدروکسید  
 W: وزن نمونه مایع سازی شده (g)

#### اندازه‌گیری عدد هیدروکسیل

عدد هیدروکسیل پلی ال مطابق با استاندارد ASTM D4274-05 تعیین شد [۲۴]. یک گرم پلی ال و ۱۰ میلی لیتر معرف استرفیکاسیون (۱۵۰ گرم انیدریدفتالیک، ۱۰۰ گرم پیریدین و ۹۰۰ گرم دیوکسان) به داخل ارلن ریخته شده و سر آن با فویل آلومینیومی پوشانده شد. سپس برای ۳۰ دقیقه در دمای  $100^\circ \text{C}$  در حمام آب گرم قرار داده شد. پس از خنک شدن محلول در دمای اتاق، ۲۰ میلی لیتر دیوکسان و ۵ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. سپس مخلوط با محلول استاندارد (سدیم هیدروکسید ۱ نرمال)



شکل ۳- مقایسه عدد هیدروکسیل فرآیند مایع سازی در دما و زمان های گوناگون.



شکل ۴- مقایسه عدد اسیدی فرآیند مایع سازی در دما و زمان های گوناگون.

Zhang و همکاران (۲۰۱۳ میلادی) مطابقت دارد. آن ها دریافتند که عدد اسیدی با افزایش دما و زمان مایع سازی افزایش و عدد هیدروکسیل کاهش می یابد [۸، ۳۱].

عدد هیدروکسیل نیز با توجه به نتیجه های به دست آمده، با افزایش دما از ۱۱۰°C تا دمای ۱۳۰°C روند افزایشی داشته، سپس با افزایش دما به ۱۶۰°C مقدار آن کاهش می یابد. به طور نمونه، عدد هیدروکسیل در دمای ۱۱۰°C و زمان های ۴۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب در حدود ۱۴۳/۸۹ و ۱۳۶/۳۲ mgKOH/g بوده و در دمای ۱۳۰°C به ترتیب به حدود ۳۰۲/۶۵ mgKOH/g و ۲۹۳/۹۶ افزایش یافته و سرانجام تا دمای ۱۶۰°C روند کاهشی داشته و به حدود ۲۱۴/۳ و ۱۸۷/۹۳ mgKOH/g رسیده است.

افزایش دما تا ۱۳۰°C به دلیل شکست زنجیرهای پلی ساکاریدها و تشکیل (فعال شدن) گروه های هیدروکسیل، باعث افزایش مقدار این گروه ها در پلی ال می شود و سپس با افزایش دما به مقدار ۱۶۰°C سرعت نفوذ کاتالیست اسیدی و حلال بر اجزای تخریب شده بیش تر شده و باعث اکسایش حرارتی و هیدرولیز پلی ساکاریدها و کاهش گروه های هیدروکسیل می شود [۲۷]. Yao و همکاران (۱۹۹۶ میلادی) و Zhang و همکاران، (۲۰۱۲ میلادی) دریافتند که، کاهش عدد هیدروکسیل با افزایش دما و زمان فرایند مایع سازی به دلیل آبکافت و اکسایش گرمایی حلال و واکنش بین حلال مایع سازی و ترکیب های لیگنوسلولزی می باشد [۲۸ و ۳۰].

#### تأثیر دما و زمان فرایند مایع سازی بر بازده مایع سازی

شکل ۴ بازده فرایند مایع سازی را در دما و زمان های گوناگون نشان می دهد. با توجه به شکل همان گونه که دیده می شود،

به منظور تحلیل آماری و بررسی اختلاف معنی دار بین متغیرهای گوناگون از نرم افزار SPSS استفاده شد. همچنین با استفاده از تجزیه واریانس یک سویه و گروه بندی دانکن داده ها بررسی شدند.

#### نتیجه ها و بحث

##### تأثیر دما و زمان فرایند مایع سازی بر عدد اسیدی و مقدار هیدروکسیل

فرایند مایع سازی پسماند لیگنوسلولزی خاک اره برای تهیه پلی ال در دماها و زمان های گوناگون انجام گرفت. (شکل ۲) عدد اسیدی و (شکل ۳) عدد هیدروکسیل پلی ال را در دما و زمان های گوناگون نشان می دهد. همان گونه که در (شکل ۲) دیده می شود، عدد اسیدی در دمای ۱۱۰°C و زمان ۲۰ دقیقه در حدود ۲۱/۸۷ mgKOH/g بوده، که با افزایش دما به ۱۶۰°C به مقدار ۴۴/۳۱ mgKOH/g افزایش یافته است. همچنین در زمان ۴۰ دقیقه از دمای ۱۱۰°C به ۱۶۰°C عدد اسیدی از ۲۰/۴۷ mgKOH/g به ۵۷/۲۲ mgKOH/g و در زمان ۶۰ دقیقه از ۲۴/۱۲ mgKOH/g به ۷۰/۱۲ mgKOH/g افزایش داشته است. افزایش عدد اسیدی با افزایش دما و زمان به خاطر وابستگاری شدن ترکیب ها یا اکسایش پلی ساکاریدها و همچنین به دلیل تشکیل اسید آلی (اسید کربوکسیلیک) حاصل از تجزیه شدن زیست توده لیگنوسلولزی می باشد. هر چه دما و زمان بیشتر می شود، تأثیر حلال اتیلن کربنات روی ماده لیگنوسلولزی بیشتر شده و ساختار پلی ساکاریدها بیش تر تخریب می شود و در نتیجه باعث افزایش گروه کربوکسیل و کربونیل و کاهش گروه هیدروکسیل در پلی ال مایع سازی می شود. این نتیجه ها با نتیجه های Hassan و همکاران (۲۰۰۸ میلادی) و

دوباره ساختارهای لیگینی، که در طی مایع سازی در دمای زیاد و شرایط اسیدی اتفاق می افتد، باعث افزایش گرانیوی پلی ال می شود. این نتیجه ها با نتیجه های *Hu* و همکاران، (۲۰۱۴) مطابقت دارد. آن ها نیز دریافتند که، با پیشرفت واکنش مایع سازی و در دمای زیاد به دلیل واکنش تراکمی دوباره بین ذره های ریز مایع سازی شده گرانیوی پلی ال افزایش می یابد [۹].

با توجه به نتیجه های به دست آمده از مرحله اول فرایند مایع سازی در دماها و زمان های گوناگون، می توان نتیجه گرفت که، دمای  $130^{\circ}\text{C}$  به دلیل دارا بودن عدد هیدروکسیل و بازده زیاد همچنین گرانیوی مناسب به عنوان دمای مناسب برای تولید پلی ال زیستی در نظر گرفته شد.

با توجه به زیاد بودن عدد اسیدی در مرحله اول فرایند مایع سازی و استفاده از مقدار کاتالیست (۳٪ وزنی حلال اتیلن کربنات) این طور نتیجه گیری شد که، عدد اسیدی زیاد تأثیر منفی بر فرایند آماده سازی چسب چوب پلی یورتان و زمان ژل شدن (گیرایی زود هنگام چسب در زمان کار) دارد. در نتیجه برای کاهش مقدار عدد اسیدی و رسیدن به حد بهینه عدد اسیدی میزان مصرف کاتالیست به نصف کاهش یافت و ادامه فرایند مایع سازی در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  با مقدار کاتالیست (۱/۵٪ وزنی حلال اتیلن کربنات) انجام گرفت.

#### اثر زمان فرایند مایع سازی در دمای $130^{\circ}\text{C}$ بر ویژگی های پلی ال

با توجه به در نظر گرفتن دمای مناسب  $130^{\circ}\text{C}$ ، زمان های گوناگون ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه برای تعیین زمان مناسب برای تولید پلی ال مورد نظر برای ساخت چسب مورد بررسی قرار گرفتند.

با توجه به نتیجه های به دست آمده در (شکل ۶) می توان نتیجه گرفت که، با کاهش مقدار مصرف کاتالیست به حدود (۱/۵٪ وزنی حلال) نسبت به مرحله اول با مقدار کاتالیست (۳٪)، مقدار عدد اسیدی تا حدود (۱۰-۱۲٪) کاهش یافت.

همچنین با توجه به داده های به دست آمده می توان نتیجه گرفت که، عدد اسیدی با افزایش زمان فرایند مایع سازی از ۴۰ به ۱۸۰ دقیقه روند افزایشی داشته و به ترتیب از مقدار  $10/9 \text{ mgKOH/g}$  به مقدار  $13/74 \text{ mgKOH/g}$  رسیده، که در حدود ۲۶٪ افزایش داشته است.

عدد هیدروکسیل نیز با افزایش زمان فرایند مایع سازی از ۴۰ به ۱۲۰ دقیقه از مقدار  $151/18 \text{ mgKOH/g}$  به مقدار  $209/25 \text{ mgKOH/g}$

با افزایش دما و زمان، بازده فرایند مایع سازی افزایش و پسماند هم متقابلاً کاهش یافته است. بازده و پسماند مایع سازی با یکدیگر رابطه عکس دارند، افزایش یکی باعث کاهش دیگری می شود. با افزایش دما از  $110^{\circ}\text{C}$  به  $160^{\circ}\text{C}$  مقدار بازده از حدود ۵۳/۸٪ به حدود ۸۱/۵٪ روند صعودی داشته، که نشان می دهد، بازده مایع سازی با افزایش دما در حدود ۵۱/۴٪ افزایش یافته است.

افزایش دما و زمان باعث افزایش سرعت تخریب ماده لیگنوسولوزی می شود. سرعت تخریب ماده لیگنوسولوزی در دماهای کم ( $110^{\circ}\text{C}$  و  $120^{\circ}\text{C}$ ) فرایند مایع سازی آهسته بوده و با افزایش دما به  $160^{\circ}\text{C}$  سرعت تخریب اجزا لیگنوسولوزی بیش تر می شود. در دماهای زیاد سرعت نفوذ سولفوریک اسید (کاتالیست) و حلال مایع سازی بر اجزای تخریب شده بیش تر می شود [۲۷]. هم چنین شایان ذکر است که افزایش دما تا حد زیادی باعث دوباره کندانس شدن ترکیب های واسطه ای تخریب شده می شود و مشاهده می شود که مقدار پسماند در دماهای بالا افزایش یافته است. این نتیجه ها با یافته های *Hassan* و همکاران (۲۰۰۸) و *Yamada* و *Ono* (۱۹۹۹) مطابقت دارد. آن ها دریافتند که با افزایش دما و هم چنین زمان مایع سازی سرعت تخریب ماده لیگنوسولوزی با استفاده از حلال های مایع سازی افزایش می یابد [۲۶، ۸].

#### تأثیر دما و زمان فرایند مایع سازی بر گرانیوی پلی ال

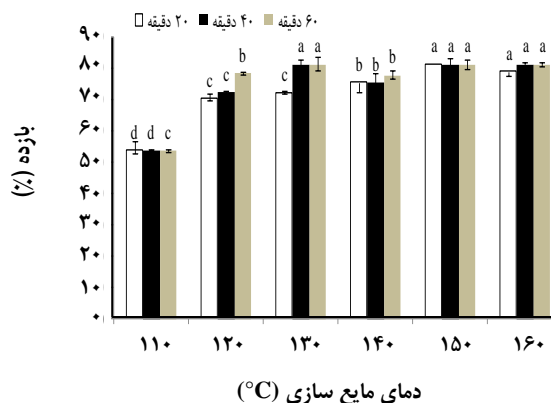
(شکل ۵) اثر دما و زمان فرایند مایع سازی را بر گرانیوی پلی ال نشان می دهد، با توجه به شکل دیده می شود، که با افزایش دمای فرایند مایع سازی از  $110^{\circ}\text{C}$  به  $160^{\circ}\text{C}$  و زمان از ۲۰ به ۶۰ دقیقه گرانیوی پلی ال افزایش یافته است. در دماهای کم ( $110^{\circ}\text{C}$ - $130^{\circ}\text{C}$ ) مایع سازی، تخریب اولیه زیست توده لیگنوسولوزی با همی سلولزهای زنجیر کوتاه آغاز می شود و بنابر این گرانیوی پلی ال کم است، اما در دماهای زیاد ( $140^{\circ}\text{C}$ - $160^{\circ}\text{C}$ ) فرایند مایع سازی و تخریب ماکرومولکول ها به شدت انجام می گیرد و باعث افزایش گرانیوی می شود. ساختار دسته های فیبریلی سلولز چنان است که علاوه بر پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی و درون ملکولی در مناطق بلورین، هریک از کریستالیت ها تحت نیروی واندروالسی در کنار هم قرار گرفته اند. از آنجایی که حل شدن در اساس یک پدیده فیزیکی است و نه شیمیایی، تورم در منطقه های بلورین و بی-شکل می تواند بر این نیروهای واندروالسی غلبه کرده و در واقع، باعث باز شدن و رشته ای شدن دستجات فیبریلی شود، که بدین روش باعث افزایش گرانیوی پلی ال شود. هم چنین باز پیوند یا کندانس

افزایش داشته و سپس در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه ۱۱/۵٪ کاهش یافته و به مقدار ۱۸۷/۶۵mg KOH/g رسیده است.

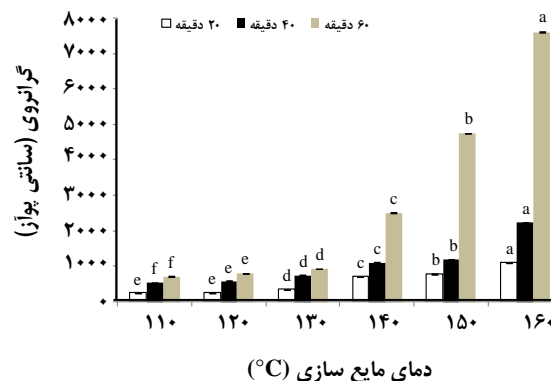
با افزایش مدت زمان مایع سازی تا ۱۲۰ دقیقه اثر حلال بر ماده لیگنوسلولزی خاک اره بیش تر شده و باعث شکستن زنجیرهای پلی ساکاریدی و تشکیل گروه های هیدروکسیل می شود و با طولانی تر شدن زمان واکنش به ۱۸۰ دقیقه، به دلیل هیدرولیز و اکسایش گرمایی حلال و واکنش بین حلال و خاک اره، گروه های کربوکسیل در پلی ال افزایش و گروه های هیدروکسیل کاهش می یابد. این نتیجه ها با نتیجه های *Hu* و همکاران، (۲۰۱۴ میلادی)، *Yao* و همکاران (۱۹۹۶ میلادی) و *Zhang* و همکاران (۲۰۱۳ میلادی) مطابقت دارد. آن ها نیز دریافتند که عدد اسیدی با افزایش دما و زمان فرایند مایع سازی به دلیل آبکافت و اکسایش گرمایی حلال مایع سازی و همچنین واکنش بین حلال و ترکیب های مایع سازی افزایش و عدد هیدروکسیل کاهش می یابد [۹، ۲۸، ۳۱].

شکل ۷ اثر زمان های گوناگون مایع سازی را بر مقدار پسماند و بازده نشان می دهد. با توجه به شکل مشاهده می شود که بازده فرایند مایع سازی با افزایش زمان از ۴۰ تا ۱۲۰ دقیقه به ترتیب از مقدار ۷۸/۷٪ به مقدار ۸۵٪ افزایش داشته و سپس در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۱/۸۲٪ کاهش یافته است. با افزایش زمان فرایند مایع سازی تا ۱۲۰ دقیقه، به دلیل تاثیر بیش تر حلال اتیلن کربنات بر اجزای تخریب شده ماده لیگنوسلولزی خاک اره چوب راش، این ترکیب ها به اجزای ریز تجزیه شده و در نتیجه بازده مایع سازی افزایش و در برابر پسماند کاهش می یابد. سپس با افزایش زمان مایع سازی به ۱۸۰ دقیقه واکنش دوباره کندانس شدن ترکیب واسطه ای تخریب شده اتفاق می افتد، که باعث کاهش بازده و افزایش پسماند مایع سازی می شود. این نتیجه ها با یافته های *Yamada* و *Ono* (۱۹۹۹ میلادی) مطابقت دارد. آن ها دریافتند که با افزایش دما و زمان فرایند مایع سازی، سرعت تخریب ماده لیگنوسلولزی در پهن برگان با استفاده از حلال اتیلن کربنات افزایش می یابد [۲۶]. *Hassan* و همکاران (۲۰۰۸ میلادی) دریافتند که با افزایش دما و زمان مایع سازی با استفاده از پلی هیدریک الکل ها بازده ضایعات کشاورزی افزایش و پسماند کاهش می یابد [۸].

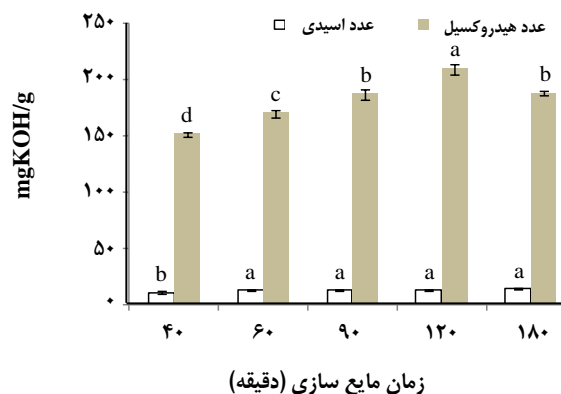
شکل ۸ اثر زمان را روی گرانیوی پلی ال تهیه شده با دمای ۱۳۰°C نشان می دهد. با توجه به شکل می توان دریافت که، با افزایش زمان فرایند مایع سازی از ۴۰ به ۱۸۰ دقیقه گرانیوی پلی ال افزایش می یابد. گرانیوی مناسب برای پلی ال تهیه شده با فرایند مایع سازی در حدود ۲۰۰۰ سانتی پوز بوده، که این گرانیوی



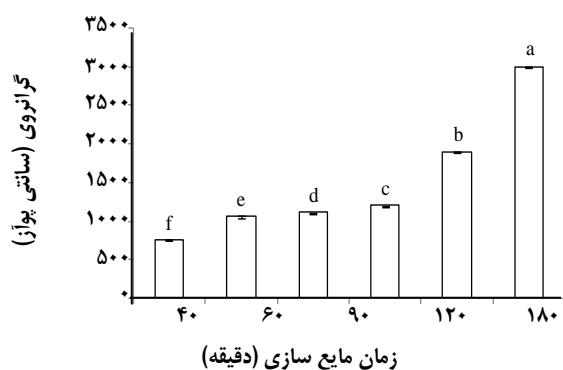
شکل ۴ - بازده فرایند مایع سازی در دما و زمان های گوناگون مایع سازی.



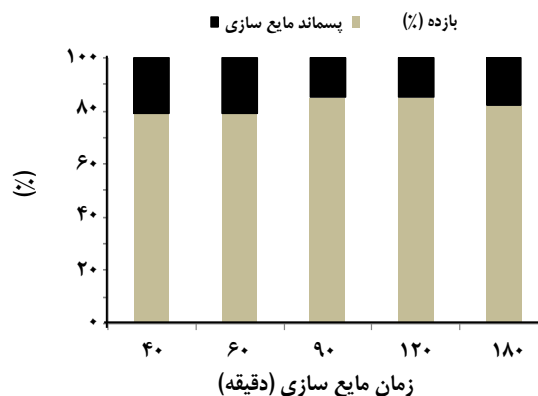
شکل ۵ - اثر دما و زمان فرایند مایع سازی بر گرانیوی پلی ال.



شکل ۶ - اثر زمان های گوناگون بر مقدار عدد اسیدی و هیدروکسیل فرایند مایع سازی در دمای ۱۳۰°C



شکل ۸- اثر زمان‌های گوناگون بر گرانروی پلی‌ال در دمای ۱۳۰ °C



شکل ۷- اثر زمان‌های گوناگون بر بازده و پسماند فرایند مایع سازی در دمای ۱۳۰ °C

حلال در فرایند مایع سازی می‌باشد [۳ و ۱۴]. همچنین پیک موجود در طول موج  $2900-2800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش گروه‌های متیل و متیلن ( $\text{CH}_2$ , C-H) هیدروکربن‌های آلیفاتیک می‌باشد که پس از مایع سازی افزایش یافته است [۱۶، ۱۴].

پیک موجود در طول موج  $1738 \text{ cm}^{-1}$  و  $1720 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب قبل و بعد از مایع سازی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل  $\text{C}=\text{O}$  متعلق به گروه استیل همی سلولز (زیلان) یا گروه کربوکسیل است که، پس از مایع سازی شدت این پیک قوی تر شده است و نشان دهنده این است که سلولز، همی سلولز و لیگنین اکسید شده‌اند و گروه‌های جدید آلدیدی یا گروه کربوکسیل در ساختارشان تشکیل داده‌اند [۱۴]. این پیک نشان می‌دهد که، فرایند مایع سازی در دمای زیاد، به دلیل هیدرولیز و اکسایش گرمایی حلال و واکنش بین حلال و خاک اره، گروه‌های کربوکسیل در پلی‌ال افزایش و گروه‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد.

پیک موجود در طول موج  $1450-1430 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش حلقه‌های آروماتیکی لیگنین به همراه پیوند C-H می‌باشد که، این پیک در نمونه مایع سازی شده مقدارش کم‌تر شده است. کاهش این پیک در نمونه مایع سازی شده به دلیل باز شدن حلقه‌های آروماتیکی در طول فرایند مایع سازی بوده است. پیک پهن موجود در طول موج  $1160 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه قبل از مایع سازی (خاک اره چوب راش) مربوط به ارتعاش کششی غیر متقارن C-O-C است، که پیوند اتری بین ترکیبات آلیفاتیک از قبیل سلولز و همی سلولزها را نشان می‌دهد. بعد از مایع سازی این پیک ناپدید شده است، ولی دو پیک جدید در طول موج  $1087 \text{ cm}^{-1}$  و  $1203 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیوند اتری جدید ظاهر شده در طول موج  $1087 \text{ cm}^{-1}$ ،

در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه حاصل شده است. با افزایش زمان فرایند مایع سازی تاثیر حلال بر ماده لیگنوسلولزی بیش‌تر شده در نتیجه باعث شکستن زنجیرهای پلی‌ساکاریدی و تبدیل آن‌ها به منومرها می‌شود. همچنین، با پیشرفت زمان واکنش احتمال دوباره کندانس شدن ساختارهای لیگنینی و تشکیل پیوندهای جدید هیدروژنی (اتصال‌های عرضی) بین گروه‌های هیدروکسیل انتهایی زنجیرها و همچنین باز شدن و رشته‌ای شدن دسته‌های فیبریلی وجود دارد، که باعث افزایش گرانروی پلی‌ال می‌شود. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های *Hu* و همکاران، (۲۰۱۴ میلادی) مطابقت دارد [۹].

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در این مرحله، می‌توان نتیجه گرفت که زمان ۱۲۰ دقیقه به دلیل داشتن عدد هیدروکسیل ( $209/25 \text{ mgKOH/g}$ )، عدد اسیدی ( $12/9 \text{ mgKOH/g}$ ) و گرانروی ( $2000$  سانتی‌پیوآز) و بازده مایع سازی (۸۵٪) و پسماند (۱۵٪) برای تولید پلی‌ال زیستی از خاک راه چوب راش و کاربرد آن در تهیه فرآورده‌های پلی‌یورتان مناسب می‌باشد.

#### نتیجه‌های بررسی گروه‌های عاملی با طیف سنجی FTIR

شکل ۹ طیف گروه‌های عاملی خاک اره (پودر) چوب راش پیش از مایع سازی (ماده اولیه لیگنوسلولزی) و بعد از مایع سازی (پلی‌ال دمای ۱۳۰ °C و زمان ۱۲۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. شکل پیک پهن و قوی برای خاک اره چوب راش قبل از مایع سازی در طول موج  $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. این پیک مربوط به گروه هیدروکسیل O-H ترکیب‌های چوب می‌باشد. پس از مایع سازی، این پیک کمی کاهش یافته است. این کاهش مقدار O-H در پلی‌ال به دلیل واکنش گروه هیدروکسیل ترکیب‌های چوب با



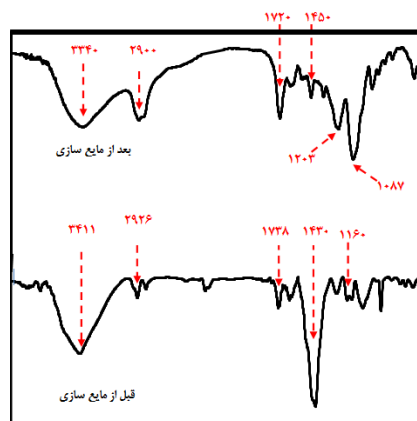
هیدروکسیل، بازده و گرانیوی پلی‌ال همراه با تغییر دما و زمان در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنادار می‌باشد. با توجه به معنادار بودن تیمارها گروه بندی نیز با استفاده از گروه بندی دانکن انجام گرفت.

### نتیجه گیری

در این پژوهش از اتیلن کربنات به عنوان حلال مایع سازی استفاده شد که، با توجه به داده‌های به دست آمده می‌توان گفت که، حلال اتیلن کربنات حلالی مناسب برای تهیه پلی‌ال زیستی نسبت به پلی‌هیدریک الکل‌ها در مدت زمان کوتاه مایع سازی می‌باشد. همچنین با توجه به فرایند مایع سازی در دما و زمان‌های گوناگون نشان داد که، دما نقش مهم و کلیدی روی ویژگی‌های پلی‌ال بازی می‌کند. نتیجه‌ها نشان داد که، افزایش دما و زمان فرایند مایع سازی باعث افزایش مقدار عدد اسیدی و بازده و گرانیوی پلی‌ال شده و عدد هیدروکسیل نیز تا دمای  $130^{\circ}\text{C}$  افزایش و سپس کاهش می‌یابد. به دلیل زیاد بودن عدد اسیدی پلی‌ال و تأثیر منفی در کاربرد آن، مقدار کاتالیست اسیدی به مقدار نصف مصرف اولیه کاهش یافت که این تغییر باعث کاهش عدد اسیدی نسبت به مقدار اولیه شد. فرایند مایع سازی در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های گوناگون نشان داد که زمان ۱۲۰ دقیقه مناسب‌ترین زمان برای تهیه پلی‌ال به دلیل عدد هیدروکسیل و بازده زیاد و گرانیوی و عدد اسیدی مناسب می‌باشد. تجزیه واریانس یک طرفه همراه با گروه بندی دانکن نشان داد که، عدد اسیدی، عدد هیدروکسیل، بازده و گرانیوی پلی‌ال با تغییرهای دما و زمان مایع سازی در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنادار می‌باشد. همچنین آنالیز طیف سنجی FTIR نشان داد که، حضور گروه‌های هیدروکسیل در پلی‌ال مایع سازی شده نشان دهنده پتانسیل بالای این ماده برای تهیه انواع فرآورده‌های پلیمری از جمله چسب پلی‌یورتان است.

### قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور به دلیل حمایت مالی در انجام این پروژه تقدیر و تشکر می‌شود.



شکل ۹- طیف سنجی FT-IR خاک اره چوب راش (پیش از مایع سازی) و پلی‌ال (پس مایع سازی).

شکل ۹- طیف سنجی FT-IR خاک اره چوب راش (پیش از مایع سازی) و پلی‌ال (پس مایع سازی).

نشان دهنده این است که ترکیب‌های تخریب شده چوب با حلال مایع سازی (اتیلن کربنات) توسط پیوند اتری جدید برای تشکیل یک فرآورده فرعی واکنش می‌دهند [۱۶، ۳]. همچنین پیک موجود در طول موج  $1203\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده، تشکیل ترکیب‌های کمپلکس به دست آمده از واکنش کندانس (متراکم) شدن ترکیب‌های تخریب شده لیگنین می‌باشد [۱۹].

با توجه به هر دو نمودار می‌توان نتیجه گرفت که، فرایند مایع سازی توانایی تبدیل خاک اره چوب راش را به ذره‌های ریز (منومرها) دارد. ساختار بی‌شکل و بلوری خاک اره در طول فرایند مایع سازی به اجزا کوچک با تعداد بسیار گروه‌های هیدروکسیل مناسب (پلی‌ال) برای انجام واکنش‌های شیمیایی تبدیل می‌شود. این پلی‌ال می‌تواند در تولید چسب پلی‌یورتان استفاده شود [۹]. خاک اره چوب راش (پهن برگان) به دلیل دارا بودن مقدار زیلان زیاد پیک قوی کربونیل را نشان داد، شدت این پیک در نمونه مایع سازی شده (پلی‌ال) بیش‌تر شد. این افزایش شدت پیک نشان دهنده افزایش گروه کربونیل (گروه کربوکسیل) و عدد اسیدی در فرایند مایع سازی و پلی‌ال می‌باشد [۳].

### تجزیه و تحلیل آماری

نتیجه‌های تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از نرم افزار SPSS و تجزیه واریانس یک سویه نشان داد که، تغییر عدد اسیدی،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۳

## مراجع

- [1] Aniceto P.S., Portugal I., Silva C.M., [Biomass-Based Polyols through Oxypropylation Reaction](#), *J. Chem. Sus. Chem*, **5(8)**: 1358-1368 (2012).
- [2] Barnésa M.C., Vissera M.M., Rossumb G., Kerstena S.R.A., Langea J. P., [Liquefaction of Wood and its Model Components](#), *J Anal Appl Pyrol*, **125(1)**: 136–143 (2017).
- [3] Bodirlau R., Teaca, C.A., [Fourier Transforms Infra-Red Spectroscopy and Thermal Analysis of Lignocellulose Fillers Treated with Organic Anhydrides](#), *Rom. Journ. Phys*, **54(1-2)**: 93–104 (2009).
- [4] D'Souza J., Yan N., [Producing Bark-based Polyols through Liquefaction: Effect of Liquefaction Temperature](#), *ACS Sustainable Chem. Eng*, **1(1)**: 534–540 (2013).
- [5] Fierz-David H.E., [The Liquefaction of Wood and Some General Remarks on the Liquefaction of Coal](#), *Chem. Indust. Rev*, **44**: 942–944(1925).
- [6] Elliott D.C., Biller P., Ross A.B., Schmidt A.J., Jones S.B., [Hydrothermal Liquefaction of Biomass: Developments from Batch to Continuous Process](#), *Bioresour. Technol.*, **178(1)**: 147–156 (2015).
- [7] Gollakota A.R.K., Kishoreb N., Gua S., [A review on Hydrothermal Liquefaction of Biomass](#), *Renew Sustain Energy Rev*, **81(1)**: 1378-1392(2018).
- [8] Hassan E.M., Shukry N., [Polyhydric Alcohol Liquefaction of Some Lignocellulosic Agricultural Residues](#), *Industrial Crops and Products*, **27(1)**: 33–38(2008).
- [9] Hu S., Luo X., Li Y., [Polyols and Polyurethanes from the Liquefaction of Lignocellulosic Biomass](#), Department of Food, Agricultural and Biological Engineering. *J. Chem. Sus. Chem*, **7(1)**: 66–72 (2014).
- [10] Juhaida M.F., Paridah M.T., Hilmi M.M., Sarani Z., Jalaluddin H., Mohamad Zaki A.R., [Liquefaction of Kenaf \(\*Hibiscus cannabinus\* L.\) Core for Wood Laminating Adhesive](#), *Biores. Technol*, **101(4)**: 1355–1360 (2010).
- [11] Kong X., Liu G., Curtis G.M., [Characterization of Canola Oil Based Polyurethane Wood Adhesives](#), *Int. J. Adhes & Adhes*, **31(6)**: 559–564 (2011).
- [12] Kosmela P., Hejna A., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk L., [Biopolyols Obtained Via Crude Glycerol-Based Liquefaction of Cellulose: Their Structural, Rheological and Thermal Characterization](#), *Cellulose*, **23(5)**: 2929–2942 (2016).
- [13] Kunaver M., Jasiukaityte E., Cuk N., Guthrie J.T., [Liquefaction of Wood, Synthesis and Characterization of Liquefied Wood Polyester Derivation](#), *J. Appl. Polym. Sci*, **115(3)**: 1265-1271 (2010).
- [14] Lee W.J., Lin M.S., [Preparation and Application of Polyurethane Adhesives Made from Polyhydric Alcohol Liquefied Taiwan Acacia and China Fir](#), *Appl Polym Sci*, **109(1)**: 23-31(2008).

- [15] Leite B.S., Figueiredoa T. D., Leitea A. F., Carriçob C. S., Pasab M. D., Polyol and Foam Production from Lemon Bagasse Liquefaction, *Chemical Engineering Transactions, AIDIC Servizi S.r.l.*, **65(1)**: 1-6 (2018).
- [16] Meilan A. C., Goodman, A., Baron, M., Rodriguez, J. G., An Specific case in the Classification of Woods by FTIR and Chemo Metrics: Discrimination of Fagales from Malpighiales, *J. Cellulose*, **21(1)**: 261-273 (2014).
- [17] Mori R., Inorganic–Organic Hybrid Biodegradable Polyurethane Resin Derived From Liquefied Sakura Wood, *Wood Sci. Technol.*, **49(3)**:507-516 (2015).
- [18] Ono H., YamadaT., HatanoY., MotohashiK., Adhesives from Waste Paper by Means of Phenolation, *J. Adhes*,**59(1-4)**: 135- 145 (1996).
- [19] Pan H., shupe T.F., Hse C.Y., Characterization of Liquefied Wood Residues from Different Liquefaction Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*,**105(6)**: 3739-3746 (2007).
- [20] Pu S., Shiraishi N., Liquefaction of Wood Without a Catalyst I. Time Course of Wood Liquefaction with Phenols and Effects of Wood/Phenol Ratios, *Mokuzai Gakkaishi*, **39(4)**: 446-452 (1993).
- [21] Rastegarfar N., Behrooz R., Barikani M., Characterization of Polyurethane Foams Prepared from Liquefied Sawdust by Crude Glycerol and Polyethylene Glycol, *Polym.Res.*, **25**:154-162 (2018).
- [22] Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K., "Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification", 4th ed., Wiley, John & Sons, Inc., New York (1986).
- [23] "Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Acidity as Acid Number of Polyols", Annual Book of ASTM Standard, D 4662-08 (2012).
- [24] "Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols", Annual Book of ASTM Standard, ASTM D 4274-05D (2012).
- [25] "Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Polyols", Annual Book of ASTM Standard, ASTM D 4878-08 (2012).
- [26] Yamada T., Ono H., Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate, *Biores. Technol.*, **70(1)**: 61-67 (1999).
- [27] Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Combined Liquefaction of Wood and Starch in a Polyethylene Glycol/Glycerin Blended Solvent, *Mokuzai Gakkaishi(JWRS)*, **39**: 930–993 (1993).
- [28] Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Water-Absorbing Polyurethane Foams from Liquefied Starch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60(11)**: 1939–1949 (1996).
- [29] Yue D., Oribayo O., Rempel G.L., Pan O., Liquefaction of Waste Pine Wood and its Application in the Synthesis of Flame Retardant Polyurethane Foam, *RSC Adv*, **7(1)**: 30334–30344 (2017).
- [30] Zhang H. R., Ding F., Luo C. R., Xiong L., Chen X. D., Liquefaction and Characterization of Acid Hydrolysis Residue of Corncob in Polyhydric Alcohols, *Indus. Crop. Prod.*,**39(1)**: 47–51 (2012).

- [31] Zhang H., Luo J., Li Y., Guo H., Xiong L., Chen X., [Acid-Catalyzed Liquefaction of Bagasse in the Presence of Polyhydric Alcohol](#), *J. Appl. Biochem. Biotechnol*, **170(7)**: 1780-1791(2013).
- [32] Zhang H., Yang H., Guo H., Huang C., Xiong L., Chen X., [Kinetic Study on the Liquefaction of Wood and its Three Cell Wall Component in Polyhydric Alcohols](#), *Appl. Energy*, **113**: 1596–1600(2014).
- [33] Zhang Z., Harrison M. D., Rackemann D.W., Doherty W.O.S., O'Hara I.M., [Organosolv Pretreatment of Plant Biomass for Enhanced Enzymatic Saccharification](#). *Green Chem.*, **18(2)**: 360-381 (2016).