

## بررسی امکان تولید چسب تانن - فرم آلدید از پوست درختان چهار گونه پهن برگ<sup>۱</sup> و<sup>۲</sup>

جواد ترکمن<sup>۳</sup> سیداحمد میرشکرایی<sup>۴</sup>

### چکیده

در این بررسی امکان تهیه چسب تانن - فرم آلدید از پوست درختان بلوط، راش، توسکا و ممرز به صورت مخلوط مورد بررسی قرار گرفت. استخراج از نظر کمی و کیفی با استفاده از حلال‌های قطبی و غیرقطبی ارزیابی شد و فرمولاسیون چسب در مقایسه با نمونه شاهد فنول - فرم آلدید در شرایط رفلاکس و  $\text{pH}=9/5$  و با نسبت مولی ۱ به ۲ تهیه و گرانیوی چسب براساس استاندارد ASTM-D2556 اندازه‌گیری شد. چسبندگی چسب حاصل از طریق اندازه‌گیری مقاومت برشی تخته‌لایه‌های ساخته‌شده در شرایط کارخانه با استفاده از فرمولاسیون جدید با توجه به استاندارد شماره ۳۴۹۲ موسسه استاندارد ایران مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد از نظر کمی، محلول سود ۱٪ بیشترین میزان مواد را استخراج می‌کند، در صورتی که درجه خلوص مواد استخراج‌شده توسط الکل (اتانول) از نظر ترکیبات فنولی و تانن‌ها نسبت به حلال‌های دیگر بیشتر است و مقاومت برشی چسب‌های حاصل از مواد استخراج‌شده با سود ۱٪ بیشتر از الکل می‌باشد. در عین حال، با افزایش ۲۵ درصد فنول به مواد استخراجی، می‌توان مقاومت برشی را تا حدود دوبرابر شرایط استاندارد موجود برای چسب اوره - فرم آلدید رساند.

**واژه‌های کلیدی:** تانن متراکم، گرانیوی، مقاومت برشی، بلوط، راش، ممرز، توسکا، حلال‌های قطبی و غیرقطبی

۱ - تاریخ دریافت: ۷۹/۱۱/۲۴، تاریخ تصویب نهایی: ۸۰/۸/۲۸

۲ - این پژوهش با استفاده از اعتبارات سازمان‌های پژوهش‌های علمی و صنعتی گیلان و شرکت چوب و کاغذ ایران (چوکا) انجام شده است

۳ - عضو هیات علمی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی گیلان

۴ - دانشیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور

## مقدمه

کاربرد پوست در چسب مستلزم شناخت ترکیبات تشکیل‌دهنده آن است که شامل ترکیبات ماکرومولکولی (سلولز، همی سلولزها و لیگنین) و مواد استخراجی (ترکیبات آلیفاتیک، چربی‌ها، ترکیبات فنولی و تانن‌ها) است. به‌طور کلی، ترکیبات فنولی و تانن‌ها قسمت عمده مواد استخراجی پوست را به خود اختصاص می‌دهند (۹۰-۷۰ درصد) که در صورت واکنش با فرم‌آلدیدید، دارای خاصیت چسبندگی خواهند شد. از این‌رو، بررسی شرایط واکنش جهت استفاده از این مواد در تهیه چسب‌ها ضروری به‌نظر می‌رسد.

تحقیقات بر روی چسب تانن - فرم‌آلدیدید (TF) از سال ۱۹۵۰ م. توسط دالتون شروع شد. دالتون کارهای وسیعی بر روی خواص چسب‌های ساخته‌شده از عصاره پوست آکاسیا (Wattle) و اکالیپتوس انجام داد که همه در واکنش با فرم‌آلدیدید شرکت کردند و در بعضی موارد، کیفیت چسبندگی و مقاومت به رطوبت خوبی از خود نشان دادند. پس از آن، فرمولاسیون‌های مختلفی از کشورهای مختلف با درجات متفاوتی از موفقیت گزارش شده است (۳).

فچتال و ریدل<sup>۱</sup> (۱۹۹۳) مواد استخراجی پوست دوگونه اکالیپتوس (*Eucalyptus astringens* و *E. sideroxy*) و یک گونه آکاسیا (*Acacia decurrens*) را در ساخت چسب برای تخته‌خرده‌چوب مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، مشخص شد که پوست گونه‌ای که دارای درصد تانن‌های هیدرولیزشدنی کمتری است، تخته‌های با خواص بهتری می‌دهد (۴).

یازاکی<sup>۲</sup> و همکاران (۱۹۹۴) عصاره پوست درخت کاج (*Pinus radiata*) را استخراج و جهت کاهش گرانبوی، آن را تحت تیمار سولفوناسیون قرار داده و نشان دادند که بر اثر این تیمار، کیفیت چسبندگی افزایش می‌یابد (۹).

تایوو<sup>۳</sup> و همکاران (۱۹۹۵) در یک بررسی بر روی پوست درختان حرا (*Avicennia alba* و *Khaya ivorensis*) درصد تانن آنها را به ترتیب ۲۷ و ۲۴ درصد برآورد کردند و نشان دادند که عصاره تانن، قابلیت جایگزینی فنول در چسب‌ها را داراست و بهترین میزان چسبندگی چسب را در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه عنوان نمودند (۶).

وازکوئز<sup>۴</sup> و همکاران (۱۹۹۶) از طریق استخراج قلیایی از پوست کاج (*Pinus pinaster*) تانن تهیه کردند و با چسبی که قبلاً تهیه شده بود، در یک نسبت فنول به تانن ۱:۱ مخلوط نمودند و تخته‌لایه‌هایی از اکالیپتوس با رطوبت ۱۰ یا ۱۶ درصد در دمای ۱۳۰ یا ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و زمان پرس ۵ یا ۸ دقیقه ساختند و به این نتیجه رسیدند که این رزین از نظر یکنواختی رطوبت، هم در لایه‌ها و هم در چسب و زمان پرس موردنیاز و همچنین توانایی آن در اتصال روکش‌های چوبی بهتر از رزین فنول - فرم‌آلدیدید عمل می‌کند. هدف این بررسی، به‌کارگیری مواد استخراجی پوست چهارگونه مهم و صنعتی پهن‌برگ ایران در فرمولاسیون چسب و مطالعه کمی و کیفی آن است.

## مواد و روش‌ها

از درختان پهن‌برگ جنگل شفارود، چهارگونه راش، بلوط، توسکا و ممرز انتخاب و پس از قطع جهت پوست‌کنی به محوطه کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) حمل شد. با توجه به اینکه گروه‌های قطری مختلف و ارتفاع نمونه‌برداری پوست از درخت تاثیر چندانی روی درصد کلی مواد استخراجی ندارد، درختانی با گروه قطری ۴۰-۳۰ سانتی‌متر انتخاب و در فاصله یک متری از کنده مورد پوست‌کنی قرار گرفتند. به‌منظور آماده‌سازی، پوست تهیه‌شده با توجه به آئین‌نامه T257 استاندارد TAPPI ابتدا در

<sup>۲</sup> - Taiwo<sup>۴</sup> - Vazquez<sup>۱</sup> - Fechtal & Riedl<sup>۲</sup> - Yazaki

استاندارد ASTM با استفاده از گرانروی سنج بروکفیلد اندازه‌گیری شد. سپس در شرایط کارخانه و با توجه به آیین‌نامه‌های شماره‌های ۳۴۹۲ و ۳۲۱۵ و ۲۳۳۴ استاندارد ایران، تخته‌لایه ساخته شد و جهت ارزیابی میزان چسبندگی تحت آزمون مقاومت برشی قرار گرفت.

### نتایج

بر اثر استخراج متوالی از پوست گونه‌های بلوط، راش، توسکا و ممرز با استفاده از حلال‌های قطبی استون، اتانول، آب و محلول سود ۱٪، دوجزء از پلی‌فنول‌ها، یعنی تانن‌های متراکم و اسیدهای فنولی تولید می‌شود (جدول ۱). با توجه به جدول ۱، محلول قلیا (سود ۱٪) بیشترین میزان مواد استخراجی را خارج می‌سازد (۳۵-۴۰ درصد) و سایر حلال‌ها به‌طور تقریباً مشابه، مواد کمتری را استخراج می‌کنند (۱۱-۳ درصد).

جدول ۲ نشان می‌دهد که میزان تانن و ترکیبات فنولی استخراج‌شده توسط الکل بیشترین مقدار را در تمام گونه‌ها داراست (۸۰-۶۰ درصد) و در حلال‌های دیگر در بین گونه‌ها تفاوت وجود دارد. کمترین مقدار در سود ۱٪ است (۳۰-۶۰ درصد)، چون در یک مقدار مشخص از مواد استخراجی در سود ۱٪، میزان قندها و کربوهیدرات‌ها و تانن‌های قابل هیدرولیز زیاد می‌باشند که در واکنش با فرم‌آلدید شرکت نمی‌کنند. در نتیجه، میزان تولید چسب از مواد محلول در اتانول نسبت به سایر حلال‌ها بیشتر است (جدول ۳).

هوای آزاد خشک شد و سپس بدون جداسازی پوست داخلی و خارجی به‌وسیله دستگاه خردکن و آسیاب به آرد پوست تبدیل گردید. برای جداسازی کرک‌های پوست، آرد پوست از الک ۴۰ مش عبور داده شد. البته اندازه ذراتی که مورد استفاده قرار می‌گیرد، برحسب طبیعت پوست و روشی که به‌کار می‌رود، متغیر است، ولی به‌طور معمول از الک ۲۰ تا ۴۰ مش عبور داده می‌شود. برای استخراج مواد استخراجی، چهارنوع حلال با درجه قطبیت متفاوت انتخاب گردید که عبارتند از: استون، الکل، سود ۱٪ و آب. در حدود ۵۰ گرم آرد پوست هریک از گونه‌ها انتخاب و در دو مرحله هر بار با ۲۵۰ میلی‌لیتر حلال به مدت ۲ ساعت در شرایط رفلاکس قرار داده شد. پس از عبور مخلوط از کاغذ صافی، محلول حاصل تغلیظ و در آن قرار داده شد تا خشک شود. برای اندازه‌گیری کمی چسب تانن - فرم‌آلدید در شرایط اسیدی ( $\text{pH}=4/5$ )، یک گرم از مواد استخراجی محلول در هریک از حلال‌های ذکر شده با ۲ میلی‌لیتر فرم‌آلدید ۳۷ درصد رسوب کرده و پس از خشک شدن توزین گردید. مقدار تانن از روی معادله‌ای که از منحنی رگرسیون بین فنول و فرم‌آلدید در شرایط اسیدی به‌دست آمد ( $r^2=0/99$  و  $y=0/75 + 0/8x$ ،  $0/4 < x < 1 \text{ gr}$ )، ارزیابی شد (۱). در شرایط  $\text{pH}=9/5$  و نسبت مولی ۱ به ۲ و مدت سه ساعت واکنش در شرایط رفلاکس، چسب فنول - فرم‌آلدید به‌عنوان شاهد و هریک از مواد استخراجی به‌صورت خالص و مخلوط با فنول به‌عنوان نمونه‌های اصلی چسب تهیه گردید. گرانروی نمونه‌های اصلی و شاهد بنابر آیین‌نامه D2559

جدول ۱- درصد مواد استخراجی قابل حل در حلال‌های مختلف

| گونه  | وزن خشک آردپوست (گرم) | استون |      | الکل |      | آب   |      | محلول سود ۱٪ |      |
|-------|-----------------------|-------|------|------|------|------|------|--------------|------|
|       |                       | گرم   | درصد | گرم  | درصد | گرم  | درصد | گرم          | درصد |
| بلوط  | ۴۴                    | ۴/۴۶  | ۱۰   | ۴/۸۳ | ۱۱   | ۴/۴۸ | ۱۰   | ۱۶           | ۳۶   |
| راش   | ۴۳                    | ۱/۴   | ۳    | ۲/۲۱ | ۵    | ۴/۰۲ | ۹    | ۱۷/۲۸        | ۴۰   |
| توسکا | ۴۲                    | ۲/۰۹  | ۵    | ۱/۹۳ | ۵    | ۱/۵۵ | ۴    | ۱۴/۴۸        | ۳۵   |
| ممرز  | ۴۳                    | ۱/۱۷  | ۳    | ۱/۰۲ | ۵    | ۲/۷۵ | ۶    | ۱۵/۱۳        | ۳۵   |

جدول ۲- درصد تانن مواد استخراجی پوست درخت

| ممرز | توسکا | راش | بلوط | گونه   | حلال |
|------|-------|-----|------|--------|------|
| ۳۰   | ۶۱    | ۴۵  | ۳۹   | سود ۱٪ |      |
| ۶۵   | ۸۰    | ۷۷  | ۶۲   | الکل   |      |
| ۴۳   | ۵۴    | ۶۰  | ۵۹   | آب     |      |
| ۵۶   | ۴۷    | ۶۰  | ۳۰   | استون  |      |

جدول ۳- درصد چسب تانن - فرم آلدیید حاصل از مواد استخراجی

| ممرز | توسکا | راش | بلوط | گونه   | حلال |
|------|-------|-----|------|--------|------|
| ۳۱   | ۶۷    | ۴۷  | ۴۰   | سود ۱٪ |      |
| ۷۲   | ۹۱    | ۸۷  | ۶۸   | الکل   |      |
| ۴۵   | ۵۸    | ۶۵  | ۶۴   | آب     |      |
| ۶۱   | ۴۹    | ۶۵  | ۳۱   | استون  |      |

قابل هیدرولیز در مواد استخراجی توسکا بیشتر از گونه‌های دیگر است (۱).

به منظور مقایسه گرانی و مقاومت برشی چسب تانن - فرم آلدیید با چسب فنول - فرم آلدیید در شرایط مشابه از نظر غلظت و واکنش، آزمایش‌هایی انجام شد که نتایج آن در جدول ۵ مندرج است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری گرانی و چسب تانن - فرم آلدیید هر یک از گونه‌ها (حلال استخراج‌کننده الکل)، نشان می‌دهد که گرانی و چسب حاصل از مواد استخراجی پوست توسکا بیشترین مقدار (۷۵-۷۰ سانتی‌پواز) و بلوط کمترین مقدار (۱۶ سانتی‌پواز) را دارند (جدول ۴). دلیل این امر این است که نسبت تانن متراکم به تانن

جدول ۴- گرانی و چسب حاصل از پوست درخت (سانتی‌پواز) (حلال استخراج‌کننده، اتانول)

| مخلوط | بلوط | راش | توسکا | ممرز | نوع پوست                         |
|-------|------|-----|-------|------|----------------------------------|
| ۴۰    | ۱۶   | ۲۰  | ۷۰-۷۵ | ۶۰   | گرانی و چسب با ۱۰ درصد ماده جامد |

جدول ۵- مقایسه گرانی و مقاومت برشی چسب

| مقاومت برشی (kg/cm <sup>2</sup> ) | گرانی و چسب (سانتی‌پواز) | نوع چسب                  |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ۳۰                                | ۳۵-۴۵                    | فنول - فرم آلدیید        |
| ۲۵                                | -                        | فنول - تانن - فرم آلدیید |
| ۱۷                                | ۳۲-۳۶                    | تانن - فرم آلدیید A      |
| ۱۵/۴                              | ۲۰-۳۰                    | تانن - فرم آلدیید B      |
| ۱۰-۱۵                             | -                        | اوره - فرم آلدیید        |

B = عصاره تانن در الکل

A = عصاره تانن در سود ۱٪

فرم آلدیید است و با استفاده از فنول در فرمولاسیون چسب تانن - فرم آلدیید، می‌توان مقاومت برشی را

به‌طور کلی، مقاومت برشی چسب‌های تانن - فرم آلدیید به‌صورت خالص، کمتر از چسب فنول -

شرایط موردنیاز برای کاربرد فرمولاسیون چسب تانن- فرم‌آلدیید به صورت زیر به دست آمد.

افزایش داد. بنابراین، در این بررسی برای بهبود کیفیت چسب تانن- فرم‌آلدیید، ۲۵ درصد فنول به فرمولاسیون آن اضافه گردید. در نتیجه، حداقل

|  |          |
|--|----------|
| مواد استخراجی تاننی (فلوبافن‌ها، فلوباتانن‌ها، فلاونوئیدها و...) | ۷۵ درصد* |
| فنول   | ۲۵ درصد  |
| فرمالدیید  | ۲۰۰ درصد |
| pH   | ۹/۵      |
| مدت زمان واکنش   | ۳ ساعت   |

\*درصدها وزنی است.

درصد افزود و در این بررسی ۲۵ درصد فنول به فرمولاسیون چسب افزوده شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که مقاومت برشی نمونه‌های حاصل بیشتر از مقاومت برشی مربوط به چسب اوره - فرم‌آلدیید است.

#### سپاسگزاری

در اینجا از مدیریت چوب و کاغذ ایران (چوکا) و سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی گیلان به علت تامین تسهیلات اعتباری و نیز از همکاری آقایان دکتر احمد جهان لتیباری، مهندس رضازاده و مهندس بشیرقاسمی مسئول تکنیکال چوکا تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

#### بحث و نتیجه‌گیری

این بررسی نشان داد که بهترین روش استخراج مشابه آنچه چن<sup>۱</sup> (۱۹۹۱) و وازکوئز (۱۹۹۶) به دست آوردند، استخراج قلیایی (سود ۱٪) است که بازده بالایی دارد (۴۰-۳۵ درصد با احتساب مقدار سود)، زیرا تمام مواد قابل حل از پوست خارج می‌شوند که این امر درجه خلوص تانن را کاهش می‌دهد (۶۰-۳۰ درصد). در عین حال، بررسی‌های شن<sup>۲</sup> (۱۹۹۱) نشان می‌دهد که موادی نظیر همی سلولزها و لیگنین‌های قابل حل می‌توانند در چسبندگی موثر باشند. اما برای بهبود کیفیت چسب تانن- فرم‌آلدیید، ضروری است به آن فنول اضافه شود که در این خصوص، وازکوئز (۱۹۸۹) مقدار ۳۳ فنول

<sup>۱</sup>-Chen

<sup>۲</sup>-Shen

#### منابع

- ۱- ترکمن، جواد، ۱۳۷۲. آنالیز مواد استخراجی پوست پنج گونه از درختان پهن برگ ایران، پایان نامه کارشناسی ارشد صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس.
- 2- Chen, C.M., 1991. Effects of extraction on reaction of bark extracts with formaldehyde, *Holzforchung*, Vol.54(1): 7-11.
- 3-Coppens, H.A., & M.A.E.Santana, 1980. Tannin formaldehyde adhesives for exterior grade plywood and particle board manufacture, *Forest Product. J.* Vol.30(4):38-42
- 4-Fechtal, M., & B. Riedl, 1993. Use of *Eucalyptus* and *Acacia mollissima* bark extract-formaldehyde adhesives in particle board manufacture, *Holzforchung*, Vol. 47(4):349-357.

- 5-Shen, 1991. Method of making composite products from lignocellulosic materials. U.S. Patent, 5:017/319.
- 6-Taiwo, E.A., & R.A. Ogunbodede, 1995. Production of tannin adhesive from bark of Nigerian trees, *Wood Science and Technology*, 29:103-1108.
- 7-Vazquez, G., & G.Antorrena, 1989. Preparation of wood adhesives by polycondensation of Phenolic acids from *Pinus pinaster* bark with resoles, *Holz-Roh-Und Werkstoff*, 47:491-494.
- 8-Vazquez, G., G.Antorrena, & J.Gonzalez, 1996. Tannin-based adhesives for bonding high-moisture *Eucalyptus* veneers: Influence of tannin extraction and press conditions/*Holz-Als-Roh-Und Werkstoff*, 54:97-98.
- 9-Yazaki, Y., & P.J.Collins, 1994. Wood adhesives from *Pinus radiata* bark, *Holz Roh-Werkstoff*, 52:185-190.

## Investigation on the Production of Tannin-Formaldehyde Adhesive from the Bark of Four Hardwood Species

J.Torkaman<sup>1</sup> S.A.Mirshokraie<sup>2</sup>

### Abstract

In this study, the possibility of making tannin-formaldehyde adhesive from the bark of oak, beech, alder and hornbeam was investigated. The bark mixture was extracted using polar and non-polar solvents. Samples of tannin-formaldehyde and phenol-formaldehyde adhesives were prepared at pH 9.5 with molar ratio 1:2, and the viscosity of the samples were measured following D<sub>2556</sub> ASTM standard method. By measuring the shear strength of plywoods made with new formulations, the strength of the products was evaluated, following Iranian Standard No.3492. The experimental results show that quantitatively, 1% NaOH solution is the most efficient extracting solvent. However, the purity of tannins and phenolic compounds is highest when extracting solvent is ethanol. Also, the shear strength of adhesives soluble in alkali is better than adhesives soluble in other solvents. The shear strength of the samples could be doubled when adding 25% phenol to tannins compared to urea-formaldehyde adhesive.

**Keywords:** Condensed tannin, Viscosity, Shear strength, Bark, Oak, Beech, Alder, Hornbeam, Polar and non-polar solvents

---

<sup>1</sup> -Scientific Member, IROST, Gilan

<sup>2</sup> - Assc. Prof., University of Payam-e-Noor