# بررسي امكان توليد چسب تانن – فرم آلدييد از پوست درختان چهار گونه پهن برگ[۱و۲]

جواد تركمن[۳] سيداحمدميرشكرايي[٤]

## چكيده

در اين بررسي امكان تهيه چسب تانن- فرمآلدييد از پوست درختان بلوط، راش، توسكا و ممرز به‌صورت مخلوط مورد بررسي قرار گرفت. استخراج از نظر كمي و كيفي با استفاده از حلال‌هاي قطبي و غيرقطبي ارزيابي شد و فرمولاسيون چسب در مقايسه با نمونه شاهد فنول – فرمآلدييد در شرايط رفلاكس و pH=۹/۵ و با نسبت مولي ۱ به ۲ تهيه و گرانروي چسب براساس استاندارد ASTM-$D_{2556}$ اندازه‌گيري شد. چسبندگي چسب حاصل از طريق اندازه‌گيري مقاومت برشي تخته‌لايه‌هاي ساخته‌شده در شرايط كارخانه با استفاده از فرمولاسيون جديد با توجه به استاندارد شماره ۳٤۹۲ موسسه استاندارد ايران مورد ارزيابي قرارگرفت.نتايج نشان مي‌دهد از نظر كمي، محلول سود۱% بيشترين ميزان مواد را استخراج مي‌كند، در صورتي‌كه درجه خلوص مواد استخراج‌شده توسط الكل (اتانول) از نظر تركيبات فنولي و تانن‌ها نسبت به حلال‌هاي ديگر بيشتر است و مقاومت برشي چسب‌هاي حاصل از مواد استخراج‌شده با سود ۱% بيشتر از الكل مي‌باشد. در عين حال، با افزايش ۲۵ درصد فنول به مواد استخراجي، مي‌توان مقاومت برشي را تا حدود دوبرابر شرايط استاندارد موجود براي چسب اوره – فرمآلدييد رساند.

**واژه‌هاي كليدي:** تانن متراكم، گرانروي، مقاومت برشي، بلوط، راش، ممرز، توسكا، حلال‌هاي قطبي و غيرقطبي



---

۱ - تاريخ دريافت: ۷۹/۱۱/۲٤، تاريخ تصويب نهايي: ۸۰/۸/۲۸

۲- اين پژوهش با استفاده از اعتبارات سازمان‌هاي پژوهش‌هاي علمي و صنعتي گيلان و شركت چوب و كاغذ ايران (چوكا) انجام شده است

۳- عضو هيات علمي سازمان پژوهش‌هاي علمي و صنعتي گيلان

٤- دانشيار گروه شيمي دانشگاه پيام نور

## مقدمه

كاربرد پوست در چسب مستلزم شناخت تركيبات تشكيل‌دهنده آن است كه شامل تركيبات ماكرومولكولي (سلولز، همي‌سلولزها و ليگنين) و مواد استخراجي (تركيبات آليفاتيك، چربي‌ها، تركيبات فنولي و تانن‌ها) است. به‌طور كلي، تركيبات فنولي و تانن‌ها قسمت عمده مواد استخراجي پوست را به خود اختصاص مي‌دهند (۹۰-۷۰ درصد) كه در صورت واكنش با فرم‌آلدييد، داراي خاصيت چسبندگي خواهند شد. ازاين‌رو، بررسي شرايط واكنش جهت استفاده از اين مواد در تهيه چسب‌ها ضروري به‌نظر مي‌رسد.

تحقيقات بر روي چسب تانن – فرم‌آلدييد (TF) از سال ۱۹۵۰ م. توسط دالتون شروع شد. دالتون كارهاي وسيعي بر روي خواص چسب‌هاي ساخته‌شده از عصاره پوست آكاسيا (Wattle) و اكاليپتوس انجام داد كه همه در واكنش با فرم‌آلدييد شركت كردند و در بعضي موارد، كيفيت چسبندگي و مقاومت به رطوبت خوبي از خود نشان دادند. پس از آن، فرمولاسيون‌هاي مختلفي از كشورهاي مختلف با درجات متفاوتي از موفقيت گزارش شده است (۳).

فچتال و ريدل[۱] (۱۹۹۳) مواد استخراجي پوست دوگونه اكاليپتوس (*Eucalyptus astringens* و *E.sideroxy*) و يك گونه آكاسيا (*Acacia decurrens*) را در ساخت چسب براي تخته‌خرده‌چوب مورد بررسي قرار دادند. در اين تحقيق، مشخص شد كه پوست گونه‌اي كه داراي درصد تانن‌هاي هيدروليزشدني كمتري است، تخته‌هاي با خواص بهتري مي‌دهد (٤).

يازاكي[۲] و همكاران (۱۹۹٤) عصاره پوست درخت كاج (*Pinus radiata*) را استخراج و جهت كاهش گرانروي، آن را تحت تيمار سولفوناسيون قرار داده و نشان دادند كه بر اثر اين تيمار، كيفيت چسبندگي افزايش مي‌يابد(۹).

تايوو[۳] و همكاران (۱۹۹۵) در يك بررسي بر روي پوست درختان حرا (*Avicennia alba* و *Khaya ivorensis*) درصد تانن آنها را به ترتيب ۲۷ و ۲٤درصد برآورد كردند و نشان دادند كه عصاره تانن، قابليت جايگزيني فنول در چسب‌ها را داراست و بهترين ميزان چسبندگي چسب را در دماي ۲۵ درجه سانتي‌گراد به مدت ۵ دقيقه عنوان نمودند (٦).

وازكوئز[٤] و همكاران (۱۹۹٦) از طريق استخراج قليايي از پوست كاج (*Pinus pinuster*) تانن تهيه كردند و با چسبي كه قبلا تهيه شده بود، در يك نسبت فنول به تانن ۱:۱ مخلوط نمودند و تخته‌لايه‌هايي از اكاليپتوس با رطوبت ۱۰ يا ۱٦ درصد در دماي ۱۳۰ يا ۱۸۵ درجه سانتي‌گراد و زمان پرس ۵ يا ۸ دقيقه ساختند و به اين نتيجه رسيدند كه اين رزين از نظر يكنواختي رطوبت، هم در لايه‌ها و هم در چسب و زمان پرس موردنياز و همچنين توانايي آن در اتصال روكش‌هاي چوبي بهتر از رزين فنول – فرم‌آلدييد عمل مي‌كند.

هدف اين بررسي، به‌كارگيري مواد استخراجي پوست چهارگونه مهم و صنعتي پهن‌برگ ايران در فرمولاسيون چسب و مطالعه كمي وكيفي آن است.

## مواد و روش‌ها

از درختان پهن‌برگ جنگل شفارود، چهارگونه راش، بلوط، توسكا و ممرز انتخاب و پس از قطع جهت پوست‌كني به محوطه كارخانه چوب و كاغذ ايران (چوكا) حمل شد. با توجه به اينكه گروه‌هاي قطري مختلف و ارتفاع نمونه‌برداري پوست از درخت تاثير چنداني روي درصدكلي مواد استخراجي ندارد، درختاني با گروه قطري ٤۰-۳۰ سانتي‌متر انتخاب و در فاصله يك متري از كنده مورد پوست‌كني قرار گرفتند. به‌منظور آماده‌سازي، پوست تهيه‌شده با توجه به آئين‌نامه $T_{257}$ استاندارد TAPPI ابتدا در

[۱] - Fechtal & Riedl
[۲] -Yazaki
[۳] - Taiwo
[٤] - Vazquez

هواي آزاد خشك شد و سپس بدون جداسازي پوست داخلي و خارجي به‌وسيله دستگاه خردكن و آسياب به آرد پوست تبديل گرديد. براي جداسازي كرك‌هاي پوست، آرد پوست از الك ۴۰ مش عبور داده شد. البته اندازه ذراتي كه مورد استفاده قرار مي‌گيرد، برحسب طبيعت پوست و روشي كه به‌كار مي‌رود، متغير است، ولي به‌طور معمول از الك ۲۰ تا ۴۰ مش عبور داده مي‌شود. براي استخراج مواد استخراجي، چهارنوع حلال با درجه قطبيت متفاوت انتخاب گرديد كه عبارتند از: استون، الكل، سود ۱% و آب. در حدود ۵۰گرم آرد پوست هريك از گونه‌ها انتخاب و در دو مرحله هر بار با ۲۵۰ميلي‌ليتر حلال به مدت ۲ ساعت در شرايط رفلاكس قرار داده شد. پس از عبور مخلوط از كاغذ صافي، محلول حاصل تغليظ و در آون قرار داده شد تا خشك شود. براي اندازه‌گيري كمي چسب تانن – فرم‌آلدييد در شرايط اسيدي (pH=۴/۵)، يك گرم از مواد استخراجي محلول در هريك از حلال‌هاي ذكر شده با ۲ ميلي‌ليتر فرم‌آلدييد ۳۷ درصد رسوب كرده و پس از خشك شدن توزين گرديد. مقدار تانن از روي معادله‌اي كه از منحني رگرسيون بين فنول و فرم‌آلدييد در شرايط اسيدي به‌دست آمد ($y=۰/۷۵ +۰/۸x$ ،$۰/۴<x<۱gr$ و $r^2=۰/۹۹$)، ارزيابي شد (۱). در شرايط pH=۹/۵ و نسبت مولي ۱ به ۲ و مدت سه ساعت واكنش در شرايط رفلاكس، چسب فنول – فرم‌آلدييد به‌عنوان شاهد و هريك از مواد استخراجي به‌صورت خالص و مخلوط با فنول به‌عنوان نمونه‌هاي اصلي چسب تهيه گرديد. گرانروي نمونه‌هاي اصلي و شاهد بنابر آيين‌نامه $D_{2559}$ استاندارد ASTM با استفاده از گرانروي‌سنج بروكفيلد اندازه‌گيري شد. سپس در شرايط كارخانه و با توجه به آيين‌نامه‌هاي شماره‌هاي ۳۴۹۲ و ۳۲۱۵ و ۲۳۳۴ استاندارد ايران، تخته‌لايه ساخته شد و جهت ارزيابي ميزان چسبندگي تحت آزمون مقاومت برشي قرار گرفت.

## نتايج

بر اثر استخراج متوالي از پوست گونه‌هاي بلوط، راش، توسكا و ممرز با استفاده از حلال‌هاي قطبي استون، اتانول، آب و محلول سود ۱%، دوجزء از پلي‌فنول‌ها، يعني تانن‌هاي متراكم و اسيدهاي فنولي توليد مي‌شود (جدول ۱). با توجه به جدول ۱، محلول قليا (سود۱%) بيشترين ميزان مواد استخراجي را خارج مي‌سازد (۴۰-۳۵ درصد) و ساير حلال‌ها به‌طور تقريبا مشابه، مواد كمتري را استخراج مي‌كنند (۱۱-۳درصد).

جدول ۲ نشان مي‌دهد كه ميزان تانن و تركيبات فنولي استخراج‌شده توسط الكل بيشترين مقدار را در تمام گونه‌ها داراست (۸۰-۶۰ درصد) و در حلال‌هاي ديگر در بين گونه‌ها تفاوت وجود دارد. كمترين مقدار در سود ۱% است (۶۰-۳۰ درصد)، چون در يك مقدار مشخص از مواد استخراجي در سود ۱%، ميزان قندها و كربوهيدرات‌ها و تانن‌هاي قابل هيدروليز زياد مي‌باشند كه در واكنش با فرم‌آلدييد شركت نمي‌كنند. در نتيجه، ميزان توليد چسب از مواد محلول در اتانول نسبت به ساير حلال‌ها بيشتر است (جدول ۳).

جدول ۱- درصد مواد استخراجي قابل حل در حلال‌هاي مختلف

| گونه | وزن خشك آردپوست(گرم) | استون | | الكل | | آب | | محلول سود۱% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 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 |
| توسكا | 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 استخراجي پوست درخت

| گونه / حلال | بلوط | راش | توسكا | ممرز |
|---|---|---|---|---|
| سود ۱% | ۳۹ | ٤٥ | ٦١ | ۳۰ |
| الكل | ٦۲ | ۷۷ | ۸۰ | ٦٥ |
| آب | ٥۹ | ٦۰ | ٥٤ | ٤۳ |
| استون | ۳۰ | ٦۰ | ٤۷ | ٥٦ |

جدول ۳- درصد چسب تانن – فرم‌آلديد حاصل از مواد استخراجي

| گونه / حلال | بلوط | راش | توسكا | ممرز |
|---|---|---|---|---|
| سود۱% | ٤۰ | ٤۷ | ٦۷ | ۳۱ |
| الكل | ٦۸ | ۸۷ | ۹۱ | ۷۲ |
| آب | ٦٤ | ٦٥ | ٥۸ | ٤٥ |
| استون | ۳۱ | ٦٥ | ٤۹ | ٦۱ |

نتايج حاصل از اندازه‌گيري گرانروي چسب تانن – فرم‌آلديد هريك از گونه‌ها (حلال استخراج‌كننده الكل)، نشان مي‌دهد كه گرانروي چسب حاصل از مواد استخراجي پوست توسكا بيشترين مقدار (۷٥-۷۰ سانتي‌پوآز) و بلوط كمترين مقدار (١٦ سانتي‌پوآز) را دارند (جدول ٤). دليل اين امر اين است كه نسبت تانن متراكم به تانن قابل‌هيدروليز در مواد استخراجي توسكا بيشتر از گونه‌هاي ديگر است (۱).

به‌منظور مقايسه گرانروي و مقاومت برشي چسب تانن- فرم‌آلديد با چسب فنول – فرم‌آلديد در شرايط مشابه از نظر غلظت و واكنش، آزمايش‌هايي انجام شد كه نتايج آن درجدول ٥ مندرج است.

جدول ٤- گرانروي چسب حاصل از پوست درخت (سانتي‌پوآز) (حلال استخراج‌كننده، اتانول)

| نوع پوست | ممرز | توسكا | راش | بلوط | مخلوط |
|---|---|---|---|---|---|
| گرانروي چسب با ۱۰ درصد ماده جامد | ٦۰ | ۷۰-۷٥ | ۲۰ | ١٦ | ٤۰ |

جدول ٥- مقايسه گرانروي و مقاومت برشي چسب

| نوع چسب | گرانروي چسب (سانتي‌پوآز) | مقاومت برشي ($kg/cm^2$) |
|---|---|---|
| فنول- فرم‌آلديد | ۳٥-٤٥ | ۳۰ |
| فنول- تانن- فرم‌آلديد | - | ۲٥ |
| تانن- فرم‌آلديدA | ۳۲-۳٦ | ۱۷ |
| تانن- فرم‌آلديدB | ۲۰-۳۰ | ۱٥/٤ |
| اوره- فرم‌الديد | - | ۱۰-۱٥ |

A= عصاره تانني در سود ۱%  B= عصاره تانني در الكل

به‌طور كلي، مقاومت برشي چسب‌هاي تانن-فرم‌آلدييد به‌صورت خالص، كمتر از چسب فنول-فرم‌آلدييد است و با استفاده از فنول در فرمولاسيون چسب تانن-فرم‌آلدييد، مي‌توان مقاومت برشي را افزايش داد. بنابراين، در اين بررسي براي بهبود كيفيت چسب تانن- فرم‌آلدييد، ۲۵ درصد فنول به فرمولاسيون آن اضافه گرديد. در نتيجه، حداقل شرايط موردنياز براي كاربرد فرمولاسيون چسب تانن- فرم‌آلدييد به‌صورت زير به‌دست آمد.

| | |
|---|---|
| مواد استخراجي تانني (فلوبافن‌ها، فلوباتانن‌ها، فلاونوييدها و...) | ۷۵درصد* |
| فنول | ۲۵درصد |
| فرمالدييد | ۲۰۰درصد |
| pH | ۹/۵ |
| مدت زمان واكنش | ۳ ساعت |

*درصدها وزني است.

## بحث و نتيجه‌گيري

اين بررسي نشان داد كه بهترين روش استخراج مشابه آنچه چن[1] (۱۹۹۱) و وازكوئز(۱۹۹۶) به‌دست آوردند، استخراج قليايي (سود ۱%) است كه بازده بالايي دارد (۴۰-۳۵درصد با احتساب مقدار سود)، زيرا تمام مواد قابل‌حل از پوست خارج مي‌شوند كه اين امر درجه خلوص تانن را كاهش مي‌دهد (۶۰-۳۰ درصد). در عين حال، بررسي‌هاي شن[2] (۱۹۹۱) نشان مي‌دهد كه موادي نظير همي‌سلولزها و ليگنين‌هاي قابل‌حل مي‌توانند در چسبندگي موثر باشند. اما براي بهبود كيفيت چسب تانن-فرم‌آلدييد، ضروري است به آن فنول اضافه شود كه در اين خصوص، وازكوئز (۱۹۸۹) مقدار ۳۳ فنول درصد افزود و در اين بررسي ۲۵ درصد فنول به فرمولاسيون چسب افزوده شده است. نتايج اين بررسي نشان مي‌دهد كه مقاومت برشي نمونه‌هاي حاصل بيشتر از مقاومت برشي مربوط به چسب اوره – فرم‌آلدييد است.

سپاسگزاري

در اينجا از مديريت چوب و كاغذ ايران (چوكا) و سازمان پژوهش‌هاي علمي و صنعتي گيلان به علت تامين تسهيلات اعتباري و نيز از همكاري آقايان دكتر احمد جهان لتيباري، مهندس رضازاده و مهندس بشيرقاسمي مسئول تكنيكال چوكا تشكر و قدرداني به‌عمل مي‌آيد.

## منابع

۱-تركمن، جواد، ۱۳۷۲. آناليز مواد استخراجي پوست پنج گونه از درختان پهن‌برگ ايران، پايان‌نامه كارشناسي‌ارشد صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي دانشگاه تربيت مدرس.

2- Chen, C.M., 1991. Effects of extraction on reaction of bark exracts with formaldehyde, Holzforschung, 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, Holzforschung, 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 pinaste*r 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**[1] **S.A.Mirshokraie**[2]

## Abstract

In this study, the possibility of making tannin-formaldehyde adhsive 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 $D_{2556}$ 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



[1] *-Scientific Member, IROST, Gilan*
[2] *- Assc. Prof., University of Payam-e-Noor*