



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گیلان

دانشکده مهندسی چوب و کاغذ

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته فرآورده های چندسازه چوب

عنوان:

بررسی ویژگی های تحت لایه ساخته شده از چوب پالونیا با استفاده از رزین

ملازمین اتان فرمالدئید و فنول اتان فرمالدئید

پژوهش و نگارش:

مرضیه کنجی

استاد راهنما:

دکتر تقی طبرسا

استاد مشاور:

دکتر حسین رسالتی

دکتر ابوالقاسم خزاعیان

۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده

امروزه با توجه به افزایش قیمت نفت و در پی آن افزایش قیمت رزین های مشتق شده از آن، به کار بردن جایگزین برای این رزین ها امری ضروری است. در تحقیقات اخیر، برخی مواد طبیعی مورد بررسی قرار گرفته اند که یکی از مطلوب ترین این مواد تانن ها هستند. این مواد ترکیبات فنولی طبیعی و تجدیدپذیر هستند که از منابع گیاهی بدست می آیند. ماهیت فنولی تاننها باعث می شود که این مواد در واکنش با فرمالدهید شرکت کرده و رزین های تانن فرمالدهید تشکیل دهند. در این تحقیق استفاده از تانن به عنوان یک جایگزین تجدیدپذیر در ترکیب با رزین فنول فرمالدهید و ملامین فرمالدهید به منظور ساخت تخته لایه از چوب پالونیا مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار مصرف تانن و درجه حرارت پرس عوامل متغیر این تحقیق بودند. خواص رزین های حاصله و خصوصیات مکانیکی و فیزیکی تخته های ساخته شده (مقاومت خمشی و مدول الاستیسیته موازی و عمود بر الیاف لایه روئی، مقاومت برشی، جذب آب و واکنشیدگی ضخامت تخته ها بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه وری در آب) مطابق با استانداردهای DIN ، ASTM و BS اندازه گیری و نتایج حاصل با استفاده از نرم افزار SPSS تجزیه و تحلیل شدند. نتایج این بررسی نشان داد که افزودن تانن به هر دو نوع رزین PF و MF میزان مقاومت خمشی در تخته ها را افزایش داد. تیمار های فنول فرمالدهید تانن با جایگزینی ۲۰٪ و ملامین فرمالدهید با جایگزینی ۱۰٪ تانن دارای بالاترین مقاومت خمشی و مدول الاستیسیته موازی الیاف لایه روئی بودند. در رابطه با مقاومت برشی، بیشترین میزان مربوط به تیمار فنول فرمالدهید تانن با جایگزینی ۱۰٪ و ملامین فرمالدهید با جایگزینی ۲۰٪ تانن در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد بود. افزودن تانن به رزین های مورد استفاده در این تحقیق روی جذب آب تخته های ساخته شده بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه وری تاثیر منفی نداشت. واکنشیدگی ضخامت تخته ها بعد از ۲ و ۲۴ ساعت غوطه وری در آب با افزودن تانن کاهش یافت و کمترین میزان مربوط به جایگزینی ۲۰ درصد تانن در هر دو رزین بود. با افزایش درجه حرارت پرس میزان مقاومت های فیزیکی و مکانیکی تخته ها بهبود یافت.

واژه های کلیدی: تانن، فنول/تانن فرمالدهید، ملامین/تانن فرمالدهید، تخته لایه، درجه حرارت پرس، پالونیا

پروردگارا تو را سپاس که نعمت زندگی، زیستن و آموختن را به من ارزانی داشتی و چه عظیم است لطف و منزلهت و چه بی دریغانه یاریم کردی هرگاه و مردم که تو را خواندم ...

بی تردید که زادن مراحل اجرایی و تدوین این پیمان نامه پس از الطاف و عنایات الهی بدون رابهائی و مساعدت و بمکرمی بزرگوارانی است که بدون همراهی آنان طی این طریق با مشکلات فراوانی همراه بود، لذا بر خود لازم می دانم از کلیه سرورانی که در مراحل مختلف این پژوهش مریاری نمودند شکر و قدردانی کنم.

در ابتدا شایسته است سپاس و شکر خود را تقدیم حضور استاد رابهائی از جناب آقای دکتر طبر ساگردانم. از اساتید مشاور و دکتر ساسی و دکتر خزاعیان که در مراحل انجام و تدارک این تحقیق با دقت نظر مرا رابهائی فرمودند، کمال شکر را دارم. از داوران محترم دکتر مهدی و دکتر باستانی و دکتر دانی و شکر می نمایم. از همراهی و مساعدت نایند تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر کاوسی کمال شکر را دارم.

بعینین از پرسنل محترم آزمایشگاه خوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی گرگان، سرکار خانم بانیک اختر و حسین خانی و آقایان زاهدی، رضاشاد، ملک و آقا فیروز و موسسه تحقیقات البرز گرگان و مسئول آزمایشگاه دانشکده کلبه مهندس ربین به دلیل بکارگیری بی منتان پاس فراوان دارم.

از دوستان و بکلاسی های خوبم آقایان مهندس خان جان زاده و پیرایش و خانم مهندس دانشور که بواره کمک باو بمکرمی های مندشان را از من دریغ نکردند از صمیم قلب سپاسگزارم.

نهایت سپاس من، برای همراهان همیشگی ام خانواده عزیزم است. آنان که ارتقاء من استواراننده های بلندشان است.

در انتها از کلیه کسانی که به نحوی شوق این جانب بوده و مراد است و رابهائی کرده اند نیز شکر و امیدوارم که در تمام مراحل زندگی شاد، موفق و پیروز باشند.

فصل اول

مقدمه و کلیات

۱- مقدمه و کلیات

۱-۱ مقدمه و هدف

استفاده از فرآورده چند سازه چوبی در ایران، به عنوان یک ماده مهندسی در سازه های مختلف روز به روز در حال گسترش است. از جمله این فرآورده ها تخته لایه است که به دلیل خصوصیات فیزیکی و مکانیکی مطلوبی که نسبت به سایر فرآورده ها دارد مورد توجه است. فرآورده های لایه ای خصوصاً تخته لایه از زمان شکل گیری صنعتی تا کنون یکی از پرمصرف ترین پانل های چوبی در ساختمان- سازی (به ویژه خانه های پیش ساخته) بوده اند. [۱۲] ماده ی اولیه ای که برای ساخت این فرآورده به کار می رود، لایه های چوبی است که بوسیله ی چسب به هم متصل می شوند. این لایه ها از گردبینه های قطور و سالم و با استفاده از فرآیند لایه گیری تهیه می گردند. به منظور توسعه و پیشرفت صنعت تخته لایه سازی توجه به دو نکته لازم و حائز اهمیت است. نخست اینکه ماده اولیه چوبی باید به مقدار کافی فراهم باشد. با توجه به محدودیت منابع جنگلی در کشور و نیز کاهش درختان قطور در جنگل- های طبیعی، صنایع تولید تخته لایه با کمبود مواد اولیه مواجه است و حتی در برخی موارد خطوط تولید متوقف شده اند. [۱۵] برای تامین چوب مورد نیاز این صنایع کشت گونه های سریع الرشد و سازگار با اقلیم کشور، امری ضروری است. پالونیا یکی از این نوع گونه هاست که با توجه به اطلاعات موجود، در بیشتر مناطق کشور سازگار می باشد. به دلیل سبکی، این گونه برای تولید تخته لایه گونه مناسبی است.

نکته ی دوم به کار بردن اتصال دهنده مناسب و کارآمد جهت چسباندن لایه ها به هم، به منظور دستیابی به فرآورده هایی با کیفیت و دوام مناسب است. متداول ترین نوع چسب در ساخت فرآورده های چوبی، چسب هایی بر پایه فرمالدهید (فنول فرمالدهید، ملامین فرمالدهید، اوره فرمالدهید و ...) است. به علت افزایش قیمت نفت و فرآورده های نفتی در سالهای اخیر، قیمت رزین های تولید شده بر پایه این نوع مواد نیز افزایش یافته و در نتیجه محصولاتی که با استفاده از این نوع رزین ها ساخته می شوند دارای قیمت نهایی بالایی هستند. [۳۸] از طرف دیگر، امروزه مبحث حفظ و نگهداری محیط زیست و جلوگیری از آلودگی آن از اهمیت فراوانی برخوردار است. استفاده از رزین های مشتق شده از مواد نفتی مانند اوره فرمالدهید و فنول فرمالدهید خطر انتشار گاز سمی و سرطان زای فرمالدهید را در پی دارد. تولید رزین های طبیعی یکی از راه هایی است که نه تنها باعث جلوگیری از آلودگی محیط

زیست می شود، بلکه در صرفه جویی و حفظ منابع نفتی نیز اثری مثبت خواهد داشت. ماده اولیه و اصلی در تولید چنین محصولاتی از طبیعت به دست می آید. این مواد تجدیدپذیر بوده و به طبیعت باز می گردند. همچنین به دلیل کمبود مواد نفتی در جهان و پایان پذیر بودن آن، استفاده از این رزین های طبیعی به عنوان جایگزینی برای رزین های نفتی، مطرح می گردد. رزین های طبیعی از گیاهان و حیوانات بدست می آیند و در سراسر جهان قابل دسترس و تجدیدپذیر هستند. ترکیبات طبیعی گوناگونی به عنوان جایگزین بخشی از رزین توسط دانشمندان و محققین مورد بررسی قرار گرفته است. اخیراً توجه به سمت رزین هایی بر پایه تانن جلب شده است. تانن ها ترکیبات فنولی طبیعی موجود در چوب، پوست و دانه برخی گیاهان و درختان جنگلی هستند که به علت تجدیدپذیر بودن مورد توجه قرار گرفته اند. از مزایای دیگر تانن ها واکنش این مواد با فرمالدهید است. این مسئله باعث کاهش فرمالدهید آزاد موجود در رزین های مصنوعی و در نتیجه کاهش انتشار گاز فرمالدهید از فرآورده ها می شود. [۳۵]

اهداف این تحقیق عبارت بودند از:

- بررسی امکان استفاده از تانن طبیعی به عنوان جایگزین در رزین فنول فرمالدهید و ملامین فرمالدهید و تعیین درصد بهینه مصرف تانن
- بررسی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی تخته لایه های تولید شده با استفاده از رزین های ملامین/تانن فرمالدهید و فنول/تانن فرمالدهید
- تعیین مناسبترین شرایط تولید تخته چند لا از گونه پالونیا با استفاده از رزین های فوق الذکر

۲-۱ کلیات

۱-۲-۱-تخته لایه

تبدیل چوب به لایه‌های نازک و سپس آغشتن لایه‌ها با چسب و قرار دادن آنها بر روی یکدیگر و یا با سایر قطعات چوبی، فشردن و چسباندن آنها، فرآورده‌ای را تولید می‌کند که آن را به نام تخته چند لایه می‌شناسیم. تعداد لایه‌ها فرد بوده و هر لایه نسبت با دیگری زاویه تقریباً ۹۰ درجه تشکیل می‌دهد. لایه‌ها تحت تاثیر فشار زیاد و حرارت توسط چسب‌های گرماسخت چسبانده می‌شوند. ضخامت تخته لایه معمولاً بین ۳ تا ۱۸ میلی متر می‌باشد. ماده‌ی اولیه مورد استفاده در تخته لایه سازی بطور کلی شامل چوب و چسب است.

شواهد تاریخی نشان می‌دهد که حتی پیش از میلاد مسیح، فن تهیه روکش و تخته لایه و استفاده از آنها به علت کاهش واکشیدگی و هم کشیدگی و افزایش تحمل چوب در برابر نیروهای وارده، رواج داشته است. با پیشرفت تکنولوژی و دانش، تولید تخته لایه شکل صنعتی به خود گرفت و تا قرن حاضر همچنان یکی از پرمصرف‌ترین محصولات چوبی به شمار می‌رود. در ایران، اولین کارخانه تولید تخته صنعتی تخته لایه در سال ۱۳۳۴ در رشت آغاز به کار کرد. [۷]

۱-۲-۲-مواد اولیه چوبی

چوب به صورت گردبینه وارد کارخانه‌های تخته چندلایه سازی می‌شود. اصولاً چوب مصرفی نباید دارای جرم حجمی زیاد باشد و حد قابل قبول (حداکثر) حدود ۰/۶ گرم بر سانتی متر مکعب است. چوب‌های مورد استفاده برای لایه‌گیری اغلب از چوب‌هایی با درجه بندی خوب و مرغوب انتخاب می‌شوند و باید قابلیت چسب‌پذیری مناسبی داشته باشند. در ایران فقط از گونه‌های پهن برگ نظیر راش، افرا، توسکا، نمدار و صنوبر استفاده می‌شود. [۱۳]

۱-۲-۲-۱-پالونیا

امروزه تامین مواد اولیه صنایع چوب از درختان با رشد سریع بسیار مورد توجه جهانیان قرار گرفته است. ایران نیز با توجه به میزان کم جنگل‌های طبیعی از این قاعده مستثنی نیست.

برخی دلایل توجه به گونه‌های سریع‌الرشد در ایران شامل موارد زیر است:

- کاهش فشار بیش از حد بهره‌برداری جنگل‌های طبیعی و تجاری شمال کشور

- ایجاد اشتغال و بالا بردن سطح درآمد منطقه‌ای و ملی
- کاهش سطح وابستگی و افزایش تولید چوب در داخل و رسیدن به خود کفایی
- سرعت رشد و تولید چوب مناسب در واحد سطح در شرایط مساعد و مساوی نسبت به سایر گونه‌ها. [۱۰]

پالونیا، از جمله درختان با رشد سریع است که دوره بهره برداری از آن حدود ۵ الی ۶ سال است. رشد قطری آن به طور متوسط از ۳ الی ۹ سانتی متر و رشد حجمی آن ۰/۵ تا ۰/۶ متر مکعب در سال تخمین زده شده است. [۲] اگرچه رویشگاه طبیعی این درخت کشور چین است، اما این کشور از اقدامات گسترده جنگلکاری نیز غافل نبوده، به طوری که تا سال ۱۹۸۵ در سطحی برابر ۱/۳ میلیون هکتار با روش تلفیق کشاورزی- جنگلکاری اقدام به جنگلکاری کرده است. [۱۰]

چوب این گونه راست تار، نرم، روشن و صاف است و براحتی در هوای آزاد خشک می‌شود. ضریب هم کشیدگی آن ۰/۲۷-۰/۳۷ درصد بوده که کمتر از چوب سوزنی برگان و سایر پهن‌برگان است. مراحل خشک کردن چوب در دمای ۶۸ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت، موجب کاهش ۲۴ درصد رطوبت شده و هیچگونه تغییر شکلی در چوب ظاهر نمی‌شود در صورتیکه در چنین شرایطی چوب صنوبر شکافدار و کج شده می‌شکند. مبلمان، تخت و کمد و میز و صندلی ساخته شده از آن سبک بوده و به راحتی قابل حمل و بسیار بادوام است. دوام مبلمان ساخته شده با چوب پالونیا حتی در مناطق مرطوب هم بسیار مناسب است.

چوب پالونیا در مقابل پوسیدگی مقاوم می‌باشد و خاصیت روزنانشی خوبی دارد و به همین دلیل، در ساخت آلات موسیقی استفاده می‌شود. همچنین در صنایع روکش‌سازی و تخته چندلا و خمیر کاغذ مورد مصرف قرار می‌گیرد. از جمله مصارف دیگر آن در ساخت هواپیماهای مدل، عایق بندی، کربن فعال صنایع، مدادسازی، کندوی زنبور عسل، جعبه های میوه است. [۲]

۱-۲-۳ چسب

یکی از قدیمی‌ترین روش‌های اتصال اجسام به یکدیگر استفاده از چسب بوده است. قرن حاضر شاهد جایگزین شدن تعداد بی شماری رزین‌های سنتزی به جای چسب‌های طبیعی، البته به جز معدودی از آنها، بوده است. [۲۶] بخش اعظم چسب‌های مصرفی در صنایع چوب و پیوند دادن چوبها به یکدیگر عمدتاً به دو گروه مشخص چسب‌های طبیعی و چسب‌های مصنوعی تفکیک می‌گردند. چسب‌های اوره

فرمالدهید (UF)، ملامین فرمالدهید (MF)، فنول فرمالدهید (PF)، رزورسینول فرمالدهید (RF)، فنول-رزورسینول فرمالدهید (PRF) که جزء متداولترین چسب‌های چوب هستند، در گروه چسب‌های مصنوعی قرار می‌گیرند. در تخته لایه‌سازی دو نوع چسب بیش از همه مصرف می‌شود: چسب اوره فرمالدهید (۷۵٪) و چسب فنول فرمالدهید (۲۵٪). مقدار چسب مصرفی در تخته لایه نسبت به چوب کم و در حدود ۷۰ تا ۲۰۰ گرم بر سانتی متر مربع است و حدوداً ۱۰ درصد وزن تخته را تشکیل می‌دهد. [۵] در بررسی عوامل مربوط به چوب که بر پیوستگی و چسبندگی اثر می‌گذارند، باید به یاد داشت که ماهیت چسبندگی دست کم تا ۹۵٪ شیمیایی است. جنبه‌های مکانیکی تشکیل پیوستگی (از قبیل قفل شدن چسب جامد پرورده شده به سطح چوب) در استحکام پیوستگی یا ترک خوردن آن سهم چندانی ندارند. نیروهای کووالانسی و پیوندهای هیدروژنی، و نیز نیروهای ثانویه از قبیل نیروهای واندروالسی و لاندن. بنابراین رزین باید دارای تعداد قابل توجهی گروه‌های عاملی باشد و اینکه سطح چوب تعداد قابل توجهی موضع‌های واکنش‌پذیر داشته باشد تا رزین با آنها پیوند یابد. هر عامل که گروه‌های عاملی رزین را محدود کند یا موضع‌های واکنش‌پذیر را در ساختار چوب ببندد، حتماً فرآیند چسبیدن را کند خواهد کرد. [۱۷]

در این تحقیق از دو نوع رزین ملامین فرمالدهید و فنول فرمالدهید جهت ساخت تخته استفاده شد که در ادامه به بحث در مورد آن پرداخته می‌شود.

۱-۲-۳-۱ ملامین-فرمالدهید

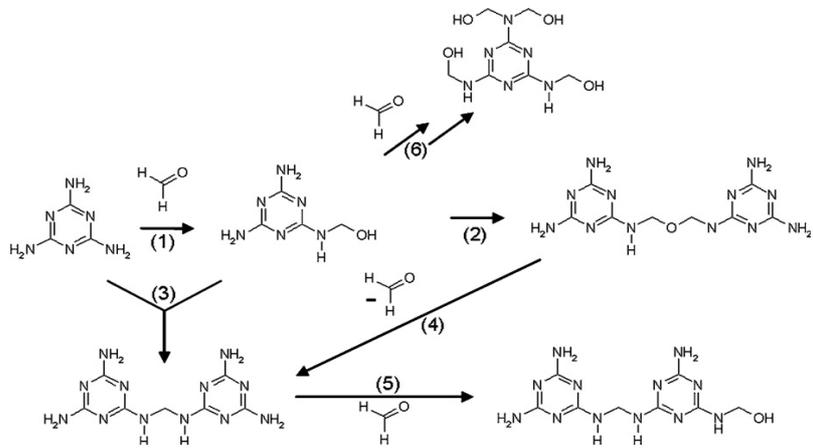
ملامین فرمالدهید رزینی از خانواده آمینورزین‌هاست که تا حدی جایگزین رزین‌های اوره فرمالدهید در صنایع چوب شده است. آمینورزین‌ها فرآورده‌های پلیمری حاصل از واکنش آلدهیدها با ترکیبات دارنده گروه‌های -NH_2 و -NH می‌باشند. ملامین فرمالدهید به دلیل مقاومت بیشتر در برابر رطوبت و گرما، سفتی و سختی و زمان پرورده شدن کوتاهتر در شرایط آسان تر، بر اوره فرمالدهید برتری دارد. مقاومت بیشتر رزین ملامین فرمالدهید در برابر آب ناشی از انحلال ناپذیری کمتر ملامین در آب است. ملامین فقط در آب داغ حل می‌شود. [۸]

واکنش‌کننداس بین ملامین و فرمالدهید شبیه واکنش اوره با فرمالدهید است. ملامین (۲،۴،۶-تری آمینو-۱،۳،۵-تریازین) یک ماده شیمیایی بلورین و سفید رنگ است، که از سیانامید کلسیم تولید

می‌شود. ابتدا از ترکیب کلسیم کاربید و نیتروژن، سیانامید کلسیم تولید می‌گردد. در واکنش ملامین با فرمالدهید، بر اساس نسبت مولی بین مواد واکنش (فرمالدهید و ملامین)، مقادیر متنوعی از متیلول‌های ملامین به دست می‌آید. [۸] فرمالدهید ابتدا با عامل آمینی ملامین و با سهولت بیشتری نسبت به اوره واکنش داده و مخلوطی از ترکیبات دی، تری، تترا، پنتا و هگزا متیلول ملامین بدست می‌آید. ملامین در مقایسه با اوره قابلیت انحلال کمتری در آب دارد. به همین دلیل محصول حد واسط (رزین ملامین) زودتر امکان جدا شدن از آب را دارد.

اختلاف دیگر بین واکنش ملامین- فرمالدهید و اوره- فرمالدهید این است که کندانسیون ملامین- فرمالدهید و پخت آن نه تنها در PH اسیدی بلکه در شرایط خنثی و حتی اندکی قلیایی هم انجام می‌گیرد. واکنش ترکیبات متیلول ملامین با یکدیگر توام با خروج آب و فرمالدهید است و پل‌های متیلنی و اتری بین واحدهای ملامین تشکیل می‌شود و سرعت رشد مولکولی هم زیاد می‌باشد. در فرآیند پخت هم کندانسیون محصول واسطه صورت می‌گیرد و رزین شبکه‌ای غیر قابل ذوب و حل بوجود می‌آورد. تولید تجاری رزین‌های ملامین - فرمالدهید، اوره - فرمالدهید و ملامین - اوره - فرمالدهید و کاربرد آنها بعنوان چسب بسیار به همدیگر شبیه می‌باشد. رزین‌های ملامین بیشتر در صنایع چوب و هنگامی که مقاومت خوب در برابر آب مورد نیاز باشد مصرف می‌شوند.

پخت رزین‌های ملامین معمولاً بدون استفاده از عامل پخت و از طریق فرایند تراکمی توام با حرارت صورت می‌گیرد این چسب‌ها از نوع اوره گران‌تر بوده و استفاده آنها بیشتر در مواردی است که مقاومت در برابر آب مورد نیاز باشد. برای کوتاه کردن زمان پخت (سیکل پخت) هم می‌توان یک کاتالیزور به محتویات چسب افزود. [۱۷]

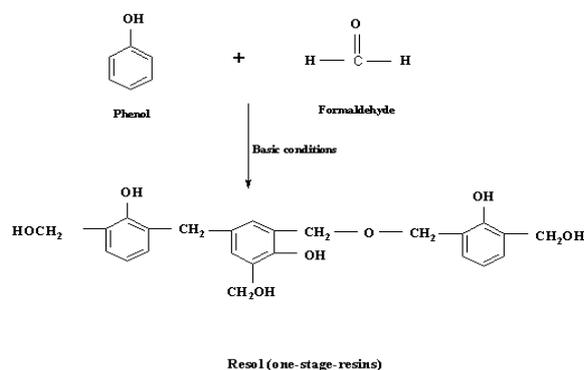


شکل ۱-۱ ارائه شماتیک از برخی واکنش های عاملی که در طول فاز اولیه تراکم ملامین فرمالدهید رخ می دهند: (۱) متیلول دار شدن (۲) تشکیل پل های متیلن اتری (۳) تشکیل پل های متیلنی و (۴) نوآرایی همراه با آزادسازی فرمالدهید.

۱-۲-۳-۲-۲ فنول فرمالدهید

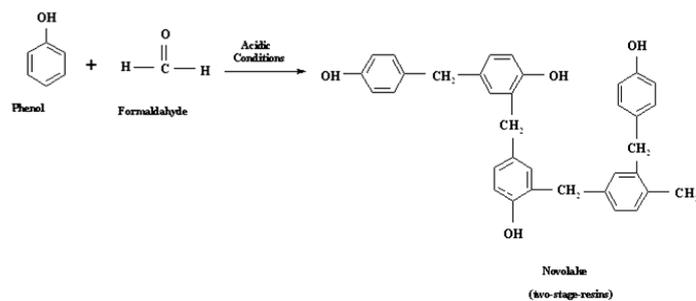
رزین های فنول فرمالدهید اولین رزین های سنتزی بودند که در سال ۱۹۰۸ تولید و عرضه شدند محصول واکنش کندانسیون یک فنول با آلدهید بالاخص فنول ساده با فرمالدهید به رزین فنولی معروف است رزین های فنول فرمالدهید با دو روش مختلف تهیه می شوند:

۱- از واکنش فنول با مقدار اضافی فرمالدهید در حضور یک کاتالیزور بازی: مخلوطی از مونو، دی و تری متیلول فنول حاصل می شود. در رزول، مولکول های رزین حاوی گروه های واکنش پذیر متیلول می باشد. بنابراین پس از اینکه مایع رزول به عنوان چسب بر روی سطح جسم قرار گرفت عمل چسباندن سطوح به کمک حرارت و اعمال فشار انجام می گیرد. فرایند چسبانیدن با تشکیل اتصالات عرضی و در نتیجه شبکه ای شدن مولکول ها و خروج بخار آب همراه می باشد. شکل (۱-۳) چگونگی انجام واکنش تشکیل رزول را نمایش می دهد.



شکل ۱-۲ واکنش فنول و فرم آلدئید و تشکیل رزول

۲- از واکنش فرمالدهید با مقدار زیادی فنول در حضور یک کاتالیزور اسیدی: در رزین نوولاک گروه‌های واکنش‌پذیر متیلول وجود ندارد و تشکیل اتصالات عرضی آنها تنها با مخلوط کردن رزین با ترکیباتی که فرمالدهید آزاد می‌کنند و تشکیل پل های متیلنی می‌دهند مانند پارافرمالدهید یا هگزامتیلن تترامین امکان‌پذیر است. چسب‌های فنول عمدتاً در صنایع چوب مصرف می‌شوند و از دو نوع رزین فنولی، رزول ها مهم تر می‌باشند.



شکل ۱-۳ واکنش فنول و فرم آلدئید و تشکیل نوولاک

۱-۲-۳-۲-۱-۱ خواص رزین‌های فنولی

برخلاف رزین‌های آمینوپلاستیک، رزین‌های پلی فنولیک در شرایط جوی سخت با دوام بوده و به تغییرات شدید عوامل جوی مقاومند. این رزین‌ها تحت تاثیر اسیدهای ضعیف و بازها قرار نمی‌گیرند و دارای مقاومت بالایی به حرارت و حلال‌های آلی می‌باشند رزین‌های پلی فنولیک تا ۲۰۰ درجه

پایدارند و در دمای بالاتر به تدریج تبدیل گشته و به فرمالدهید و فنول تجزیه می‌شوند. این چسب‌ها از مقاومت الکتریکی بسیار بالایی برخوردارند به طوری که در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد همراه با فیلر پودر چوب دارای ثابت دی‌الکتریک ۰/۸ می‌باشند، از نظر کاربرد در فرایندهای صنایع چوب، فنول فرمالدهید نوع رزول از اهمیت بیشتری برخوردارند. رزین‌های فنولی به عنوان چسب برای تهیه تخته لایه و تخته خرده چوب مورد استفاده در محوطه‌های بیرونی به کار می‌روند. چراکه لازم است این تخته‌ها مقاومت خوبی در مقابل آب داشته باشند. در تولید تخته لایه، معمولاً چسب فنول با غلتک یا اندود کننده روی روکش چوبی کشیده می‌شود. سپس روکش چسب اندود شده روی ورقه روی ورقه چوبی گذاشته می‌شود. و به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه در ۱۲۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد تحت پرس ۱۲ تا ۱۶ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع قرار می‌گیرد تا پرورده شود. [۱۱] با وجود امتیازات، این رزین‌ها دارای معایبی مانند سرعت پلیمریزاسیون کم، زمان پرس طولانی، مدت نگهداری کوتاه، قیمت زیاد و رنگ تیره که سبب لکه شدن سطح تخته می‌گردد می‌باشند.

۱-۲-۳-۳-۳ تانن

با توجه به مشکلات تامین ماده‌ی اولیه رزین‌های مصنوعی و با وجود بالا رفتن قیمت فرآورده‌های نفتی، محققین چسب‌های بادوام و بر پایه منابع تجدید شونده (غیر نفتی) را به صورت جایگزین تمام یا بخشی از رزین‌های مصنوعی، مدنظر قرار دادند. کم کردن وابستگی صنایع کامپوزیت‌های پلیمری به نفت، با بکارگیری رزین‌های طبیعی امکان‌پذیر است. در این تحقیق از تانن، به دلیل ساختار فنولی، به عنوان منبع طبیعی و تجدید شونده در ساخت رزین استفاده شد.

اصطلاح تانن برای اولین بار در سال ۱۷۹۶ توسط سیگوین در تشریح مواد استخراج شده از بعضی از گیاهان که می‌توانستند در روند تبدیل پوست حیوانات به چرم نقش بسزایی داشته باشند به کار گرفته شد. تانن‌ها که به اسم‌های دیگری چون اسید تانیک، گالوتانن و اسید گالوتانیک نیز شناخته شده‌اند، ترکیبات پیچیده طبیعی هستند که از مواد شیمیایی پلی فنولی تشکیل شده‌اند و در پوست و برگ و ریشه اکثر گیاهان و درختان به وفور یافت می‌شوند. این مواد با وزن مولکولی بالا (۵۰۰ تا ۳۰۰۰ دالتون) دارای تعداد قابل ملاحظه‌ای گروه هیدروکسیل فنولیک (۱ تا ۲ درصد وزن مولکولی) هستند که امکان تشکیل ارتباطات تقاطعی بین پروتئین و سایر ماکرومولکول‌ها را میسر می‌سازد. [۱]

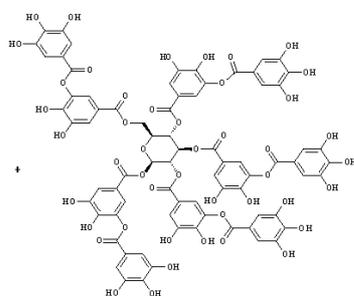
۱-۲-۳-۳-۱ تقسیم بندی تانن

تانن‌ها را بسته به حلالیت آنها به دو دسته تقسیم می‌کنند:

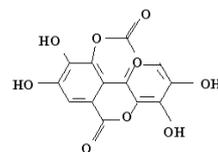
تانن‌های آبکافت‌شدنی: این گروه از تانن‌ها از ترکیبات فنولی اسید گالیک مشتق می‌شوند و می‌توانند با گلوکز ایجاد گلوکوزید کنند. این گروه از تانن‌ها تحت شرایط قلیایی یا اسیدی ضعیف به اسیدهای کربوکسی، فنول و قند تفکیک می‌شوند. این تانن‌ها به طور موفقیت‌آمیز، تا حدودی به عنوان جایگزین فنول در تولید رزین‌های فنول فرمالدهید به کار رفته و می‌روند. رفتار شیمیایی آنها شبیه فنول‌های ساده است. [۱۷]

در مجموع چهار دسته از تانن‌های آبکافت‌شدنی وجود دارند:

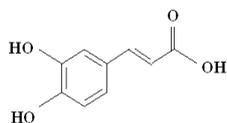
- ۱) گالوتانن‌ها شامل اسید تانیک معمول (گلوکز و اسید گالیک)
- ۲) الاجیتانن‌ها شامل اسید الاجیک و گلوکز
- ۳) تارا گالوتانن‌ها شامل اسید گالیک و اسید کونیک به عنوان هسته
- ۴) کافه تانن‌ها شامل اسید کافئیک و اسید کونیک



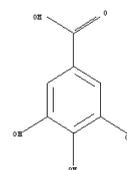
اسید گالیک



اسید الازیک



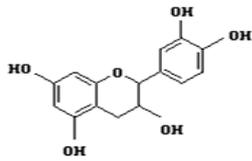
اسید کاتیک



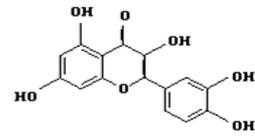
اسید تاقینیک

شکل ۱-۴ تانن های آبکافت شدنی

تانن های غیر قابل آبکافت یا متراکم: این تانن ها در واقع لکوآنتوسیانیدین هایی هستند که وقتی تحت تاثیر حرارت و محیط اسیدی قرار می گیرند آنتوسیانین تولید می کنند همچنین فلاوان ۳ و ۴- دیول تحت اثر حرارت و تاثیر اسید به سیانیدین تبدیل می شوند. این لکوآنتوسیانیدین ها مسئول بروز طعم تلخی و گسی در ارتباط با میوه های نارس می باشند. تمام لکوآنتوسیانیدین ها از هسته های دی یا تری هیدروکسی بنزیل ترکیب یافته اند که از طریق زنجیره ها یا اتم های کربن و یا ساختارهای هترو حلقوی (آلیفاتیک) بهم پیوسته اند. تانن های متراکم که بیش از ۹۰٪ کل تولید جهانی تانن های تجاری را تشکیل می دهند، برای تهیه چسب ها و رزین ها، ارزش اقتصادی و شیمیایی دارند. کاتکین و اپی کاتکین پیش ترکیب های تانن متراکم می باشند. [۲۶]



(ب)

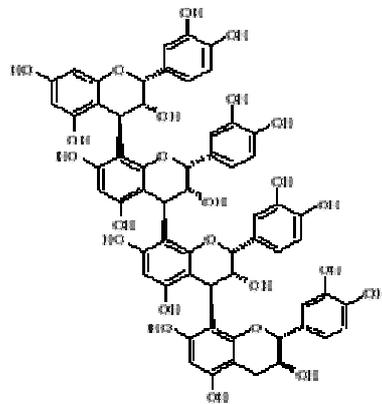


(الف)

شکل ۱-۵ پیش ترکیب های تانن متراکم، الف) کاتکین ب) اپی کاتکین

۱-۲-۳-۲ واکنش شیمیایی تانن

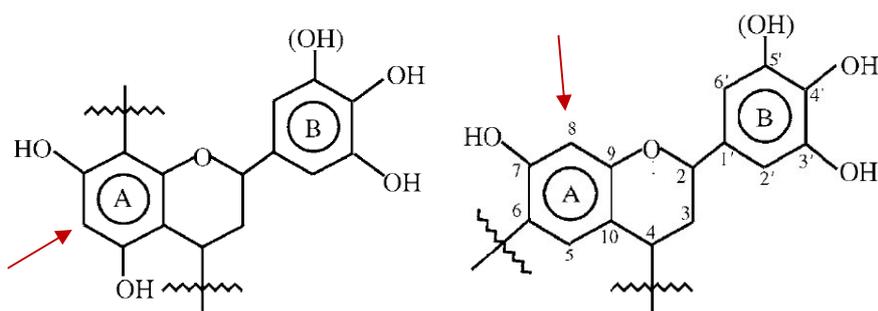
تانن های متراکم، متشکل از واحدهای فلاونونوئیدی می باشد که تا حدود مختلف متراکم شده اند. در میان منوفلاونونوئیدها، فقط فلاوان-۳-۴-دیولها و بعضی از فلاوان-۳-اولها در تشکیل تانن شرکت می کنند. الگوی پلی فنولی اصلی با ترکیب های مشابه فلاونونوئید که اساس آنها حلقه های رزورسینولی A و حلقه های پیروگالولی B است نمایش داده می شود. ترتیب استخلاف در حلقه ی A به شکل $6' >> 8 >> 6$ تغییر می یابد. ترجیح استخلاف در موقعیت های ۸ و ۶ ناشی از دسترس پذیری بیشتر این موقعیت ها است.



شکل ۱-۶ تانن متراکم تراکم

تانن ها که ماهیت فنولی دارند، همان واکنش معروف فنولها با فرمالدهید را در شرایط کاتالیز اسیدی یا کاتالیز بازی انجام می دهند. مراکز هسته دوست در حلقه های A هر واحد فلاونونوئیدی واکنش-

پذیرتر از مراکز مشابه در حلقه B است. علت این امر استخلاف‌های هیدروکسیل مجاور است. که صرفاً سبب افزایش فعالیت در B می‌شوند، با این تفاوت که در A اثرهای مستقرکننده وجود دارند در حالی که این اثرها در B وجود ندارند. فرم‌آلدهید با تانن‌ها ترکیب می‌شوند تا از طریق ایجاد پل‌های متیلنی در موقعیت‌های واکنش‌پذیر مولکول‌های فلاونونویند، به ویژه در حلقه‌های A فرآورده‌های بسیاری تولید کند. در مولکول تانن‌های متراکم، حلقه‌ای A در واحدهای فلاونونویندی، فقط یک مرکز هسته دوست بسیار واکنش‌پذیر دارند و بقیه مراکز در پیوندهای بین فلاونونویندی درگیر هستند. به طور کلی، در چسب‌های تاننی، از حلقه‌های A برای ایجاد شبکه‌ی پیوندهای عرضی استفاده می‌شود. اما، مولکول‌های تانن، به علت شکل و اندازه‌ای که دارند، در سطح پایینی از تراکم با فرم‌آلدهید بی‌تحرک می‌شوند به طوری که موقعیت‌های واکنش‌پذیر موجود آنقدر دور از دسترس می‌گردند که نمی‌توانند پل‌های متیلنی تشکیل دهند. [۲۵]



شکل ۱-۷ موقعیت‌های واکنش‌پذیر در واحدهای فلاونونویند

۱-۲-۳-۲-۳-۲-۱ پراکنش تانن‌ها

هر دو نوع تانن‌ها، هیدرولیز شده و متراکم به وفور در طبیعت یافت می‌شوند در بسیاری از منابع این دو با هم وجود داشته و همواره یکی از این دو غالب است. نوع آبکافت شده تانن‌ها بیشتر از برگ، گل و پوست درختان و گیاهان و گال‌ها استخراج می‌شود در حالی که نوع متراکم آن بیشتر از ساقه و ریشه استخراج می‌گردد. پوست بلوط، گردو، سماق، آکاسیا، کوئبراکو و کاج سرشار از تانن می‌باشد.

فصل دوم

بررسی منابع