مقاله کامل علمی- پژوهشی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و هشتم، شماره سوم، ۱۴۰۰
۱۳۱-۱۴۲
http://jwfst.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/JWFST.2021.19285.1933

قابلیت جایگزینی چسب اوره فرمالدهید با چسب سویا در تولید تخته لایه

سامان قهری*[۱] و رضا حاجی حسنی[۱]

[۱] استادیار بخش تحقیقات علوم چوب و فرآورده‌های آن، مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۱۴

چکیده

سابقه و هدف: امروز به‌دلیل مشکلات زیست‌محیطی چسب‌های مصنوعی مانند خطرات ناشی از انتشار گاز فرمالدهید برای سلامتی انسان، استفاده از چسب‌های طبیعی در ساخت فرآورده‌های چوبی دوباره مورد توجه پژوهشگران و صنایع قرار گرفته است. مشکلات مربوط به سلامتی انسان و انتشار گاز فرمالدهید از فرآورده‌های مرکب چوبی از جمله نقاط ضعف چسب‌های مصنوعی متداول در صنایع چوب مانند اوره فرمالدهید است. تاکنون تلاش‌های زیادی برای کاهش میزان انتشار فرمالدهید و جایگزینی چسب اوره فرمالدهید با چسب‌های طبیعی در ساخت فرآورده‌های مرکب چوبی انجام شده است. اخیراً پژوهشگران توانسته‌اند چسب‌های طبیعی با ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی قابل‌قبول را در تولید فرآورده‌های مرکب چوبی ارائه دهند. این چسب‌ها کاملاً دوستدار محیط‌زیست هستند و مشکل انتشار گازهای خطرناک را نیز ندارند.

مواد و روش‌ها: آرد سویا و پروتئین خالص سویا با استفاده از ۵ درصد وزنی تانن‌های شاه بلوط و میموزا (به‌عنوان اتصال‌دهنده) برای ساخت انواع چسب سویا ترکیب شدند. برخی از ویژگی‌های چسب‌های سویا با استفاده از تحلیل‌گر ترمو-مکانیکی و گرماسنجی پویشی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفتند. هم‌چنین تخته‌های سه لایه از لایه‌های گونه صنوبر دلتوئیدس ساخته شدند و ویژگی‌های مقاومت برشی و گسیختگی لایه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج حاصل از ارزیابی قابلیت ژل شدن چسب‌های سویا با استفاده از روش ترمومکانیکی نشان دادند که افزودن تانن‌ها به ترکیب چسب سویا سبب کاهش دما و زمان ژل شدن آن‌ها می‌گردند. هم‌چنین نتایج حاصل از ارزیابی گرماسنجی پویشی تفاضلی نیز نشان دادند که تانن‌ها سبب تسریع فرآیند دناتوره شدن در پروتئین سویا می‌شوند. نتایج به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری مقاومت برشی نمونه‌های آزمونی تخته‌لایه نیز نشان دادند که افزودن تانن‌ها به چسب سویا سبب افزایش مقاومت برشی می‌گردند. به‌طوری‌که مقادیر به‌دست‌آمده از آزمون برشی نمونه‌های

* مسئول مکاتبه: sghahri@gmail.com

ساخته‌شده با انواع چسب سویا در مقایسه با استاندارد اروپایی EN 314-2 و نمونه‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید بالاتر بودند. نتایج حاصل از آزمون مقاومت به گسیختگی لایه طبق استاندارد ANSI HPV- HP1 نیز نشان دادند که نمونه‌های ساخته‌شده با چسب سویا همانند نمونه‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید در برابر آب مقاوم نبودند و حداقل‌های لازم برای استفاده در شرایط درونی و بیرونی را نداشتند؛ اما استفاده از عوامل اتصال‌دهنده تانن‌ها در ترکیب چسب سویا به‌طور موفقیت‌آمیزی مقاومت به گسیختگی در تخته‌لایه‌ها را برای استفاده در شرایط درونی و بیرونی افزایش دادند.

نتیجه‌گیری: با در نظر گرفتن نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش چسب‌های سویا به دلیل ویژگی‌های مطلوب مکانیکی و فیزیکی در مقایسه با استاندارد EN 314-2، قابلیت جایگزینی با چسب اوره فرمالدهید در ساخت تخته‌لایه را دارند.

واژه‌های کلیدی: چسب‌های طبیعی، فرآورده‌های چوبی، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

مقدمه

با توجه به پژوهش‌های در حال انجام در جهان و نیازهای صنایع چوبی داخلی کشور به ارائه راه‌کارهای علمی و عملی درباره کاهش وابستگی به چسب‌های پایه نفتی در واحدهای تولیدی فرآورده‌های چوبی و جلوگیری از انتشار گازهای خطرناک برای سلامتی انسان و محیط‌زیست، استفاده از چسب‌های طبیعی، مانند چسب سویا، می‌تواند چشم‌انداز جدیدی دراین‌باره ترسیم نمایند. از مزایایی که چسب‌های طبیعی سویا نسبت به انواع چسب‌های مصنوعی دارند می‌توان دوستدار محیط‌زیست بودن، عدم انتشار فرمالدهید (در چسب‌های فرمالدهیدی)، قیمت پایین و شرایط فرآوری و مصرف آسان آن‌ها را نام برد (۵، ۶ و ۷)؛ اما باید در نظر داشت که این چسب‌ها دارای مشکلاتی نیز هستند که سبب محدودیت کاربرد آن‌ها شده‌اند. از آن جمله می‌توان به پایداری کم در برابر آب و رطوبت، طولانی بودن زمان پرس در ساخت فرآورده‌های چوبی و پایین بودن مقاومت‌های مکانیکی فرآورده‌های چوبی تهیه‌شده از این چسب‌ها اشاره کرد. عمده این مشکلات نیز به دلیل تخریب در خط اتصال چسبی در هنگام مجاورت با آب و رطوبت درنتیجه واکنش اجزای تشکیل‌دهنده آرد سویا؛ مانند کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌های آب‌دوست با آب و عدم تشکیل اتصالات عرضی در این چسب است. در مقایسه با چسب‌های مصنوعی مانند اوره فرمالدهید و فنل فرمالدهید که در مرحله گیرایی تشکیل شبکه اتصالات عرضی می‌دهند، یکی از دلایل کاهش مقاومت مکانیکی و کاهش مقاومت در برابر آب چسب سویا و چندسازه چوبی ساخته‌شده از آن، عدم تشکیل اتصالات عرضی در مرحله گیرایی در پرس داغ می‌باشد. این مشکلات درگذشته سبب روی آوردن صنایع به چسب‌های شیمیایی وابسته به منابع فسیلی؛ مانند اوره فرمالدهید و فنل فرمالدهید گردید. البته با افزایش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از انتشار گاز فرمالدهید (۲) و نوسانات قیمتی منابع فسیلی در سال‌های اخیر دوباره چسب‌های سویا مورد توجه قرار گرفته‌اند (۳). چسب‌های سویا از دسته چسب‌های پروتئینی و بر پایه آب هستند که با خارج شدن آب، گیرا می‌شوند. همان‌گونه که بیان شد؛ از مهم‌ترین مشکلات این چسب‌ها تضعیف اتصالات و کاهش شدید چسبندگی آن‌ها در برابر رطوبت است (۳، ۹، ۱۹ و ۲۰).

برای رفع این مشکل ضروری است که اجزای مؤثر بر کاهش مقاومت چسب آرد سویا به رطوبت (پروتئین‌های آب‌دوست و کربوهیدرات‌ها) اصلاح شوند که پژوهش‌هایی در این راستا انجام شده‌اند. نتایج پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهند که پژوهشگران مختلف سعی بر آن داشته‌اند که با استفاده از مواد و روش‌های مناسب، قابلیت آب‌دوستی چسب سویا را کاهش دهند (۱، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۲ و ۱۷). این مواد به دلیل عملکرد شیمیایی خود سبب تغییر ویژگی‌های چسب سویا از طریق برقراری پیوند با کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها می‌شوند و درنهایت سبب بهبود گیرایی چسب‌های طبیعی و کاهش آب‌دوستی آن‌ها می‌گردند. هم‌چنین برای کاهش زمان پرس داغ در تولید چندسازه‌های لیگنوسلولزی و نیز کاهش میزان آب‌دوستی آن‌ها از چسب‌های مصنوعی مانند فنل فرمالدهید و اوره فرمالدهید در ترکیب چسب‌های سویا برای ایجاد شبکه اتصالات عرضی در آن استفاده شده است (۱۱، ۱۸ و ۱۹). بر این اساس استفاده از مواد اصلاح‌کننده ویژگی‌های چسب سویا همواره مورد توجه بوده‌اند. عمده مواد مورد استفاده همراه چسب سویا مانند، انواع اسیدها، بازها، چسب‌های مصنوعی مانند اوره فرمالدهید، فنل فرمالدهید و پلی آمیدومین اپی کلروهیدرین از دسته مواد مصنوعی و یا مضر هستند و انتخاب یک ماده اصلاح‌کننده چسب سویا با منشأ طبیعی همواره مدنظر پژوهشگران است؛ بنابراین یافتن ماده طبیعی که قابلیت واکنش با اجزای اصلی تشکیل‌دهنده سویا، یعنی پروتئین و اسیدهای آمینه آن را داشته باشد از اولویت ویژه‌ای برخوردار است.

تانن‌ها از جمله مواد استخراجی چوب هستند که در دو نوع تانن هیدولیز شدنی و تانن متراکم از دیرباز برای اصلاح ویژگی‌های پوست حیوانات در تولید چرم و افزایش دوام آن‌ها توسط انسان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تانن‌ها با منشأ طبیعی ضمن برقراری پیوند کووالانسی با اسیدهای آمینه پروتئین‌های پوست سبب افزایش دوام و کیفیت آن‌ها می‌گردند (۱۵). تانن‌ها با گروه‌های عاملی خود (گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل) می‌توانند مشابه مواد اصلاح‌کننده شیمیایی مانند پلی آمیدومین اپی‌کلرو هیدرین با گروه‌های عاملی پروتئین موجود در آرد سویا وارد واکنش شوند و با ایجاد اتصالات عرضی با آن‌ها سبب کاهش خاصیت آبدوستی چسب آرد سویا شوند (۸). ازآن‌جایی‌که استفاده از مواد زیستی با عملکرد قابل‌قبول به‌عنوان جایگزین مواد شیمیایی پایه نفتی در پژوهش‌های کنونی از اولویت و مقبولیت بیش‌تری برخوردار هستند، بنابراین استفاده از مواد زیستی؛ مانند تانن‌ها، در اصلاح ویژگی‌های چسب سویا به‌عنوان جایگزین مواد مصنوعی می‌تواند دارای اهمیت باشند.

بنابراین، این پژوهش با هدف بهینه کردن ویژگی‌های چسب سویا از طریق اصلاح با تانن‌ها برای تولید تخته سه لایه انجام‌شده است. از آرد سویا و پروتئین سویا برای ساخت انواع چسب‌ها استفاده شدند و دو نوع تانن شاه بلوط (تانن هیدرولیز شدنی) و تانن میموزا (تانن متراکم) مورد استفاده قرار گرفتند. ازآن‌جایی‌که تاکنون بیش‌تر مواد شیمیایی مصنوعی برای این منظور استفاده می‌شوند؛ استفاده از این ماده دوستدار طبیعت در این پژوهش می‌تواند دارای اهمیت باشد. هم‌چنین با هدف ارزیابی دقیق‌تر، مقادیر به‌دست‌آمده از ویژگی‌های تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با انواع چسب‌های سویا با استاندارد اروپایی EN 314-2 و نمونه تخته‌لایه ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید نیز مقایسه شدند. معرفی چسب سویای بهینه‌شده این امکان را برای صنایع چوب فراهم می‌کند تا میزان

وابستگی خود به چسب‌های پایه نفتی مانند اوره فرمالدهید را کاهش دهند. بدیهی است صنایع نیز می‌توانند با افزایش تولید فرآورده‌های سبز با استفاده از چسب‌های طبیعی و کاهش انتشار گازهای خطرناک مانند فرمالدهید گامی مهم در جهت حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست بردارند.

مواد و روش‌ها

پس از تهیه کنجاله سویا از کارخانه (شرکت صنعتی بهپاک، ایران) با استفاده از آسیاب آزمایشگاهی به آرد سویا (مش ۱۰۰) تبدیل شد. پروتئین آرد سویا با روش کجلدال حدود ۴۷ درصد و مقدار روغن در آرد سویا با استفاده از روش استخراج با حلال در سیستم سوکسوله ۱ درصد ارزیابی شدند. پروتئین سویا نیز با درصد خلوص بیش‌تر از ۹۰ درصد از شرکت ADM (کشور ایالات‌متحده) تهیه شد. تانن شاه‌بلوط (*Castanea sativa*) و تانن میموزا (*Acacia mearnsii*) از شرکت (SILVA Chimica, S. Michele Mondovi) کشور ایتالیا تهیه گردیدند. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش مانند هگزامین ($C_6H_{12}N_4$) از شرکت Acros Organics و اوره (CH_4N_2O)، هیدروکسید سدیم (NaOH) از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. در این پژوهش از لایه‌های چوبی گونه صنوبر (*Populus deltoides*) که با روش لوله‌بری در کارخانه افرا روکش آمل تهیه‌شده بود؛ برای ساخت تخته سه‌لایه از لایه‌هایی به ضخامت ۲/۱ میلی‌متر که دارای حداقل معایب بودند استفاده شد. لایه‌ها پس از برش به ابعاد مورد نظر تا رطوبت ۹ درصد خشک شدند.

ساخت چسب: آرد سویای چربی‌گیری شده و پروتئین سویا با نسبت ۱ به ۲ در آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق با استفاده از همزن مکانیکی مخلوط شدند تا دوغاب آن حاصل شود. محلول ۴۵ درصد هر یک از تانن‌ها (تانن میموزا و تانن شاه‌بلوط) با نسبت وزنی ۵ درصد (بر اساس وزن خشک سویا) به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده پروتئین‌ها به دوغاب آماده‌شده افزوده شدند و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق، مخلوط تهیه‌شده هم زده شد تا واکنش‌ها بین گروه‌های عاملی تانن‌ها و گروه‌های عاملی موجود در اجزای تشکیل‌دهنده آرد سویا انجام شوند. سپس محلول ۵۰ درصد اوره برای افزایش درصد ماده جامد چسب به ترکیب چسب سویا- تانن افزوده شد. برای تسریع واکنش‌های تراکمی تانن از هگزامین (هگزامتیلن تترامین) به مقدار ۶/۵ درصد وزن خشک تانن استفاده شد. ماده جامد چسب‌های نهایی مورد استفاده حدود ۳۷ درصد (با استفاده از روش آون)، pH چسب‌ها در محدوده ۶/۵-۵/۵، دانسیته چسب‌ها حدود ۱/۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب در نظر گرفته شدند. ویسکوزیته چسب‌ها با روش بروکفیلد (Brookfield DV- II) با اسپیندل ۶ و سرعت ۱۰۰ دور در محدوده ۳۷۰۰-۶۴۰۰ سانتی پوآز به دست آمد.

ساخت تخته‌لایه: برای این کار لایه‌های چوب گونه صنوبر (*Populus deltoides*) با ضخامت ۲/۱ میلی‌متر در دمای حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از آون آزمایشگاهی به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به رطوبت حدود ۹ درصد خشک شدند. تخته‌های سه لایه متقاطع به ابعاد ۶×۳۵۰×۳۵۰ میلی‌متر مکعب از لایه‌های چوب صنوبر با شرایط دمای پرس داغ ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان پرس ۱۰ دقیقه و فشار پرس ۱۱ کیلوگرم بر سانتی‌مترمربع با استفاده از پرس آزمایشگاهی مدل JOOS (ساخت کشور آلمان) ساخته شدند و سپس تخته‌ها به مدت یک هفته در شرایط رطوبت نسبی ۵±۶۵ درصد و دمای ۲±۲۳ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. میزان

مصرف چسب‌های سویا ۳۰۰ گرم بر مترمربع در نظر گرفته شد. از روش آغشته سازی دستی برای چسب‌زنی لایه‌ها استفاده گردید. برای ارزیابی بهتر خواص تخته لایه‌های ساخته‌شده با چسب‌های سویا، نمونه‌هایی از تخته‌لایه با چسب اوره فرم‌آلدهید (ماده جامد حدود ۶۳ درصد، ویسکوزیته ۵۶ ثانیه و جرم ویژه نسبی ۱/۲۶۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب) و ۳۰ درصد پرکننده آرد گندم و ۱ درصد هاردنر کلرید آمونیوم (محلول ۲۰ درصد) ساخته شدند. میزان مصرف چسب اوره فرمالدهید ۳۰۰ گرم بر مترمربع، فشار پرس ۱۵ کیلوگرم بر سانتی‌مترمربع، دما ۱۲۰ درجه و زمان پرس ۵ دقیقه در نظر گرفته شدند.

آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC[1]): برای تعیین شرایط دناتوره شدن چسب‌های سویا از دستگاه DSC مدل INNUO DSC 500-B استفاده شد. برای انجام آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی پس از تهیه چسب‌های مختلف سویا؛ ۵۰ میلی‌گرم از هر چسب (تر) توزین گردید و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ °C/min و در محدوده دمایی ۲۵ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با اتمسفر گاز نیتروژن گرمادهی انجام شد.

ارزیابی ترمومکانیکی چسب‌های سویا (TMA[2]): قابلیت ژل شدن چسب‌های مختلف سویا با تحلیل‌گر گرمایی-مکانیکی مدل Mettler TMA 40 و با استفاده از نرم‌افزار STARe با گام‌های ۱۰ درجه سانتی‌گراد به ازای هر دقیقه در محدوده دمایی ۲۵ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور، مقدار ۲۲ میلی‌گرم چسب بین دو روکش چوبی گونه راش اعمال شد و آزمون خمش سه‌نقطه‌ای غیر هم‌دما با دهانه بارگذاری ۱۷ میلی‌متر انجام شد. بارگذاری به‌صورت چرخه ۰/۱ و ۰/۵ نیوتن بود که با فواصل زمانی شش ثانیه، بار روی نمونه اعمال گردید.

ارزیابی مقاومت برشی تخته لایه: نمونه‌های آزمونی طبق استاندارد EN 314-1 ساخته شدند. ارزیابی مقاومت برشی تخته لایه‌های ساخته‌شده با چسب‌های اصلاح‌شده‌ی سویا با تانن‌ها نیز با استاندارد EN 314-2 انجام شد. سرعت بارگذاری در آزمون برشی ۲ $^{mm}/_{min}$ در نظر گرفته شد.

آزمون گسیختگی لایه[3]: آزمون گسیختگی لایه در تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با چسب اصلاح‌شده آرد سویا و پروتئین سویا با تانن‌های شاه‌بلوط و میموزا در چرخه‌های خشک و تر بر اساس استاندارد ANSI HPV- HP1 اندازه‌گیری شدند. چرخه‌های بررسی مقاومت به آب شامل مرحله غوطه‌وری در آب سرد به مدت ۴ ساعت و سپس خشک‌کردن در آون در دمای ۱±۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۹ ساعت بودند. بر اساس این استاندارد اگر ۹۵ درصد نمونه‌ها بعد از انجام دور اول آزمون گسیخته نشوند تخته‌لایه مناسب استفاده در فضاهای درونی است. هم‌چنین اگر ۸۵ درصد نمونه‌ها بعد از دور سوم چرخه گسیخته نشوند تخته‌لایه مناسب استفاده در فضاهای بیرونی خواهد بود.

نتایج و بحث

ویژگی‌های گرمایی چسب‌های سویا: دمای ژل شدن و دمای دناتوره شدن در چسب‌های سویا (آرد و پروتئین سویا) اصلاح‌شده با تانن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، افزودن تانن به سویا (آرد سویا و پروتئین سویا) سبب کاهش دمای ژل شدن چسب می‌گردد. هم‌چنین بررسی‌های انجام‌شده روی تغییرات دمای دناتوره شدن پروتئین سویا نیز نشان دادند که افزودن تانن‌ها سبب کاهش دمای دناتوره شدن در پروتئین سویا می‌گردد؛ اما مقایسه زمان ژل شدن چسب‌های سویا با چسب اوره

1- Differential scanning calorimetry
2- Thermo-mechanical analyze
3- Delamination test

فرمالدهید نشان‌دهنده کم‌تر بودن این زمان برای چسب اوره فرمالدهید است. یکی از قابلیت‌های مهم تانن‌ها واکنش با پروتئین‌ها است. این پدیده در نتیجه برقراری اتصالات بین اسیدهای آمینه و اجزای تانن‌ها ایجاد می‌گردد (۴، ۸، ۱۳ و ۱۶).

جدول ۱- دمای ژل شدن و دمای دناتوره شدن چسب‌های سویا (آرد و پروتئین سویا).

Table 1. Gelation and denaturation temperature of soy adhesives (Soy flour and soy protein).

نوع چسب Adhesive type	دمای ژل شدن (درجه سانتی‌گراد) Gelation temperature (ºC)	دمای دناتوره شدن (درجه سانتی‌گراد) Denaturation temperature (ºC)
آرد سویا * Soy flour	95 (420)**	121.5***
آرد سویا- تانن شاه‌بلوط Soy flour-chestnut tannin	86 (364)	73
آرد سویا- تانن میموزا Soy flour-mimosa tannin	90 (392)	70.4
پروتئین سویا Soy protein	95 (420)	138
پروتئین سویا- تانن شاه‌بلوط Soy protein -chestnut tannin	100 (448)	115.1
پروتئین سویا- تانن میموزا Soy protein -mimosa tannin	51 (140)	98
اوره فرمالدهید**** Urea formaldehyde	100 (56)	-

* از روش ارزیابی ترمومکانیکی (TMA) برای ارزیابی دما و زمان ژل شدن چسب استفاده شد

** اعداد داخل پرانتز مدت زمان (ثانیه) رسیدن به حالت ژل را نشان می‌دهند

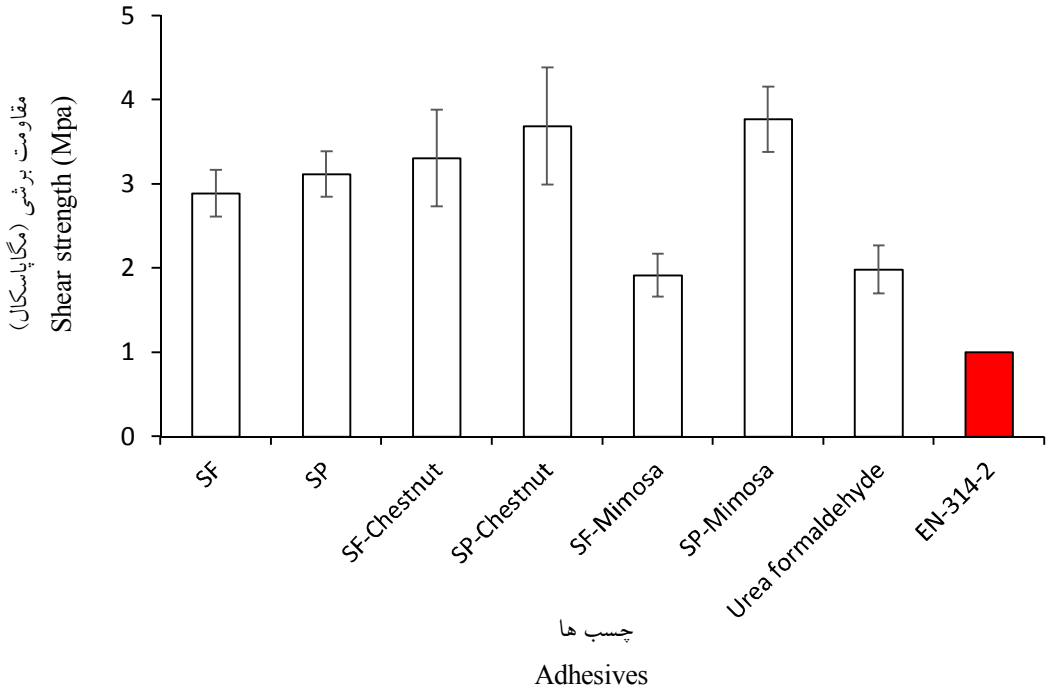
*** از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) برای محاسبه دمای دناتوره شدن استفاده شده است.

**** اندازه‌گیری ژل تایم چسب اوره فرمالدهید از روش استاندارد ASTM D 4426-93 محاسبه شده است

طبق نتایج به‌دست‌آمده از آزمون ترمومکانیکی و آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی در این پژوهش، واکنش بین اجزای تشکیل‌دهنده تانن هیدرولیز شدنی شاه‌بلوط (ترکیباتی مانند گالیک اسید، دی گالیک اسید و الاژیک اسید) و اجزای تشکیل‌دهنده تانن متراکم میموزا (ترکیباتی مانند گالوکاتکین) با اسیدهای آمینه مهم در پروتئین سویا (مانند آرژینین، آسپارتیک اسید و گلوتامیک اسید) سبب کاهش دمای ژل شدن چسب‌های سویا (آرد و پروتئین سویا) و تسریع فرآیند دناتوره شدن در آن‌ها می‌گردند. به‌عبارت‌دیگر با گرمای کم‌تری باز شدن و تغییر ساختار در پروتئین سویا آغاز می‌گردد که این پدیده برای ارتقای رفتار چسبی پروتئین موجود در سویا (باز شدن ساختار کروی پروتئین) ضروری است. این واکنش‌ها عمدتاً بین گروه‌های هیدروکسیل تانن‌ها و گروه‌های آمین و کربوکسیل در اسیدهای آمینه شکل می‌گیرند و عمده

پیوندهای تشکیل‌شده از نوع کووالانسی و یونی هستند (۸ و ۱۵). این پدیده را می‌توان در شرایط تولید فرآورده‌های چندسازه چوبی با پرس داغ در نظر گرفت که انتقال گرما از صفحات پرس داغ به مواد لیگنوسلولزی چسب خورده رخ می‌دهد.

مقاومت برشی تخته‌لایه: شکل ۱ مقاومت برشی تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با انواع چسب سویا (آرد سویا و پروتئین سویا) را نشان می‌دهد. هم‌چنین در این شکل برای ارزیابی بهتر مقادیر مقاومت برشی در تمام تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با مقادیر به‌دست‌آمده از نمونه‌های تخته‌لایه ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید و استاندارد EN 314-2 مقایسه شدند. هم‌چنین در شکل ۲ نیز شرایط نمونه‌های تخته‌لایه ساخته‌شده با چسب سویا بعد از انجام آزمون مقاومت برشی نشان داده شده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، مقاومت برشی نمونه‌های ساخته‌شده با چسب پروتئین سویا بیش‌تر از نمونه‌های ساخته‌شده با چسب آرد سویا است. افزودن تانن‌ها نیز به ترکیب هر دو نوع چسب آرد سویا و پروتئین سویا سبب افزایش مقاومت برشی در تخته‌لایه شده است. مقادیر مقاومت برشی در تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با انواع چسب سویا (آرد سویا و پروتئین سویا) اصلاح‌شده با تانن‌ها و اصلاح‌نشده نیز بیش‌تر از نمونه‌های ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید است. در مقایسه با حداقل مقدار مقاومت برشی مجاز طبق استاندارد اروپایی EN 314-2 که حدود ۱ مگاپاسکال در نظر گرفته می‌شود، تمام نمونه‌های ساخته‌شده با انواع چسب سویا همانند نمونه ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید قابل‌قبول هستند.



شکل ۱- مقاومت برشی انواع تخته‌لایه در مقایسه با استاندارد EN-314-2.

Figure 1. Shear strength of different plywood compare with EN-314-2 standards SF: Soy flour, SP: Soy protein.

شکل ۲- نمونه‌های تخته‌لایه ساخته‌شده با چسب سویا بعد از انجام آزمون مقاومت برشی.

Figure 2. Manufactured plywood specimens by soy adhesive after shear strength test.

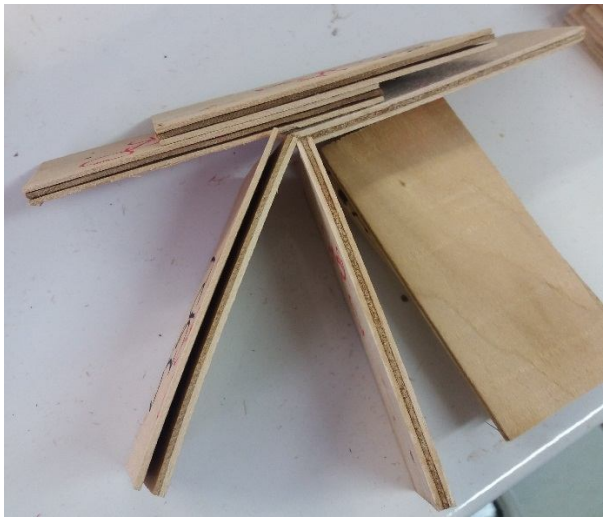
گسیختگی لایه: جدول ۲ شرایط انواع تخته‌لایه پس از آزمون دوره‌ای مقاومت به گسیختگی لایه در آب را نشان می‌دهد. هم‌چنین شکل ۳ نمونه تخته‌لایه گسیخته شده و سالم را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با انواع چسب سویا، یعنی آرد و پروتئین سویا، همانند چسب اوره فرمالدهید پس از طی ۳ دوره از این آزمون، دچار گسیختگی می‌شوند و حداقل شرایط لازم منطبق با استاندارد ANSI/HPVA HP-1 برای استفاده در شرایط درونی و بیرونی را ندارند؛ اما مشاهده می‌گردد که نمونه‌های ساخته‌شده با چسب‌های آرد سویا و پروتئین سویا و عوامل اتصال‌دهنده (تانن‌ها) شرایط لازم برای کاربرد در محیط درونی و محیط بیرونی را دارند. به‌عبارت‌دیگر تانن‌ها سبب افزایش مقاومت چسب‌های سویا در برابر آب می‌شوند و درنتیجه این رویداد نمونه‌های تخته‌لایه ساخته‌شده با این چسب‌ها مقامت بیش‌تری در برابر آب از خود نشان دادند.

همانند افزایش مقاومت برشی تخته‌لایه در اثر افزودن تانن‌ها به ترکیب چسب سویا، افزایش مقاومت به دلامینه شدن این تخته‌ها نیز تحت‌تأثیر برقراری پیوندهای شیمیایی بین اجزای تانن و پروتئین است. مقایسه مقادیر به‌دست‌آمده از آزمون مقاومت برشی تخته‌لایه ساخته‌شده با انواع چسب‌های سویا با استاندارد EN 314-2 نیز نشان دادند که این ویژگی در تخته‌لایه‌ها از حد مطلوب برخوردار است. ضمن این‌که مقایسه با تخته‌لایه ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید نیز تأییدکننده این موضوع بود. این مسأله از این نظر دارای اهمیت است که چسب‌های سویا طبیعی هستند و برخلاف چسب اوره فرمالدهید انتشار گاز خطرناک ندارند. علاوه بر این، تخته‌لایه‌های ساخته‌شده با چسب‌های سویا از ویژگی‌های مکانیکی مطلوبی هم برخوردارند. نتایج آزمون گسیختگی لایه نیز نشان دادند که در صورت استفاده از تانن‌ها همراه چسب‌های سویا می‌توان مقاومت به آب را در تخته‌لایه ساخته‌شده با چسب سویا افزایش داد و ویژگی‌های آن را برای کاربردهای بیرونی نیز بهبود بخشید.

جدول ۲- درصد مقاومت به گسیختگی نمونه‌های تخته‌لایه پس از آزمون دوره‌ای خیساندن-خشک کردن.

Table 2. Delamination resistance percentage of plywood specimens after cyclic soaking-drying test.

نتیجه ارزیابی Evaluation result	دور سوم Third cycle	دور اول First cycle	نوع چسب Adhesive type
مناسب برای شرایط درونی Suitable for indoor condition	–	95%	استاندارد ANSI/HPVA HP-1 برای شرایط درونی* ANSI/HPVA HP-1 standards for indoor condition
مناسب برای شرایط بیرونی Suitable for outdoor condition	85%	–	استاندارد ANSI/HPVA HP-1 برای شرایط بیرونی* ANSI/HPVA HP-1 standards for outdoor condition
نامناسب Unsuitable	0	75%	آرد سویا Soy flour
نامناسب Unsuitable	0	75%	پروتئین سویا Soy protein
مناسب برای شرایط درونی و بیرونی Suitable for indoor and outdoor conditions	95%	100%	آرد سویا- تانن شاه‌بلوط Soy flour- Chestnut tannin
مناسب برای شرایط درونی و بیرونی Suitable for indoor and outdoor conditions	95%	100%	پروتئین سویا- تانن شاه‌بلوط Soy Protein -Chestnut Tannin
مناسب برای شرایط درونی و بیرونی Suitable for indoor and outdoor conditions	100%	100%	آرد سویا- تانن میموزا Soy flour-Mimosa tannin
مناسب برای شرایط درونی و بیرونی Suitable for indoor and outdoor conditions	100%	100%	پروتئین سویا- میموزا Soy Protein - Mimosa tannin
نا مناسب Unsuitable	0	70%	اوره فرمالدهید Urea formaldehyde



شکل ۳- نمونه‌های تخته‌لایه بعد از انجام آزمون گسیختگی لایه.

Figure 3. Plywood specimens after delamination test.

نتیجه‌گیری کلی

هدف اصلی این پژوهش امکان‌سنجی قابلیت جایگزینی چسب سویا با چسب اوره فرمالدهید در ساخت تخته‌لایه بود؛ بنابراین در این پژوهش دو نوع ماده اولیه سویا یعنی آرد سویا و پروتئین سویا در ساخت چسب مورد استفاده قرار گرفتند و از دو نوع تانن شاه‌بلوط (تانن هیدرولیز شدنی) و تانن میموزا (تانن متراکم) برای اصلاح ویژگی‌های چسب سویا استفاده گردید. مشخص گردید که استفاده از تانن‌ها در ترکیب هر دو نوع چسب سویا (آرد سویا و پروتئین سویا) سبب بهبود ویژگی‌ها فیزیکی و مکانیکی می‌گردد. نتایج آزمون گسیختگی نیز نشان‌دهنده عملکرد بهتر تانن میموزا نسبت به تانن شاه‌بلوط بود. هم‌چنین تمام ترکیبات چسب سویا در مقایسه با ویژگی‌های چسب اوره فرمالدهید و استاندارد EN-314-2 از مقادیر بالاتری برخوردار بودند که نشان‌دهنده قابلیت استفاده از این چسب‌های طبیعی در ساخت تخته‌لایه می‌باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مراتب سپاسگزاری خود را برای حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه‌های لورین فرانسه، تربیت مدرس و سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی ایران در انجام این پژوهش اعلام می‌دارند.

منابع

1. Allen, A.J., Marcink, J.J., Wagler, T.A., and Sosnowick, A.J. 2010. Investigations of the molecular interactions of soy-based adhesives. Forest Products J. 60: 6. 534-540.
2. Antov, P., Krišt'ák, L., Réh, R., Savov, V., and Papadopoulos, A.N. 2021. Eco-friendly fiberboard panels from recycled fibers bonded with calcium lignosulfonate. Polymers. 13: 639. https://doi.org/ 10.3390/polym13040639.
3. Bacigalupe, A., and Escobar, M.M. 2021. Soy protein adhesives for particleboard production – A review. J. of Polymers and the Environment. https://doi.org/ 10.1007/s10924-020-02036-8.
4. Charlton, A.J., Baxter, N.J., Lokmankhan, M., Moir, A.J., Haslam, E., Davies, A.P., and Williamson, M.P. 2002. Polyphenol/ peptide binding and precipitation. J. of Agricultural and Food Chemistry. 50: 1593-1601.
5. Chen, X., Li, J., Pizzi, A., Fredon, E., Gerardin, C., Zhou, X., and Du, G. 2021. Tannin-furanic foams modified by soybean protein isolate (SPI) and industrial lignin substituting formaldehyde addition. Industrial Crops and Products. 168: 113607, ISSN 0926-6690, https:// doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113607.
6. Chen, X., Pizzi, A., Xi, X., Zhou, X., Fredon, E., and Gerardin, C. 2021. Soy protein isolate non-isocyanates polyurethanes (NIPU) wood adhesives. J. of Renewable Materials, Scrivener publishing, In press, (10.32604/jrm. 2021. 015066).
7. Ghahri, S., Bari, E., and Pizzi, A. 2021. The challenge of environment-friendly adhesives for bio-composites. P 195-229, In: M. Jawaid, T. Ahmed Khan, M. Nasir, and M. Asim (eds), Eco-Friendly Adhesives for Wood and Natural Fiber Composites, Springer, Singapore.
8. Ghahri, S., Chen, X., Pizzi, A., Hajihassani, R., and Papadopoulos, A.N. 2021. Natural tannins as new cross-linking materials for soy-based adhesives. Polymers. 13: 4. 595-610.
9. Ghahri, S., Mohebby, B., Pizzi, A., Mirshokraie, A., and Mansouri, H.R. 2018. Improving water resistance of soy-based adhesive by vegetable tannin. J. of Polymers and the Environment. 26: 5. 1881-1890.
10. Ghahri, S., Mohebby, B., Mirshokraie, S.A., and Mansouri, H.R. 2016. The effect of soy-flour mesh size and its adhesive acidity changes on shear

strength of plywood. Iranian J. of wood and paper industries. 7: 3. 377-386.
11. Hosseini, B., Ghofrani, M., Taghiyari, H.R., and Ghahri, S. 2019. Effect of soy flour addition to urea-formaldehyde resin on plywood strength properties and formaldehyde emission. Iranian J. of Wood and Paper Science Research. 34: 3. 387-396.
12. Huang, W., and Sun, X. 2000. Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate. J. of the American Oil Chemists Society. 77: 7. 705-708.
13. Koupantsis, T., Pavlidou, E., and Paraskevopoulou, A. 2016. Glycerol and tannic acid as applied in the preparation of milk proteins - CMC complex coavervates for flavour encapsulation. Food Hydrocolloids. 57: 62-71.
14. Li, J., Chang, Z., Zhang, B., Li, X., Sun, Z., Pengfei, H., Zhang, S., and Gao, Z. 2019. Effect of ambient aging during soybean meal storage on the performance of a soybean-based adhesive. Industrial Crops and Products. 140: 111725, ISSN 0926-6690, doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111725.
15. Pizzi, A. 2021. Covalent and ionic bonding between tannin and collagen in leather making and shrinking: a MALDI-TOF study. J. of Renewable Materials. 9: 8. 1345-1364.
16. Sionkowska, A., Kaczmarek, B., and Lewandowska, K. 2014. Modification of collagen and chitosan mixtures by the addition of tannic acid. J. of Molecular Liquids. 199: 318-323.
17. Ghahri, S., and Hajihassani, R. 2021. Use of Modified Soy Adhesive for Manufacturing Fiberboard from Wood and OCC Fiber. Iranian J. of wood and paper industries. 12: 2. 247-257.
18. Taghiyari, H.R., Hosseini, S.B., Ghahri, S., Ghofrani, M., and Papadopoulos, A.N. 2020. Formaldehyde emission in micron-sized wollastonite-treated plywood bonded with soy flour and urea-formaldehyde resin. Applied sciences. 10: 19. 6709-6723.
19. Yin, H., Zheng, P., Zhang, E., Rao, J., Lin, Q., Fan, M., Zhu, Z., Chen, M., Cheng, S., Zeng, Q., and Chen, N. 2020. An environmentally-friendly soybean based resin as an alternative to formaldehyde-based counterpart for biomass composites, International J. of Adhesion and Adhesives. 104: 102755, ISSN 0143-7496, https://doi.org/10.1016/ j.ijadhadh.2020.102755.
20. Zhu, X., Song, C., Sun, X., Wang, D., Cai, D., Wang, Z., Chen, Y., and Chen, X. 2021. Improved water resistance of TA-modified soy adhesive: Effect of complexation. International J. of Adhesion and Adhesives. 108: 102858, ISSN 0143-7496, https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102858.

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 28 (3), 2021
http://jwfst.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/JWFST.2021.19285.1933

Full Length Research Paper

Possibility of replacing urea formaldehyde resin by soy adhesive in production of plywood

S. Ghahri*[1] and R. Hajihassani[2]
[1]Assistant Prof., Wood and Forest Products Research Division, Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran
Received: 07.13.2021; Accepted: 11.05.2021

Abstract

Background and Objectives: Todays, environmental problems of synthetic adhesives such as formaldehyde emission danger for human health cause to consider bio adhesives for wood based composites production by researchers and industries. Human health problems and formaldehyde emission from wood-based composites are some of the major drawbacks of the traditional synthetic adhesives such as urea formaldehyde resins. There have been many attempts to decrease formaldehyde emission and replace urea formaldehyde resins with bio-based adhesives for wood-based composites. Recently, researchers were developed bio based adhesives for wood based product manufacturing with acceptable physical and mechanical properties. These adhesives are totally environment-friendly and they have no gas emission. In this research, feasibility of replacing soy based adhesives by urea formaldehyde resin for plywood manufacturing was investigated.

Materials and Methods: Soy flour and soy protein combined with two types of different hydrolysable tannin and condensed tannin namely chestnut tannin and mimosa tannin by 5 wt% (as cross-linker agents) to produce different soy adhesives. Some properties of soy adhesives were evaluated by thermo-mechanical analyzer and differential scanning calorimetric. The adhesives were tested dynamically by thermo mechanical analysis (TMA) on a Mettler 40 apparatus. Thermal transition properties of modified and unmodified soy flour samples were measured with an INNUO DSC 500-B instrument. Also, three ply plywood specimens with *Populus deltoides* plies were manufactured and their mechanical strength (shear strength) and delamination properties were investigated.

Results: The results obtained from thermo mechanical analysis showed that addition of tannins to soy based adhesives cause to decrease in their gelation time and temperature. Also, results of differential scanning calorimetric analysis showed a decrease in the denaturation temperature of soy protein by tannins addition. The results of plywood mechanical test showed an increase in the shear strength of specimens which prepared with improved-soy based adhesive by tannins as crosslinking agents. Their shear strength were evaluated higher than European standards, EN-314-2, and manufactured plywood by urea formaldehyde resin. Delamination test based on ANSI HPV- HP1 standard, also, showed the lower cyclic water resistance of all types of plywood which manufactured by soy based adhesives without crosslinking agents and, urea formaldehyde resin even indoor condition. But, addition of tannins as crosslinking agent to soy based adhesives, successfully, increased their delamination resistance for indoor and outdoor applications

Conclusion: Based on obtained results, soy adhesives because of acceptable physical and mechanical properties according to EN-314-2, have good potential to replace urea formaldehyde resin for plywood manufacturing.

Keywords: Bio adhesives, Physical and mechanical properties, Wood products

*Corresponding author: sghahri@gmail.com