

Polymerization
Quarterly, 2025
Volume 15, Number 4
Pages 3-17
ISSN: 2252-0449

Recent Advances in Nature-Inspired Synthesis of Fully Bio-Based Moisture-Resistant Wood Adhesives by Using Tannic Acid

Fezzeh Aryanasab*

Chemistry Research Group, Chemistry and Petrochemical Engineering Department,
Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran

Received: 3 May 2025, Accepted: 5 October 2025

Abstract

In recent years, attention to the development of environmentally friendly materials, especially in the adhesive industry, has increased dramatically. The wood industry is one of the largest consumers of adhesives. Synthetic wood adhesives are primarily based on urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, which release formaldehyde during manufacturing and use that is highly harmful to human health. In recent years, regulations and guidelines prohibiting the use of formaldehyde-releasing compounds have been established in most countries. Consequently, extensive research has been conducted to replace formaldehyde-based wood adhesives. Tannic acid-based (TA) adhesives, as a natural and abundant compound, have gained attention as a promising material for the synthesis of fully bio-based wood adhesives due to their unique properties, such as high adhesion, moisture resistance, biocompatibility, and antimicrobial properties. In this paper summarizes the latest advances in using tannic acid in producing moisture-resistant wood adhesives, inspired by natural structures and mechanisms is summarized. First, the properties of tannic acid and its role in improving adhesion and water resistance and then various methods of modifying tannic acid and combining components to achieve high-performance adhesives are reviewed. Additionally, the effect of combining tannic acid with other natural materials, such as proteins, polysaccharides, and nanoparticles, to enhance the mechanical properties and moisture resistance is discussed. This study demonstrates that tannic acid-based adhesives have significant potential as a sustainable and efficient alternative to petroleum-based synthetic adhesives in the wood industry, particularly in humid or underwater environments.

Key Words

wood adhesive,
tannic acid,
fully-biobased,
moisture resistance,
nature-inspired

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f_aryanasab@standard.ac.ir

پیشرفت‌های اخیر در سنتز الهام گرفته از طبیعت چسب‌های چوب کاملاً زیست‌پایه و مقاوم به رطوبت با استفاده از تانیک اسید

فضه آریانسب*

کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی شیمی

دریافت: ۱۴۰۴/۴/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۱۳

در سال‌های اخیر، توجه به توسعه مواد سازگار با محیط‌زیست، به‌ویژه در صنعت چسب، افزایش چشمگیری داشته است. صنعت چوب از عمده‌ترین صنایع مصرف‌کننده چسب است. چسب‌های چوب سنتزی عمدتاً برپایه رزین‌های اوره-فرمالدهید و ملامین-فرمالدهید هستند. آن‌ها طی مراحل ساخت و استفاده، فرمالدهید آزاد می‌کنند که برای سلامت انسان بسیار مضر است. در سال‌های اخیر، قوانین و دستورکارهای ممنوعیت استفاده از ترکیبات آزادکننده فرمالدهید در اکثر کشورها وضع شده است. بنابراین، پژوهش‌های گسترده‌ای برای جایگزینی این چسب‌ها انجام شده است. چسب‌های برپایه تانیک اسید (TA) به‌عنوان ترکیبی طبیعی و فراوان، به‌دلیل خواص منحصر به فردی چون چسبندگی زیاد، مقاومت به رطوبت، زیست‌سازگاری و خواص ضد میکروبی، به‌عنوان ماده امیدبخشی در سنتز چسب‌های چوب کاملاً زیست‌پایه مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، آخرین پیشرفت‌ها در استفاده از تانیک اسید در تولید چسب‌های چوب مقاوم به رطوبت با الهام از ساختارها و سازوکارهای طبیعی ارائه می‌شود. ابتدا، ویژگی‌های تانیک اسید و نقش آن در بهبود چسبندگی و مقاومت به آب بررسی و سپس روش‌های مختلف اصلاح تانیک اسید و ترکیب اجزا برای دستیابی به چسب‌های کارآمد مرور می‌شود. همچنین، اثر ترکیب تانیک اسید با سایر مواد طبیعی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و نانوذرات برای بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به رطوبت بررسی می‌شود. این مطالعه نشان می‌دهد، چسب‌های برپایه تانیک اسید به‌عنوان جایگزین پایدار و کارآمد برای چسب‌های سنتزی برپایه نفت، قابلیت بالقوه زیادی در صنایع چوب، به‌ویژه در محیط‌های مرطوب-زیر آب، دارد.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال پانزدهم، شماره ۴،

صفحه ۱۷-۱۴۰۴

ISSN: 2252-0449

چکیده



فضه آریانسب

واژگان کلیدی

چسب چوب،
تانیک اسید،
کاملاً زیست‌پایه،
مقاومت به رطوبت،
الهام گرفته از طبیعت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f_aryanasab@standard.ac.ir

تولیدکنندگان محصولات چوبی بزرگترین مصرف‌کننده چسب هستند. چسب چوب بیش از ۶۵ درصد از حجم چسب‌های استفاده‌شده در جهان را تشکیل می‌دهد [۱]. چسب‌های چوب زیادی سالانه ساخته می‌شوند و برای مواردی مانند سازه‌های باربر، کف‌پوش، مبلمان، پنجره‌ها، درها، تخته چن‌دلا، تیرهای گلولام و تخته خرده چوب استفاده می‌شود [۲]. ارزش بازار چسب‌های چوب در سال‌های اخیر ۴/۶ میلیارد دلار بوده است که پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۵ رشد سالانه ۴/۷ درصدی داشته باشد [۳، ۴]. تنها در کشور چین، میزان چسب چوب مصرفی برای تولید دیواره‌های چوبی حدود ۲۰ Mt است [۵].

چسب‌های چوب را می‌توان به‌سادگی به‌عنوان چسب‌هایی از منابع طبیعی و رزین‌های سنتزی طبقه‌بندی کرد که شامل رزین‌های گرماسخت و رزین‌های گرمانرم هستند. چسب‌های طبیعی شامل چسب‌های با منشأ حیوانی (برپایه پروتئین مانند کلاژن، کازئین و پروتئین خون) که مقاومت مناسبی به رطوبت ندارند و چسب‌های با منشأ گیاهی (مانند پروتئین دانه سویا و نشاسته) هستند. چسب‌های با منشأ طبیعی مقاومت مناسبی به رطوبت ندارند و معمولاً نمی‌توانند کاربرد گسترده‌ای در محیط‌های مرطوب داشته باشند. در آغاز قرن بیستم، پروتئین سویا و خون به‌طور تجاری برای تولید تخته چن‌دلا از چوب نرم در شمال غربی اقیانوس آرام ایالات متحده استفاده شد. پروتئین سویا با آهک و نمک‌های فلزات برای بهبود رطوبت و مقاومت میکروبی کامپوزیت‌های چوب متصل به چسب‌های برپایه سویا اصلاح شد [۶]. در همان چارچوب زمانی، از چسب‌های برپایه نشاسته برای تولید تخته‌لایه‌های داخلی استفاده شد که بیشتر با چسب‌های حیوانی (پوست) در مبلمان هم‌گذاری می‌شدند. چسب‌های برپایه نشاسته رنگ روشنی از خطوط چسب دارند و به‌راحتی روی اتصالات سخت اعمال می‌شوند. از آنجاکه این چسب‌ها مقاومت کمی به رطوبت داشتند، به کامپوزیت‌های چوبی محدود می‌شده که در فضای داخلی خشک استفاده می‌شدند [۷]. چسب‌های سنتزی شامل چسب‌های گرمانرمی هستند که معمولاً ذوبی نیز نامیده می‌شوند. از معایب این چسب‌ها، نرم‌شدن آن‌ها به‌هنگام قرارگیری در معرض گرماسخت. چسب‌های رزین‌های گرمانرم که معمولاً استفاده می‌شوند شامل پلی (اتیلن-وینیل استات)، پلی آمیدها، پلی (وینیل استات) و پلی اکریلات‌ها هستند. رزین‌های گرماسخت با گرم‌شدن به‌طور برگشت‌ناپذیر به هم متصل می‌شوند و پس از سردشدن نمی‌توانند به ساختار شیمیایی اولیه بازگردند. رزین‌های گرماسخت معمولاً در صورت ادامه گرمایش، تخریب

می‌شوند. رزین‌های اصلی گرماسخت برای چسب‌های چوب، رزین‌های برپایه فرمالدهید شامل رزین‌های فنول-فرمالدهید (PF) و رزین‌های اوره-فرمالدهید (UF) و ملامین-فرمالدهید هستند [۸] که بیش از سایر رزین‌ها استفاده می‌شوند. این چسب‌های سنتزی در اواسط قرن بیستم معرفی شدند و دارای مزایای چسبندگی عالی، مقاومت به آب زیاد و هزینه کم هستند. مواد اولیه این چسب‌ها از منابع نفتی محدود و تجدیدناپذیرند. همچنین در زمان تولید و کاربرد این چسب‌ها بخارات فرمالدهید و سایر ترکیبات آلی فرار (VOCs) آزاد می‌شوند. قرارگیری طولانی‌مدت در معرض آن‌ها، نه‌تنها چشم‌ها را تحریک می‌کند، بلکه باعث سرطان بینی می‌شود، در نتیجه تهدید بالقوه‌ای برای بدن انسان است [۹]. چسب‌های تجاری برپایه فرمالدهید به‌عنوان مواد سرطان‌زا در نظر گرفته می‌شوند که تهدیدی جدی برای سلامت انسان و ایمنی محیط‌زیست هستند [۱۰]. بنابراین، توسعه نوعی چسب چوب زیست‌پایه ایمن و بدون فرمالدهید برای محافظت از بدن انسان و محیط‌زیست مهم است [۱۱].

در سال‌های اخیر، توسعه چسب‌های سازگار با محیط‌زیست و کارآمد برای اتصال چوب، به‌ویژه زمانی که مقررات جهانی درباره استفاده از مواد خطرناک سخت‌گیرانه‌تر شده‌اند، توجه زیادی را جلب کرده است. چسب‌های برپایه فرمالدهید که زمانی انتخاب غالب در صنایع کامپوزیت چوب بودند، به‌دلیل سمیت و آثار زیست‌محیطی آن‌ها با بررسی‌های فزاینده‌ای مواجه شده‌اند. این مسئله جست‌وجو برای جایگزین‌های ایمن‌تر و زیست‌محور را هدایت کرده است که می‌توانند به عملکردی مقایسه‌پذیر یا برتر دست یابند. افزون‌براین، کاربرد چسب‌های چوب در محیط‌های مرطوب و زیر آب چالش‌های منحصربه‌فردی را ایجاد می‌کند، زیرا مقاومت استثنایی در برابر آب‌کافت، نفوذ رطوبت و تنش مکانیکی را می‌طلبد. چسب‌های سنتزی سنتی اغلب در چنین شرایطی محدودیت‌هایی دارند و نیاز به رویکردهای نوآورانه در طراحی مواد وجود دارد.

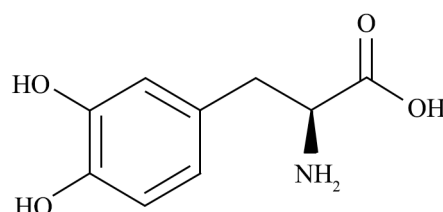
الهام از طبیعت برای سنتز چسب‌های چوب مقاوم به رطوبت

الهام‌گرفتن از طبیعت به‌عنوان روشی مداوم در مهندسی مواد باقی مانده است. موجودات زنده طی میلیاردها سال تکامل و انتخاب طبیعی، راهبردهای متمایزی را برای بهینه‌سازی ساختارها و عملکردهای خود ایجاد کرده‌اند. موجودات طبیعی مختلف با استفاده از سطوحی که مقیاس‌های طولی متعدد از سطوح میکرو تا نانو را دربرمی‌گیرند، همراه با ترکیبات شیمیایی پیچیده، ویژگی‌های

چسبندگی جذابی را نشان می‌دهند که متناسب با محیط‌های خاص است. بسیاری از موجودات در طبیعت در زیستگاه‌های پیچیده از طریق سطوح چسبندۀ زیستی منحصربه‌فرد خود رشد می‌کنند. این چسبندگی کارهایی مانند شکار طعمه و تولیدمثل را آسان می‌کند. توجه به این نکته مهم است که خواص چسبندگی درخور توجهی که در این سطوح زیستی طبیعی یافت می‌شود در درجه اول از ریزساختارها و نانوساختارها و/یا ترکیبات شیمیایی متمایز آن‌ها ناشی می‌شود. برای ایجاد سطوح مصنوعی با قابلیت چسبندگی منحصربه‌فرد، پژوهشگران در سازوکارهای زیربنایی این پدیده‌های چسبندگی جذاب کاوش می‌کنند تا از آن‌ها الهام گیرند [۱۲].

صدف‌های دریایی در شرایط مرطوب به‌خوبی و به‌طور محکم به سطوح مختلف می‌چسبند. چسبندگی قوی صدف‌ها به‌وسیله بایسوس (byssus) انجام می‌شود که نوعی ماده نگه‌دارندۀ پروتئینی است و از ترشح و انجماد پروتئین‌های چسبندۀ اختصاصی تشکیل می‌شود. یکی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد این پروتئین‌های سطحی، وجود مقادیر زیادی اسید آمینه ۴،۳-دی‌هیدروکسی فنیل آلانین (DOPA) اصلاح‌شده است. این ترکیب حاوی کاتکول (شکل ۱) بوده و باور بر این است که یکی از عوامل اصلی چسبندگی در شرایط مرطوب است. اصول طراحی الهام‌گرفته از مواد زیستی برپایۀ تقلید از این پروتئین‌های سطحی، به‌طور گسترده استفاده شده‌اند و به تهیه انواع پلیمرهای عامل‌دار کاتکول برای چسب‌های سازگار با محیط‌زیست، هیدروژل‌های خودترمیم و مواد زخم‌بند جراحی منجر شده‌اند [۱۳]. صدف دریایی به‌عنوان مدل مناسبی برای نشان دادن چگونگی طراحی چسب‌هایی عمل می‌کند که طبیعت برای مقاومت در برابر آثار مخرب آب طراحی کرده است. در ساخت نگه‌دارندۀ زیر آب، صدف با چهار پیش‌نیاز برای چسبندگی خوب درگیر است:

- حذف لایه‌های مرزی ضعیف؛
- پخش چسب روی سطح؛
- ایجاد پیوندهای قوی بین چسب و سطح؛

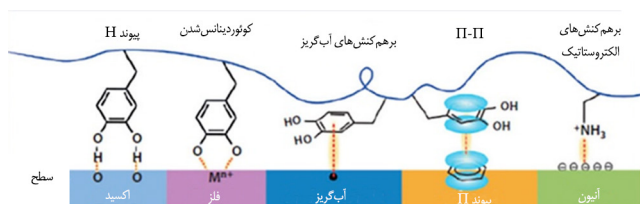


شکل ۱- ساختار DOPA.

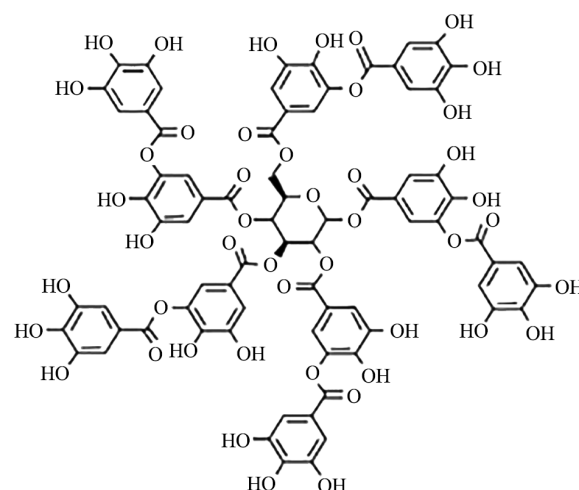
- تنظیم یا اتصال عرضی چسب [۱۴].
- همچنین آب و هوای مرطوب رایج‌ترین عامل از بین‌برندۀ چسبندگی است. اثر آب بر چسبندگی حداقل چهار مسیر دارد:
- وجود آب به‌عنوان لایۀ مرزی ضعیف در سطح مشترک؛
- تراوش فتیله‌ای یا ترکچه‌زایی آب در سطح مشترک؛
- آب‌کافت یا فرسایش چسب؛
- تورم یا نرم‌شدن چسب با جذب آب [۱۴].

صدف‌های دریایی با تولید بیش از حد پروتئین‌های پای صدف (mussel foot proteins, MFPs) می‌توانند به‌طور محکم روی سطوح مختلف مرطوب بچسبند. مطالعات بنیادی فراوانی برای درک اساس مولکولی چسبندگی صدف انجام شده است. برخی از مولکول‌های زیستی حتی به سطوحی که در آب غوطه‌ورند به‌طرز شایان توجهی چسبناک هستند. به‌عنوان مثال، چسبندگی صدف براساس تولید بیش از حد دی‌هیدروکسی فنیل آلانین و پروتئین‌هایی با فراوانی زیاد از باقی مانده‌های آمین کاتیونی مانند لیزین است [۱۵] که می‌توانند با برهم‌کنش‌های مختلف به سطوح متفاوت بچسبند (شکل ۲) [۱۶].

امروزه با الهام از طبیعت، تلاش‌های بسیاری برای سنتز چسب‌های سازگار با محیط‌زیست در حال انجام است. با توجه به ساختار DOPA پروتئین‌های صدف دریایی حاوی کاتکول، تانیک اسید (TA) یکی از ترکیبات طبیعی بوده که بررسی‌های زیادی درباره استفاده از آن برای ساخت چسب‌های الهام‌گرفته از طبیعت انجام شده است. هدف این مقاله، ارائه مروری کلی بر پیشرفت‌های اخیر در زمینه استفاده از تانیک اسید در سنتز چسب‌های چوب کاملاً زیستی بدون فرمالدهید با تأکید بر عملکرد آن‌ها در کاربردهای شرایط مرطوب و زیر آب است. همچنین با بررسی شیمی اساسی، راهبردهای فرمول‌بندی و روش‌های کاربردی، وضعیت فعلی این حوزه برجسته شده است. هدف اصلی، تأکید بر قابلیت بالقوۀ تغییرپذیر زیست‌چسب‌های برپایۀ تانیک اسید در برآوردن نیازهای دوگانه پایداری محیطی و چسبندگی کارا در محیط‌های چالش‌برانگیز است.



شکل ۲- انواع برهم‌کنش‌های دی‌هیدروکسی فنیل آلانین با سطوح مختلف [۱۶].



شکل ۳- ساختار تانیک اسید.

شیمی تانیک اسید

تانیک اسید، نوعی ترکیب پلی فنولی مشتق شده از منابع گیاهی، حاوی پنج گروه پیروگال و پنج گروه کاتکول است که به یک هسته مرکزی گلوکوز متصل اند (شکل ۳). TA را می توان از منابع طبیعی مانند پوست بلوط، شاه بلوط، شوکران و حرا، برگ برخی از سماق ها و گال گیاهان به دست آورد. از جمله کاربردهای TA می توان به آسان سازی اصلاح پروتئین، عامل دار شدن سطح و برهم کنش با مواد از طریق کمپلکس سازی مولکولی، ایجاد اتصال عرضی و برهم کنش های غیر کووالانسی را برشمرد [۱۷]. همچنین تانیک اسید دارای خواص چند منظوره مانند فعالیت های ضد اکسندگی، ضد باکتری و ضد ایمنی است [۱۸، ۱۹]. به دلیل وجود گروه های گالوئیل متعدد، که اتصال به مولکول های آلی و غیر آلی را از طریق برهم کنش های فیزیکی و شیمیایی ممکن می سازد، TA به طور گسترده به عنوان یکی از اجزای تشکیل دهنده چسب ها استفاده می شود [۲۰، ۲۱].

تانیک اسید حاوی گروه های هیدروکسیل و فنولی متعددی است که از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی، کمپلکس شدن با یون های فلزی و قابلیت ایجاد اتصال عرضی کووالانسی، قابلیت تشکیل شبکه های قوی و مقاوم به آب را نشان می دهند. همچنین می تواند برهم کنش های شیمیایی قوی با مواد لیگنوسلولوزی و بسترهای چوبی تشکیل دهد و باعث افزایش چسبندگی شود. قابلیت تانیک اسید برای شرکت در این برهم کنش ها، ناشی از ساختار پلی فنولی آن است که عناصر آب دوست و آب گریز را ترکیب می کند. این دوگانگی به تانیک اسید قابلیت برهم کنش با سطوح قطبی و غیر قطبی را داده و کاربرد آن را در فرمول بندی های چسب گسترش می دهد.

این ویژگی ها به تانیک اسید امکان می دهد تا به عنوان عامل پیوند دهنده در چسب های چوب زیستی عمل کند و افزون بر ایجاد استحکام مکانیکی زیاد، مقاومت خوبی به رطوبت و عوامل محیطی نشان دهد. افزون بر این، زیست تخریب پذیری ذاتی و سمیت کم این ترکیب با اصول شیمی سبز مطابقت دارد و آن را به گزینه جذابی برای فرایندهای تولید پایدار تبدیل می کند. این ویژگی ها پژوهش های درخور توجهی را در زمینه تهیه چسب های برپایه تانیک اسید با تمرکز فزاینده بر گسترش کاربرد آن ها در محیط های چالش برانگیز، مانند زیر آب، برانگیخته است. پژوهش های اخیر نشان داده اند، تانیک اسید می تواند در کنار سایر پلیمرهای زیست پایه یا عوامل شبکه ای کننده، عملکرد چسب ها را به ویژه در صنایع چوب بهبود بخشد.

چالش های چسبندگی در محیط های مرطوب و زیر آب

در حال حاضر، بیشتر چسب های تجاری موجود قدرت چسبندگی زیادی را در محیط خشک نشان می دهند. با این حال هنگام کار در زیر آب، چسب باید در محیط آبی غوطه ور شود تا متصل شود، اما دستیابی به چسبندگی در آب چالش برانگیزتر از هواست. هنگامی که بیشتر مواد در معرض آب و رطوبت قرار می گیرند، یک لایه آبدار روی سطح تشکیل می شود که به شدت مانع از اتصال بین چسب و بستر می شود. افزون بر این، چسب های پلیمری موجود در محیط مرطوب در معرض حمله آب هستند و می توانند تا حد شکست متورم شوند. بنابراین، توسعه چسب های مقاوم به رطوبت ضروری است [۲۲].

اتصال چوب در زیر آب، به دلیل قرارگیری مداوم در معرض آب و تنش های مکانیکی پویا، چالش های منحصر به فردی را ایجاد می کند. مولکول های آب موجود در سطح تماس، چسبندگی تماسی را به شدت تضعیف کرده و بنابراین کاربرد چسب در زمینه های مختلف را به طور درخور ملاحظه محدود می کنند.

چسبندگی مؤثر باید شرایط زیر را داشته باشد:

۱- مقاومت در برابر آب کافت: قرارگیری طولانی مدت در معرض آب می تواند پیوندهای چسب را تخریب کند، به ویژه برای آن هایی که دارای اجزای آب دوست هستند.

۲- جلوگیری از نفوذ رطوبت: حفظ یک مانع ضد آب برای دوام طولانی مدت ضروری است.

۳- حفظ مقاومت مکانیکی: چسب ها باید در برابر تنش های مکانیکی مانند نیروهای برش در شرایط زیر آب مقاومت کنند. چسب های سنتزی، مانند رزین های فنول-فرمالدهید و اوره-

اکسید و نانوذرات سیلیکا باعث بهبود استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی و مقاومت به آب چسب‌های برپایه تانیک اسید می‌شوند. این مواد به عنوان عوامل تقویت کننده عمل کرده و تنش را پراکنده می‌کنند و عملکرد کلی چسب را ارتقا می‌دهند.

کوئوردینانس شدن با یون‌های فلزی و نانوذرات فلزی

یون‌های فلزی، مانند Fe^{3+} ، Zn^{2+} و Al^{3+} برای کوئوردینانس شدن با مولکول‌های تانیک اسید استفاده می‌شوند و شبکه‌های دارای اتصالات عرضی قوی را تشکیل می‌دهند. این راهبرد، نه تنها مقاومت به آب را بهبود می‌بخشد، بلکه خواص مکانیکی چسب را نیز افزایش می‌دهد و آن را برای کاربردهای در شرایط مرطوب و زیر آب مناسب می‌کند. در ادامه پژوهش‌هایی که در سال‌های اخیر در این زمینه انجام شده، آورده شده است.

کاربرد راهبردهای مختلف برای تهیه چسب‌های چوب کاملاً زیستی با استفاده از تانیک اسید استفاده از سلولوز

در میان زیست پلیمرها، سلولوز فراوان‌ترین ماده زیستی تجدیدپذیر است و تمایل طبیعی آن به خودچسبی، سلولوز را به ماده بالقوه‌ای در علم چسب تبدیل کرده است. سلولوز نوعی درشت مولکول پلی ساکاریدی است که مزیت‌هایی از جمله دسترس پذیری فراوان، تولید اقتصادی، خواص مکانیکی عالی، امکان ساخت زیست کامپوزیت‌ها و قابلیت عامل دار شدن، آن را به ماده‌ای منحصربه فرد تبدیل می‌کند. سلولوز، به‌ویژه هنگامی که در مقیاس نانومتر باشد، یعنی نانوسلولوز، در مقایسه با ماده توده خواص فوق العاده‌ای را نشان می‌دهد. خواص اتصال نانوسلولوز در مطالعات مختلف بررسی شده است [۲۴].

Bai و همکاران [۲۵] با روشی سبز و ساده و ترکیب ساده نانولیفچه‌های سلولوز (CNFs)، تانیک اسید و پلی اتیلن ایمین (PEI)، چسب جدیدی برپایه سلولوز تهیه کردند. بررسی خواص

فرمالدهید، نمی‌توانند این الزامات را به‌طور پایدار برآورده کنند. این مواد، درحالی که قوی و مقاوم به آب هستند، با خطرات بهداشتی و زیست محیطی شایان توجهی همراه هستند. در سیالات فیزیولوژیکی و آب دریا، چسبندگی پلیمرهای سنتزی به سطوح جامد به دلیل نمک زیاد، pH و آب کافت به شدت محدود می‌شود. همچنین، آب می‌تواند با تغییر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چسب، چسب‌های پروتئینی را تجزیه کند. چسب‌های پروتئینی عمدتاً از پروتئین‌های حیوانی یا گیاهی حساس به آب تشکیل شده‌اند که هنگام قرارگیری در معرض رطوبت حتی پس از تبدیل به چسب، دچار تغییرات ساختاری می‌شوند. بنابراین، شکست ساختاری برپایه قرارگیری در معرض آب از معایب این چسب‌هاست [۲۳]. برعکس، چسب‌های برپایه تانیک اسید جایگزینی سازگار با محیط زیست با مقاومت به آب زیاد و خواص چسبندگی قوی ارائه می‌دهند. در جدول ۱، مقایسه این چسب‌ها آورده شده است. با این حال، برای بهینه سازی عملکرد چسب‌های برپایه تانیک اسید، راهبردهای فرمول بندی مختلف توسعه داده شده است.

راهبردهای فرمول بندی برای تهیه چسب‌های چوب برپایه تانیک اسید

برهم کش‌های کووالانسی و اتصالات عرضی

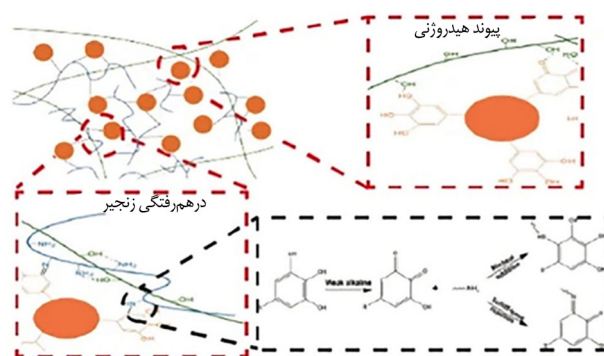
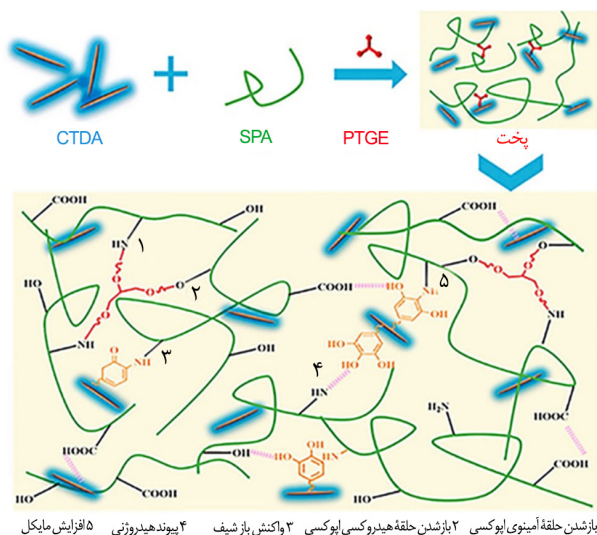
به منظور افزایش خواص مکانیکی و مقاومت به آب چسب‌های برپایه تانیک اسید، افزودن عوامل ایجادکننده اتصالات عرضی بسیار مهم است. پلی کربوکسیلیک اسیدها، ترکیبات اپوکسی بدون آلدهید و سایر اتصال دهنده‌های زیست پایه به‌طور مؤثر برای تقویت شبکه‌های چسب استفاده شده‌اند. این عوامل ایجاد پیوند کووالانسی میان مولکول‌های تانیک اسید را آسان می‌کنند و دوام چسب را افزایش می‌دهند.

استفاده از نانومواد تقویت کننده

پژوهش‌ها نشان می‌دهند، افزودن نانومواد مانند نانوسلولوز، گرافن

جدول ۱- مقایسه برخی ویژگی‌های چسب‌های برپایه تانیک اسید با رزین‌های فنول-فرمالدهید/اوره-فرمالدهید و رزین‌های اپوکسی.

ویژگی	چسب‌های برپایه تانیک اسید	رزین‌های فنول-فرمالدهید/اوره-فرمالدهید	رزین‌های اپوکسی
مقاومت به آب	زیاد	زیاد	متوسط
آثار زیست محیطی	کم	زیاد	متوسط
سمیت	کم	زیاد	کم
زیست تخریب پذیری	زیاد	کم	کم



شکل ۴- برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی در چسب تهیه‌شده با TA، CNF و PEI [۲۵].

شکل ۵- اجزای تشکیل‌دهنده و برهم‌کنش‌های آن‌ها در چسب چوب تهیه‌شده با استفاده از نانوذرات سلولوز اصلاح‌شده [۲۶].

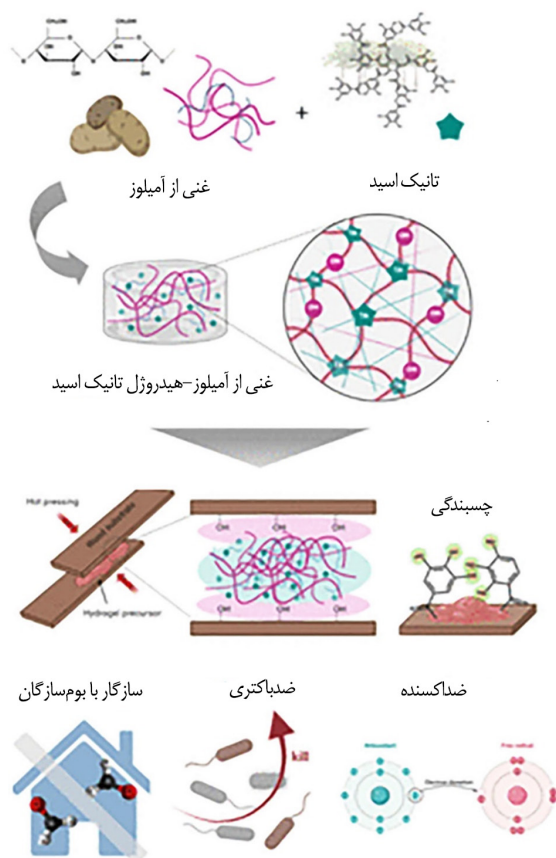
با چسب بکر برپایه پروتئین سویا، به ترتیب ۱۶۰ و ۶۰۰ درصد افزایش داشته است.

استفاده از نشاسته

نشاسته ماده‌ای ارزان‌قیمت با خواص چسبندگی و تشکیل فیلم خوب است و انتخاب امیدوارکننده‌ای برای توسعه چسب‌های چوب زیستی است. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، چسب‌های برپایه نشاسته معمولاً از چهار جزء اصلی تشکیل شده‌اند. اگرچه می‌توان از نشاسته برای ساخت زیست‌چسب‌ها استفاده کرد، قابلیت برقراری پیوند آن براساس نیروهای پیوند هیدروژنی بوده که به‌طور درخور توجهی ضعیف‌تر از پیوندهای شیمیایی است. افزون‌براین، چسب‌های برپایه نشاسته به دلیل سهولت در ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب، مقاومت کمی به آب دارند. ازاین‌رو، برای بهبود عملکرد چسب‌های برپایه نشاسته، اصلاح نشاسته با بهبود ساختار مولکولی مورد نیاز است. چسب‌های چوب مختلف برپایه نشاسته، مانند لیگنین-نشاسته، پروتئین-نشاسته، تانن-نشاسته، نشاسته-پلی(وینیل الکل) (PVOH) و نشاسته-ایزوسیانات، در چند مطالعه بررسی شده‌اند. عمل‌آوری‌های شیمیایی، فیزیکی و آنزیمی ازجمله محبوب‌ترین راهبردها برای بهبود خواص چسب‌های برپایه نشاسته هستند [۲۷]. نشاسته مخلوطی از دو بخش مجزای پلی ساکارید، آمیلوز (AM) و آمیلوپکتین (AP) است که هر دو از گلوکوز با اندازه‌ها و اشکال

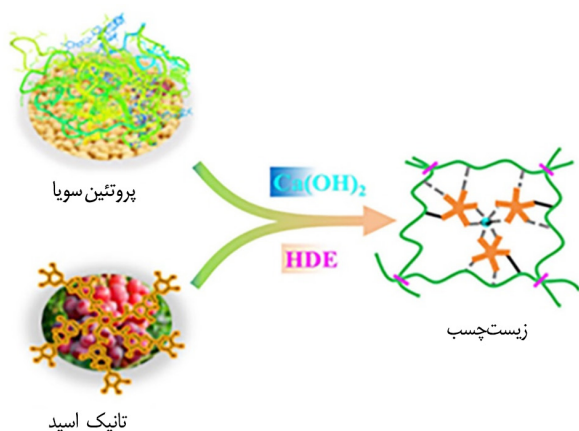
این چسب با روش‌های مختلف نشان داد، پیوندهای شیمیایی و هیدروژنی و درهم‌رفتگی زنجیرها میان TA، CNF و PEI تشکیل می‌شود. مقاومت برشی خشک این چسب در مقایسه با چسب CNF با ۱۰۳ درصد افزایش به $392/2 \pm 32/2$ kPa و استحکام برشی مرطوب این چسب از ۰ kPa به $144/7 \pm 20/1$ kPa افزایش یافت. این افزایش نشان می‌دهد، این چسب را می‌توان در محیط‌های مرطوب یا حتی آب استفاده کرد. درعین‌حال، قدرت جذب رطوبت آن به میزان زیادی کاهش یافت. ورود گروه‌های کاتکول و برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی سه جزء تشکیل‌دهنده چسب تهیه‌شده (شکل ۴)، قدرت چسبندگی خشک و مرطوب و مقاومت به آب را بهبود بخشید. افزون‌براین، این پژوهشگران نشان دادند، چسب تهیه‌شده می‌تواند بر سطح مواد مختلف ازجمله لاستیک، پلاستیک، کاغذ، چوب، فلز و شیشه استفاده شود.

Ma و همکاران [۲۶] با استفاده از واکنش سلولوز نانوبلوری، اکتادسیل آمین و تانیک اسید نانوذراتی را تهیه کردند. آن‌ها با وارد کردن این نانوذرات به ماتریس پروتئین سویا توانستند چسب مقاوم به آب را تهیه کنند. در مرحله اول، نانوسلولوز به‌عنوان یک بستر انتخاب شده و تانیک اسید با گروه‌های عاملی فعال برای افزایش نسبت پیوند پلیمر با آلکیل آمین‌های زنجیر بلند، به‌کار گرفته شدند. درنهایت، مجموعه‌ای از ذرات نانوسلولوز اصلاح‌شده آب‌گریز بهینه‌شده به‌دست آمد (شکل ۵). درنتیجه نانوذرات اضافه‌شده به پروتئین سویا به‌عنوان تقویت‌کننده و عنصر آب‌گریز برای بهبود چسبندگی و مقاومت به آب عمل کردند. چسب تهیه‌شده توسط این پژوهشگران برای اتصال چوب، تخته کنگره‌ای، شیشه، آلومینیم و پلی(اتیلن ترفتالات) (PET) به‌کار برده شد. استحکام اتصال خشک و مرطوب تخته چندا، به‌ویژه $2/9$ و $1/1$ MPa بود که در مقایسه

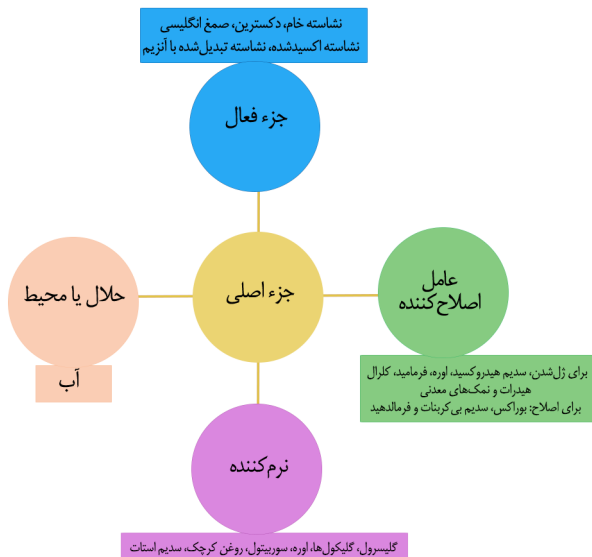


شکل ۷- ساختار و خواص چسب چوب تهیه‌شده با آمیلوز و تانیک اسید [۲۸].

در شرایط قلیایی را دارد و کوئوردینانس فلزی قوی بین Ca^{2+} و TA، تقویت ساختار شبکه‌ای چسب را ممکن می‌سازد (شکل ۸). افزون‌براین، افزودن ۶،۱-هگزاندی‌ال دی‌گلیسیدیل اتر (HDE) به چسب با مولکول‌های پروتئین از طریق پیوندهای کووالانسی



شکل ۸- طرحواره ساختار چسب برپایه تانیک اسید، پروتئین سویا و یون Ca^{2+} [۲۹].



شکل ۶- چهار جزء تشکیل‌دهنده چسب‌های برپایه نشاسته.

مختلف ساخته شده‌اند. Park و همکاران [۲۸] با جداسازی آمیلوز و مخلوط کردن آن با تانیک اسید، بدون استفاده از عوامل ایجادکننده اتصالات عرضی، چسب چوب زیستی عاری از فرمالدهید را تهیه کردند. این پژوهشگران نشان دادند، این چسب با بازبیلورش محلول غنی از AM از طریق پیوند هیدروژنی، نوعی ساختار ماریپیچ دوگانه را ایجاد می‌کند و در نتیجه هیدروژلی با شبکه سه‌بعدی تشکیل می‌شود. TA به ماتریس AM نفوذ می‌کند و با کاهش پیوند هیدروژنی بین‌زنجیری، بلورینگی ماتریس را کاهش می‌دهد. با کاهش گرانروی و افزایش نفوذ و قابلیت پخش در منافذ چوب، چسبندگی را افزایش می‌دهد. افزون‌براین، چسب مزبور به وسیله پلی‌فنول موجود در TA، پیوند هیدروژنی قوی با بستر چوب ایجاد می‌کند. این چسب استحکام‌های پیوند و چسبندگی بیشتری را نسبت به چوب نشان می‌دهد و جرمی تا ۲۳ kg را تحمل می‌کند. بخش‌های فنولی TA خواص ضدباکتری و ضدکپک خوبی را نشان می‌دهند. بنابراین، هیدروژل چندمنظوره غنی از آمیلوز-تانیک اسید نوعی چسب پایدار و سازگار با محیط زیست با خواص چسبندگی برتر است (شکل ۷).

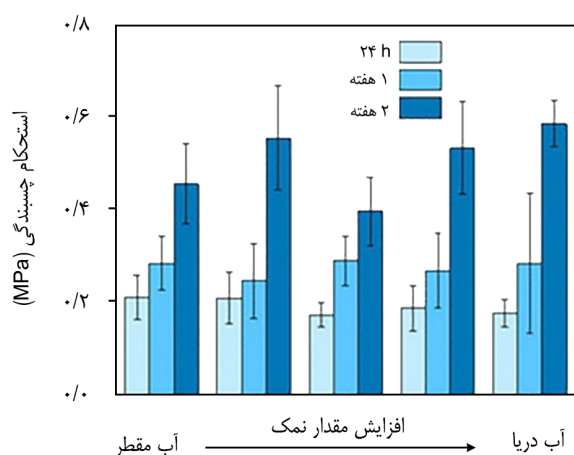
Li و همکاران [۲۹] در پژوهش مشابهی از نشاسته استخراج‌شده از آرد سویا برای تهیه چسب چوب‌های زیستی استفاده کردند. با استفاده از یون کلسیم، ساختار درهم‌پیچیده پروتئین سویا باز می‌شود و گروه‌های عاملی مختلف زنجیر پروتئین ($-OH$ ، $-NH_2$ ، $-COOH$ و $-SH$) در معرض واکنش قرار می‌گیرند. تانیک اسید با گروه‌های عاملی فراوان پلی‌کاتکول-پیروگالل قابلیت برهم‌کنش با مولکول‌های پروتئین

شیمیایی واکنش داده و شبکه پیوند عرضی پایدار و چقرمه‌ای را تشکیل می‌دهد. چسب حاصل استحکام پیوند بهبود یافته و مقاومت مقایسه پذیر به آب را نشان داده است. گفتنی است، چسب تقویت شده استحکام برشی مرطوب فوق العاده $1/12 \text{ MPa}$ را نشان داده است که مطابق با الزامات مبلمان داخلی چین ($0/7 \leq \text{MPa}$) را برآورده می‌کند. افزون بر این طبق ادعای این پژوهشگران، برخلاف چسب اصلاح شده مقاومت چسب اصلاح شده در برابر کپک بهبود و مدت زمان انبارش افزایش یافته است.

استفاده از زئین

زئین خانواده‌ای از پروتئین پرولامین است که در ذرت یافت می‌شود. ساختار این پروتئین از تکرار گروه‌های آمیدی تشکیل شده است. Schmidt و همکاران [۳۰] با ترکیب پروتئین زئین و تانیک اسید چسبی تهیه کردند که توانایی اتصال به سطوح مختلف، از جمله چوب، پلاستیک و فلز را داشته و در حالی که از نظر قدرت چسبندگی مانند چسب فوری عمل می‌کند، از مقاومت خوبی به رطوبت برخوردار است. این پژوهشگران [۳۱] با ترکیب مزبور چسبی نیز تهیه کردند که قابلیت اتصال به طیف وسیعی از سطوح در زیر آب را داشت. آن‌ها نشان دادند، عملکرد بهتر در زیر آب با نسبت بیشتر تانیک اسید به زئین حاصل می‌شود، در حالی که اتصال خشک نیازمند نسبت بیشتر زئین به تانیک اسید است. آزمون‌های چسبندگی زیر آب روی بسترها و در آب‌های مختلف (آب دریا، آب شور، آب شیر و آب یون زوده) انجام شد. نتایج نشان داد، نوع آب تا حد زیادی بر عملکرد چسب اثرگذار نیست، اما نوع بستر اثر زیادی دارد. افزون بر این، استحکام پیوند در طول زمان در مواجهه با آب افزایش یافت که نتیجه‌ای غیرمنتظره بود و با آزمایش‌های کلی کار با چسب‌ها تناقض داشت (شکل ۹).

چسبندگی اولیه زیر آب در مقایسه با چسبندگی روی میز قوی‌تر بود. این مسئله نشان می‌دهد، آب به چسبندگی چسب کمک می‌کند. Schmidt و همکاران نشان دادند، هنگامی که چسب در زیر آب قرار می‌گیرد، پوسته محافظی روی سطح ایجاد می‌شود که بی‌درنگ از ورود آب به سایر مواد جلوگیری می‌کند. داده‌ها نشان می‌دهد، چسبندگی زیر آب عمدتاً با تانیک اسید ایجاد می‌شود و این ماده با ایجاد اتصالات عرضی درون توده و در سطوح زیرلایه به چسبندگی کمک می‌کند. پروتئین زئین، ماتریسی کمتر قطبی فراهم می‌کند که به حفظ مولکول‌های تانیک اسید در جای خود کمک می‌کند. مطالعات این پژوهشگران، چسب‌های گیاهی جدیدی را برای کار در زیر آب و ایجاد محیطی پایدارتر ارائه می‌دهد.



شکل ۹- عملکرد چسبندگی چسب برپایه تانیک اسید و زئین در آب‌های مختلف و در زمان‌های متفاوت [۳۱].

استفاده از کیتوسان

کیتوسان نوعی زیست توده بوده که دارای ذخایر زیادی است. این ترکیب و مشتقات آن به دلیل ویژگی‌های بالقوه آن برای کاربردهای چسب، مانند زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری و غیرسمی بودن از جذاب ترین زیست پلیمرها در تهیه چسب هستند. با این حال، قدرت چسبندگی آن برای چسباندن چوب در شرایط معمولی و مرطوب کافی نیست. مطالعات زیادی درباره چگونگی افزایش چسبندگی چسب‌های برپایه کیتوسان و مقاومت به آب آن‌ها انجام شده است. راه‌های جدید متعددی به منظور استفاده مؤثر از چسب چوب برپایه کیتوسان توسعه یافته است تا عملکرد مقایسه پذیر با چسب‌های سنتزی داشته باشد. در این راستا، کیتوسان با افزودن عوامل ایجاد اتصالات عرضی مختلف، از جمله آلدهیدهایی چون گلی اکسال گلو تار آلدهید، ترکیبات اپوکسی، آمیخته سازی با سایر پلیمرها، اسیدهای مختلف و کیتوسان پیوند یافته بر وینیل استات، اصلاح شده است. کیتوسان در تولید کامپوزیت‌های چوب می‌تواند فرمالدهید را نیز به دام اندازد [۳۲].

Ryu و همکاران [۳۳]، به سادگی با مخلوط کردن کیتوسان حاوی گالال (G-CS)، پلی (وینیل الکل) (PVA) و کامپوزیت تانیک اسید، نوعی کامپوزیت هیدروژلی (G-CPT) را تهیه کردند که به عنوان چسب چوب قابل استفاده بود. این پژوهشگران نشان دادند، افزودن کیتوسان حاوی گالال به شبکه تانیک اسید و پلی (وینیل الکل)، خواص مکانیکی و چسبندگی به چوب را بهبود می بخشد. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده، اتصالات در شبکه این چسب از نوع پیوندهای هیدروژنی است.

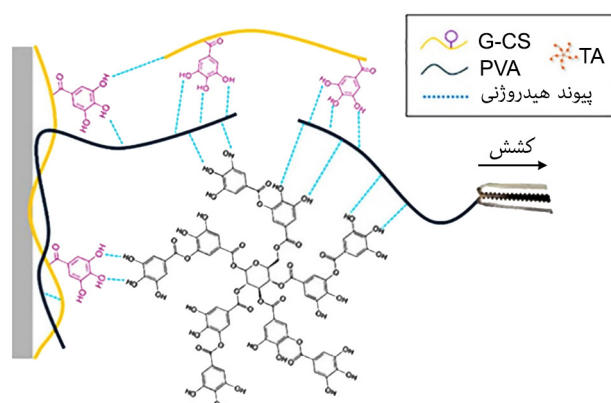
استفاده از پروتئین سویا

همان‌طور که در مقدمه گفته شد، پروتئین سویا یکی از منابع گیاهی برای تهیه چسب‌های زیست‌پایه است.

چسب‌های برپایه آرد سویا تا قرن بیستم، نوع غالب در تهیه تخته چندان بودند [۳۶]. آرد سویا به دلیل ارزانی و دسترس‌پذیری گسترده، چسب‌های سویا بیشترین قابلیت بالقوه را برای استفاده گسترده در صنعت محصولات چوبی دارند. استفاده از چسب‌های چوب برپایه سویا از دهه ۱۹۳۰ تا ۱۹۶۰ رواج داشته است. چسب‌های اولیه آرد سویای به‌کاررفته در تخته چندان در کارخانه‌های ساخت این تخته‌ها در شرایط بسیار قلیایی ساخته می‌شدند. آن‌ها معمولاً از گرانروی زیاد، محتوای جامد کم برخوردار بودند و عمر کاربری آن‌ها تنها چند ساعت بود. تخته چندانای ساخته‌شده با این چسب‌ها تنها برای کاربردهای داخلی مناسب بودند [۳۶].

توسعه چسب‌های برپایه مواد طبیعی، ازجمله سویا، بر بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به آب اتصالات چسب با استفاده از فرایندهای مختلف مانند عملیات گرمایی، افزودن اصلاح‌کننده‌های شیمیایی یا آنزیمی و استخراج مواد با نسبت پروتئین بیشتر، متمرکز است. اصلاح گرمایی، شیمیایی یا آنزیمی پروتئین‌های سویا با برخی گروه‌های آب‌گریز در سطح آن‌ها، به دلیل جاذبه میان مولکول‌ها در اثر ساختار کروی بسیار منظم این پروتئین‌ها، ضروری است. اصلاح پروتئین‌های سویا پیوندهای داخلی را می‌شکند و ممکن است گروه‌های عاملی بیشتری را برای واکنش با اجزای چوب، انبوهش پروتئین و ایجاد اتصالات عرضی در دسترس قرار دهد. این اصلاح می‌تواند سطوح ساختار دوم، سوم و چهارم مولکول‌های پروتئین را تغییر دهد. تغییرات ساختاری در پروتئین‌های سویا ناشی از بهبود ساختار بر عملکرد چسبندگی آن‌ها اثر می‌گذارد [۳۷]. با توجه به اینکه چسب‌های چوب برپایه سویا سه کاستی عمده عدم استحکام پیوند مقاوم به آب، گرانروی زیاد و حساسیت به کپک را دارند، پژوهش‌های اخیر در این زمینه بیشتر بر بهبود این کاستی‌ها متمرکز شده است.

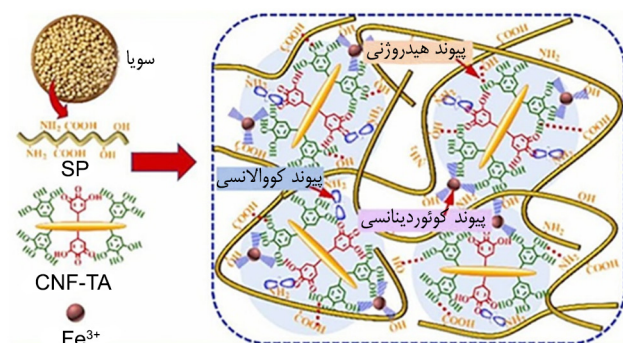
Shi و همکاران [۳۸] نشان دادند، با افزودن پلی‌آمیدوآمین-اپی‌کلروهیدرین (PAE) و تانیک اسید به ماتریس کنجالة سویا، شبکه هم‌پیوندی سختی از طریق نیروهای بین‌مولکولی قوی (پیوندهای کووالانسی، یونی و هیدروژنی) در سامانه چسب تشکیل می‌شود. نتایج این پژوهش نشان داد، استحکام چسبندگی مرطوب چسب‌های تهیه‌شده با این روش برای تخته چندان ۱۳۴/۱٪ بیش از چسب کنجالة سویای اصلاح‌نشده است. ساختار شبکه‌ای فشرده باعث بهبود چقرمگی چسب می‌شود. افزون‌براین، گروه‌های



شکل ۱۰- پیوندهای هیدروژنی در شبکه چسب کامپوزیت هیدروژل تهیه‌شده از PVA، G-CS، TA و [۳۳].

Thormann و همکاران [۳۴]، با الهام از چسبندگی صدف دریایی و کمپلکس شدن مولکولی کیتوسان و تانیک اسید با پخت گرمایی ملایم این مخلوط (۷۰°C به مدت ۲ h) چسب چوب‌های مقاوم به آب را تهیه کردند. مقاومت برشی این چسب‌ها حتی پس از دو ماه غوطه‌وری در آب، تقریباً به میزان ۳/۵ MPa حفظ شد. پژوهشگران توانستند، آن‌ها را پیش از شکست بیش از ۱۰۰۰ بار کشیده و آزاد کنند. این معیارهای عملکردی از چسب تجاری مقاوم به آب، چسب گوریل و نوعی چسب خشک قوی معروف، چسب فوری لاکتیت (که هر دو در شرایط توصیه‌شده پخت شده‌اند) پیشی گرفته است.

Li و همکاران [۳۵]، چسب چوب‌های بدون فرمالدهید و مقاوم به رطوبت را با الهام از خواص چسبندگی پوسته خرچنگ و جایگزینی نانوذرات تانیک اسید-روی (TA-Zn NPs) با مشتقات دوپامین و مواد معدنی موجود در پوسته خرچنگ و نیز با استفاده از کیتوسان دی‌آلدهید پیوندیافته با پلی‌آمید ابرشاخه‌دار (HPCS) به‌عنوان جایگزین کیتین پوشش‌یافته با پروتئین در پوسته خرچنگ، تهیه کردند. ساختار اصلی این چسب شامل اتصالات عرضی HPCS و TA-Zn NPs بود. برای تقویت این اتصالات عرضی تری‌گلیسیدیل آمین (TGA) نیز افزوده شد. این پژوهشگران نشان دادند، وجود Zn^{2+} در نانوذرات TA-Zn به افزایش کانی‌سازی در سامانه چسب کمک می‌کند. شبکه‌های متراکم دارای اتصالات عرضی، به‌طور درخور ملاحظه‌ای باعث افزایش استحکام چسبندگی، مقاومت به آب و چقرمگی این چسب می‌شود. همچنین مشخص شد، این چسب خواص ضدکپک خوبی نشان می‌دهد که نویدبخش استفاده از آن در تولید دیواره‌های چوبی است.



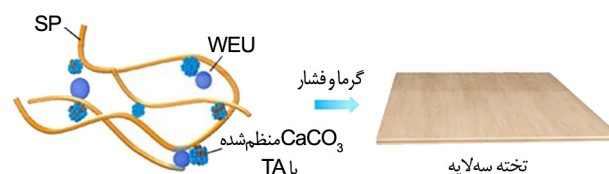
شکل ۱۲- ساختار چسب تهیه‌شده از پروتئین سویا، نانوالیاف سلولوزی عامل دارشده با تانیک اسید و Fe^{3+} [۴۰].

به $1/42$ MPa افزایش یافته است. ساختار هیبریدی آلی-غیرآلی القاشده با Fe^{3+} ، باعث تأخیراندازی شعله فوق‌العاده در چسب شده است. افزون‌براین، چسب مزبور خواص ضدباکتری عالی، مقاومت در برابر کپک و اکسایش را نشان داده است.

Liu و همکاران [۴۱] با الهام از برهم‌کنش‌های آب‌گریز و آب‌دوست تطبیقی پروتئین‌های پای صدف و استفاده از فورفورال زیست‌پایه و تانیک اسید برای کمک به ایجاد اتصالات عرضی فیزیکی-شیمیایی در پروتئین سویا، نوعی چسب کارا و کاملاً زیست‌پایه را سنتز کردند. همکاری حلقه فوران آب‌گریز و بخش کاتکولی آب‌دوست به چسب‌های تهیه‌شده، استحکام پیوندی استثنایی مقاوم به آب، عملکرد پوششی آسان و مقاومت در برابر کپک را بخشید. این چسب در مقایسه با پروتئین اصلی سویا، مقاومت برشی خشک و مرطوبی را به ترتیب تا $2/52$ و $1/71$ MPa نشان داد که نمایانگر افزایش به ترتیب $65/8\%$ و $263/8\%$ است. گرانروی این چسب در مقایسه با چسب اصلاح‌نشده حدود $98/1\%$ کاهش یافته است. افزون‌براین، چسب مزبور مقاومت عالی در برابر کپک (بدون کپک برای ۷ روز) و پایداری انبارش (بیش از ۷۲ h) را نشان داده است.

استفاده از روغن کرچک

چسب‌های پلی‌یورتان زیست‌پایه معایب درخور توجهی دارند که از جمله می‌توان مقاومت به رطوبت کم، حساسیت زیاد به تغییرات pH و نمک، مسیر سنتز پیچیده و اجزای تشکیل‌دهنده گران‌قیمت را نام برد. Pan و همکاران [۴۲] با الهام از خواص پروتئین‌های پای صدف، که به دلیل وجود ساختار کاتکولی است، از تانیک اسید به عنوان اتصال‌دهنده برای تقویت قابلیت‌های چسب‌های برپایه روغن کرچک، از طریق راهبرد آسان و درعین‌حال قوی استفاده

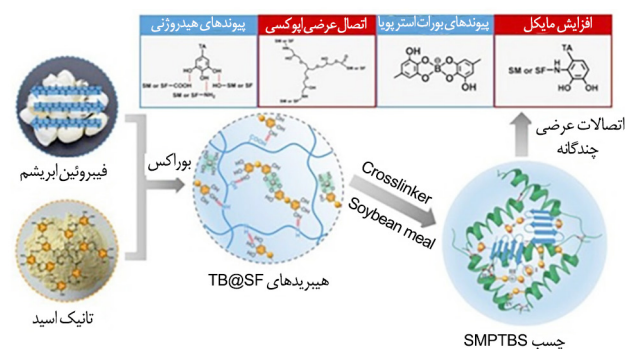


شکل ۱۱- بهبود اتصالات عرضی چندگانه از طریق بلورش $CaCO_3$ در شبکه چسب [۳۹].

آزتیدینیم کاتیونی در PAE و گروه‌های هیدروکسیل فنول در TA به طور هم‌افزا، نه تنها فعالیت ضدباکتری خوبی نشان می‌دهند، بلکه مقاومت در برابر کپک این چسب‌ها را بهبود می‌بخشند.

Zhang و همکاران برای بهبود خواص چسب چوب‌های برپایه پروتئین سویا با الهام از زیست‌کانی‌سازی (biomineralization) نرم‌تنان دریایی از پرکننده‌های معدنی استفاده کردند [۳۹]. این سامانه با بلورش در جای کربنات کلسیم تنظیم‌شده با تانیک اسید ساخته شده است که مسیر معقولی در کنترل کانی‌سازی برای مطابقت با نیازهای مختلف را فراهم می‌کند. امولسیون رزین اپوکسی حاوی گروه‌های کربوکسیل، به عنوان نوعی عامل ایجاد اتصالات عرضی چندمنظوره به سامانه چسب وارد می‌شود، چگالی اتصالات عرضی را بهبود می‌بخشد و به عنوان محل کانی‌سازی درجا برای بلورش $CaCO_3$ ، از طریق گروه‌های $-COOH$ به عنوان پایه معدنی عمل کرده است (شکل ۱۱). با بهره‌مندی از جذب کربوکسیل، تنظیم با TA و واکنش حلقه‌گشایی اپوکسی، کانی‌سازی $CaCO_3$ قابل کنترل بوده و به طور یکنواخت پراکنده شده است. در همین حال، چسب حاصل استحکام چسبندگی مقاوم به آب را نشان داده است.

در پژوهش مشابهی [۴۰] با الهام از ساختار سلسله‌مراتبی الیاف تقویت‌شده با کاتکول-یون آهن (Fe^{3+}) در صدف از نانوالیاف سلولوزی عامل‌دارشده با تانیک اسید (CNF-TA) با تقلید از هسته الیافی و مشتقات کاتکول از کلرید آهن به تقلید از Fe^{3+} و پروتئین سویا با تقلید از ماتریس پروتئین صدف (شکل ۱۲) برای ساخت نوعی چسب چندمنظوره با استحکام و چقرمگی زیاد استفاده شده است. با توجه به ساخت شبکه‌ای از اتصالات عرضی کووالانسی تقویت‌شده با الیاف پایدار همراه با پخش انرژی پیوندهای هیدروژنی و کوئوردینانس شدن، استحکام برشی خشک و چقرمگی شکست با $1/18$ MJ.m⁻² و $2/49$ MPa و $247/1\%$ افزایش به ترتیب $2/49$ MPa و $1/18$ MJ.m⁻² به دست آمد. افزون‌براین، مقاومت برشی مرطوب چسب مقاوم به آب با بهره‌مندی از ساختار دارای اتصالات عرضی پایدار با $264/1\%$

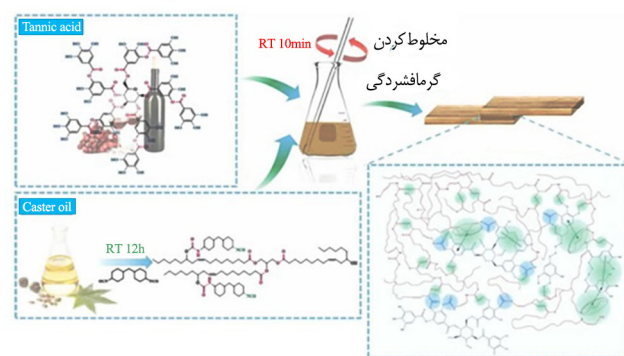


شکل ۱۴- افزایش اتصالات عرضی در چسب برپایه تانیک اسید و فیبروئین با افزودن بوراکس [۴۳].

می شود. با این حال، واکنش پذیری کم اسیدهای آمینه غیرقطبی و ساختار بسیار بلوری ورق بتا باعث می شود تا فیبروئین های ابریشم به سختی در ساختار سایر پلیمرها گنجانده شوند. با افزودن عوامل برقراری اتصالات عرضی، که هم زمان قابلیت ایجاد برهم کنش های کووالانسی و غیرکووالانسی را دارند، می توان تا حدودی بر این مشکلات غلبه کرد.

در این راستا، Chu و همکاران [۴۳] با الهام از کشتی چسب و صدف های اقیانوس، راهبردی الهام گرفته از طبیعت دوگانه سبز برای تهیه چسب های کنجاله سویای کارا را طراحی کردند. بدین منظور، محلول فیبروئین ابریشم تولید شده از پیلۀ کرم ابریشم به چسب کنجاله سویا اضافه شد. در طول فرایند پخت، با گرمادهی فیبروئین ابریشم، ساختار آب گریز ورق بتای القاشده و به عنوان راهی برای افزایش آب گریزی و پایداری ساختاری چسب ها استفاده شده است. تانیک اسید و بوراکس به همراه ۱، ۲، ۳- پروپان تری آل تری گلیسیدیل اتر (PTGE) به عنوان عوامل برقراری اتصالات عرضی، برای اتصال پروتئین های سویا با فیبروئین های ابریشم استفاده شده اند (شکل ۱۴). پیوندهای استری بورات و پیوندهای هیدروژنی در سامانه چندگانه اتصالات عرضی برای کاهش شکنندگی چسب ها عمل کرده اند. افزون بر این، چسب کنجاله سویای توسعه یافته، قدرت چسبندگی مرطوب عالی، مقاومت در برابر کپک، تأخیر در شعله و زیست تخریب پذیری را نشان داده است.

Kim و همکاران [۴۴] نشان دادند، می توان به راحتی با مخلوط کردن فیبروئین ابریشم و تانیک اسید، نوعی زیست چسب با مقاومت هم چسبی و چسبندگی زیاد و نیز مقاومت به آب را تهیه کرد (شکل ۱۵). فیبروئین ابریشم عامل دار شده با N-بوتیل گلیسیدیل اتر (SF-BGE) حاوی گروه های -OH، -COOH و -NH₂ است که می توانند به راحتی با گروه -OH- تانیک اسید برهم کنش داشته



شکل ۱۳- ساختار چسب چوب تهیه شده از روغن کرچک عامل دار شده و تانیک اسید [۴۲].

کردند. پس از اختلاط مستقیم در دمای محیط، تانیک اسید با پیش پلیمر پلی یورتان (روغن کرچک عامل دار شده با ایزوسیانات) پیوند می یابد تا شبکه دوگانه ای از برهم کنش های غیرکووالانسی و اتصالات عرضی کووالانسی را ایجاد کند (شکل ۱۳). از این رو، چگالی اتصالات عرضی و منسجم را بهبود می بخشد. افزون بر این، برهم کنش های سطح تماس چسب و بستر نیز تقویت یافت. این پژوهشگران نشان دادند، این چسب خواص مقاومت به آب، محیط های اسیدی، قلیایی و نمکی و مقاومت در برابر باکتری بسیار خوبی دارد.

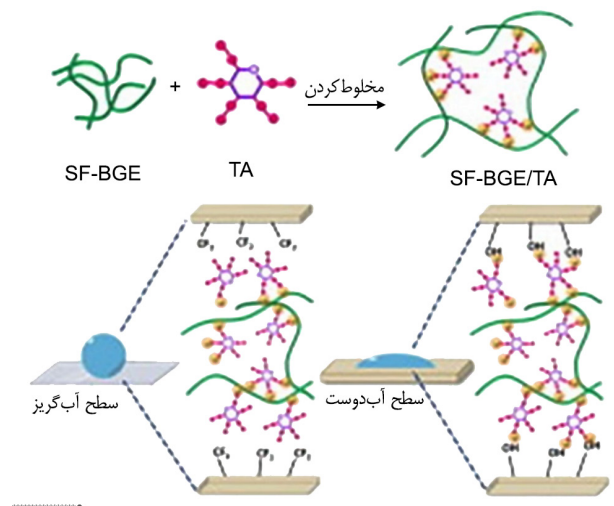
استفاده از ابریشم

مقاومت قوی چسب کشتی چسب (Barnacle cement) به آب به نانوالیاف برپایه پروتئین نسبت داده می شود. نانوالیاف برپایه پروتئین با محتوای ورق بتای زیاد به سختی در آب حل می شوند. در طبیعت، ساختار و خواص فیبروئین استخراج شده از ابریشم مشابه پروتئین کشتی چسب است. در فیبروئین ابریشم، محتوای کل اسیدهای آمینه که گروه R آن ها یک زنجیر کوتاه (گلیسین و آلانین) بوده، حدود ۷۰٪ تا ۸۰٪ است که در نتیجه ساختار ورق بتای فیبروئین ابریشم به راحتی تشکیل می شود. فیبروئین های ابریشم در محلول به شکل سیم پیچ های تصادفی هستند که پس از عملیات گرمایی، غلظت، تنظیم pH، حلال های آلی و تنظیم میدان الکتریکی به یک ورق بتای پایدارتر تبدیل می شوند. ساختار ورق بتای آب گریز که عمدتاً از اسیدهای آمینه غیرقطبی تشکیل شده است، استحکام و آب گریزی زیادی را به فیبروئین ابریشم می بخشد. در سال های اخیر، فیبروئین ابریشم به عنوان یک درشت مولکول طبیعی، به دلیل عملکرد مکانیکی عالی، زیست تخریب پذیری، تجدیدپذیری، زیست سازگاری و هزینه کم به طور گسترده در زمینه مواد زیست پزشکی، هیدروژل ها و مواد مهندسی استفاده

اسید، به‌عنوان یک مادهٔ کلیدی در سنتز چسب‌های چوب کاملاً زیستی و مقاوم به رطوبت، با الهام از طبیعت ارائه شده است. تانیک اسید، به‌عنوان نوعی ترکیب پلی‌فنولی طبیعی، که ساختار آن شباهت زیادی به چسب‌های طبیعی مقاوم به رطوبت دارد، به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد، گزینهٔ ایده‌آلی برای تولید چسب‌های پایدار و سازگار با محیط‌زیست است. این ترکیب با تشکیل پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی قوی با ماتریس‌های پلیمری و پلی‌ساکاریدها، مقاومت چسب‌ها را به آب و رطوبت به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. این ویژگی برای کاربردهای چوبی بسیار حیاتی است که در معرض شرایط مرطوب یا زیر آب قرار دارند. همچنین، تانیک اسید به‌عنوان ماده‌ای طبیعی و تجدیدپذیر، جایگزین مناسبی برای چسب‌های برپایهٔ فرمالدهید و سایر مواد شیمیایی مضر است. این موضوع باعث کاهش آثار منفی زیست‌محیطی و بهبود پایداری فرایندهای تولید چسب می‌شود. در سال‌های اخیر با توجه به فراوانی ترکیبات گیاهی، بیشتر مطالعات بر استفاده از ترکیبات گیاهی، به‌ویژه پلی‌ساکاریدها، متمرکز بوده است. با توجه به نتایج امیدبخشی که تاکنون به‌دست آمده است، پژوهش‌های آینده می‌تواند بر بهینه‌سازی فرمول‌بندی چسب‌های حاوی تانیک اسید، توسعه روش‌های سنتز کم‌هزینه و پایدار و بررسی کاربردهای گسترده‌تر این چسب‌ها در صنایع مختلف متمرکز شود. همچنین، استفاده از فناوری‌های نوین مانند نانوفناوری برای بهبود خواص مکانیکی و مقاومتی این چسب‌ها می‌تواند گام مهمی در جهت تجاری‌سازی و گسترش کاربردهای آن باشد. پیشرفت در این زمینه، نه‌تنها به کاهش وابستگی به منابع نفتی کمک می‌کند، بلکه می‌تواند گام مهمی در جهت توسعه پایدار و حفظ محیط‌زیست باشد. درنهایت، پژوهش‌های بیشتر و همکاری بین‌رشته‌ای میان شیمی، علوم مواد و مهندسی می‌تواند به شتاب‌دهی به تجاری‌سازی این فناوری و دستیابی به چسب‌های چوب کاملاً زیستی کارا منجر شود.

مراجع

1. Yu C., Chen Y., Li R. et al., A Narrative Review: Modification of Bio-Based Wood Adhesive for Performance Improvement, *Coatings*, **14**, 1153-1165, 2024.
2. Gadhave R.V., Synthesis and Characterization of Starch-Stabilized Polyvinyl Acetate-N-Methylol Acrylamide Polymer-Based Wood Adhesive, *J. Indian Acad. Wood Sci.*, **20**, 51-61, 2023.
3. Xi X., Pizzi A., Lei H. et al., Environmentally Friendly Chitosan Adhesives for Plywood Bonding, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **112**, 103027, 2022.
4. Norstrom E., Demircan D., Fogelstrom L. et al., Green Binders for Wood Adhesives, in: *Applied Adhesive Bonding in Science and Technology*, Ozer H. (Ed.), InTech Open, London,



شکل ۱۵- چسبندگی چسب تهیه‌شده از TA و SF-BGE به سطوح چوبی [۴۴].

باشند. بنابراین می‌تواند کمپلکس‌های کومه (coacervate) با TA را از طریق برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی غیرکووالانسی مانند پیوند هیدروژنی به‌شیوه‌ای سریع و پیچیده ایجاد کند. این پژوهشگران نشان دادند، کواسروات فیبروئین ابریشم-تانیک اسید به‌خوبی به بسترهای مختلف می‌چسبد. آن‌ها استحکام چسبندگی آن را با توجه به نوع بستر و زاویه تماس آب به‌طور مقایسه‌ای ارزیابی کردند. همچنین به‌طور خاص، استحکام چسبندگی این چسب روی یک بستر چوبی را به‌طور سیستماتیک با پارامترهای مختلف تجربی (رطوبت نسبی، زبری سطح زیرلایه، پایداری آب و pH)، تجزیه و تحلیل کردند. طبق ادعای این پژوهشگران، این کومه مقرون‌به‌صرفه به‌عنوان چسب چوب سازگار با محیط‌زیست قابل استفاده است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، مروری بر پیشرفت‌های اخیر در استفاده از تانیک

- 49-71, 2018.
5. Arias A., González-Rodríguez S., Vetroni Barros M. et al., Recent Developments in Bio-based Adhesives from Renewable Natural Resources, *J. Clean. Prod.*, **314**, 127892, 2021.
6. Blomquist R.F., Christiansen A.W., Gillespie R.H., and Myers G.E., Adhesives-An Overview. Adhesive Bonding of Wood and Another Structural Materials, *Pennsylvania State University*, 3-48, 1983.
7. Lambuth A.L., Hemingway R.W., Conner A.H., and Branham S.J., Adhesives from Renewable Resources. Historical Perspective and Wood Industry Needs, in: *Adhesives from Renewable Sources*, American Chemical Society, Washington, DC, 1-10, 1989.
8. Chen H., Nair S.S., Chauhan P., and Yan N., Lignin Containing Cellulose Nanofibril Application in pMDI Wood Adhesives for Drastically Improved Gap-filling Properties with Robust Bondline Interfaces, *Chem. Eng. J.*, **360**, 393-401, 2019.
9. Sutiawan J., Syahfitri A., Kusumah S. et al., Influence of Formulation and Hot-Pressing Conditions on the Performance of Bio-Based Molasses Adhesive for Plywood, *J. Renew. Mater.*, **12**, 1383-1397, 2024.
10. Delikhoon M., Fazlzadeh M., Sorooshian A. et al., Characteristics and Health Effects of Formaldehyde and Acetaldehyde in an Urban Area in Iran, *Environ. Pollut.*, **242**, 938-951, 2018.
11. Ye Q., Han Y., Zhang J. et al., Bio-based Films with Improved Water Resistance Derived from Soy Protein Isolate and Stearic Acid via Bioconjugation, *J. Clean. Prod.*, **214**, 125-131, 2019.
12. Li M., Mao A., Guan Q., and Saiz E., Nature-inspired Adhesive Systems, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 8240, 2024.
13. Cai C., Chen Z., Chen Y. et al., Mechanisms and Applications of Bioinspired Underwater/wet Adhesives, *J. Polym. Sci.*, **59**, 2911-2945, 2021.
14. Narayanan A., Dhinojwala A., and Joy A., Design Principles for Creating Synthetic Underwater Adhesives, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 13321-13345, 2021.
15. Ma C., Pang H., Cai L. et al., Facile Strategy of Mussel-Inspired Polymer as a High-Performance Dry/Wet Adhesive, *J. Clean. Prod.*, **308**, 127309, 2021.
16. Ma Y., Zhang B., Frenkel I. et al., Mussel-inspired Underwater Adhesives-from Adhesion Mechanisms to Engineering Applications: A Critical Review, *Prog. Adhes. Adhes.*, **6**, 739-59, 2021.
17. Ghasemi H., Mantazeri S.H., and Hosseinneshad M., A Review on the Preparation and Application of Tannins as Natural Flame Retardants for Coatings, *J. Stud. Color World*, **15**, 35-46, 2025.
18. Chen C., Yang H., Yang X., and Ma Q., Tannic Acid: A Cross-linker Leading to Versatile Functional Polymeric Networks: A Review, *RSC Adv.*, **12**, 7689, 2022.
19. Nazari Z., Gharachorloo M., and Elhamirad A.H., Evaluation of the Antioxidative Effects of Black Tea Extracts, *J. Food Technol. Nutr.*, **14**, 23-34, 2017.
20. Guo Z., Xie W., Lu J. et al., Tannic Acid-Based Metal Phenolic Networks for Bio-applications: A Review, *J. Mater. Chem. B*, **9**, 4098-4110, 2021.
21. Hasheminia S.M., Ghazaloo A., Vatankhah A., and Kaviani S.H., The Effect of Mixture of Tannic Acid and Elaeagnus Angustifolia with Psychological Intervention, *J. Isfahan Dent. Sch.*, **19**, 197, 2023.
22. Ma X., Zhou X., Ding J. et al., Hydrogels for Underwater Adhesion: Adhesion Mechanism, Design Strategies and Applications, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 11823, 2022.
23. Oni O.V., Lawrence M.A., Zappi M.E., and Chirdon W.M., A Review of Strategies to Enhance the Water Resistance of GreenWood Adhesives Produced from Sustainable Protein Sources, *Sustainability*, **15**, 14779, 2023.
24. Vineeth S.K., Gadhave R.V., and Gadekar P.T., Nanocellulose Applications in Wood Adhesives-Review, *Open J. Polym. Chem.*, **9**, 63-75, 2019.
25. Bai H., Yu C., Zhu H. et al., Mussel-Inspired Cellulose-Based Adhesive with Underwater Adhesion Ability, *Cellulose*, **29**, 893-906, 2022.
26. Zeng Y., Yang W., Xu P., and Ma P., A Water-Resistance Soy Protein-Based Adhesive for Various Substrates Application by Incorporating Tailor-Made Hydrophobic Nanocrystalline Cellulose, *Compos. Comm.*, **32**, 101151, 2022.
27. Maulana M.I., Lubis M.R., Febrianto F. et al., Environmentally Friendly Starch-Based Adhesives for Bonding High-Performance Wood Composites: A Review, *Forests*, **13**, 1614, 2022.
28. Jeong Y.J., Chathuranga K., Lee J.S. et al., Sustainable Starch-Extracted Amylose-Rich/Tannic Acid Adhesives with Robust Adhesion Properties on Wood Substrates, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **12**, 14331-14341, 2024.
29. Bai M., Cao J., Li J., and Li C., Development of Soybeans Starch Based Tough, Water Resistant and Mildew-Proof Adhesives Through Multiple Cross-Linking Cooperation Strategy, *J. Clean. Prod.*, **321**, 129001, 2021.
30. Schmidt G., Smith K.H., Miles L.J. et al., Tunable Tannic Acid-Zein Adhesives for Bonding Different Substrates, *Adv. Sustain. Syst.*, **6**, 2100392, 2022.
31. Schmidt G., Christ P.E., Kertes P.E. et al., Underwater Bonding with a Biobased Adhesive from Tannic Acid and Zein Protein, *ACS Appl. Mater. Interface.*, **15**, 32863-32874, 2023.
32. Dhawale P., Gadhave S., and Gadhave R.V., Environmentally Friendly Chitosan-Based Wood/Wood Composite Adhesive: Review, *Gr. Sustain. Chem.*, **13**, 237-253, 2023.
33. Bae H., Shin H.H., and Ryu J.H., Bio-inspired Chitosan/Poly-

- vinyl Alcohol/Tannic Acid Hydrogels as Plant Grafting Wood Adhesives, *APL Mater.*, **12**, 111110, 2024.
34. Qie R., Zajforoushan Moghaddam S., and Thormann E., Fully Biobased Adhesive from Chitosan and Tannic Acid with High Water Resistance, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **12**, 4456-4463, 2024.
 35. Bian R., Zhu Y., Lyu Y. et al., Bioinspired 'Phenol-Amine' A Cross-linking and Mineral Reinforcement Enable Strong, Tough, and Formaldehyde-Free Tannic Acid-Based Adhesives, *J. Clean. Prod.*, **472**, 143490, 2024.
 36. Lambuth A.L., *Handbook of Adhesive Technology*, Pizzi A. and Mittal K.L. (Eds.), 2nd ed., pp. 457-478, Marcel Dekker, New York, 2003.
 37. Chen S., Shi S.Q., Zhou W., and Li J., Developments in Bio-Based Soy Protein Adhesives: A Review, *Macromol. Mater. Eng.*, **307**, 2200277, 2022.
 38. Ma C., Pang H., Shen Y. et al., Plant Polyphenol-Inspired Crosslinking Strategy Toward High Bonding Strength and Mildew Resistance for Soy Protein Adhesives, *Macromol. Mater. Eng.*, **306**, 2100543, 2021.
 39. Sun Y., Pang H., Li Z. et al., Polyphenols Induced in-situ Organic-Inorganic Crosslinking/Mineralization Strategy for Constructing Eco-Friendly Soy Adhesive with High Water-proof Bonding Strength, *Compos. Part B: Eng.*, **242**, 110027, 2022.
 40. Chang Z., Shen Y., Xue J. et al., Fabrication of Strong and Tough Multifunctional Soy Protein Adhesives via Constructing Catechol-iron Ion Fiber-Reinforced Hierarchical Structure Inspired by Mussel Byssus, *Ind. Crop. Prod.*, **202**, 116992, 2023.
 41. Chen S., Liu T., Guo Y. et al., Handling-Friendly, Water-proof, and Mildew-Resistant All-Biobased Soybean Protein Adhesives with High-Bonding Performance via Bioinspired Hydrophobic-Enhanced Crosslinking Network, *Ind. Crop. Prod.*, **214**, 118583, 2024.
 42. Pan Z., Feng G., Xue Y. et al., A Novel Green Polyurethane Adhesive Based on Castor Oil and Tannic Acid with Excellent Water, Salt, Acid, Alkali and Antibacterial Properties, *Ind. Crop. Prod.*, **204(B)**, 117325, 2023.
 43. Jiang K., Wu Q., Chen Y. et al., A High-performance Bio-based Adhesive Comprising Soybean Meal, Silk Fibroin, and Tannic Acid Inspired by Marine Organisms, *Int. J. Biol. Macromol.*, **242**, 125095, 2023.
 44. Kim E., Jung J.S., Yoon S.G., and Park W.H., Eco-Friendly Silk Fibroin/Tannic Acid Coacervates for Humid and Underwater Wood Adhesives, *J. Coll. Interface Sci.*, **632(A)**, 151-160, 2023.