

A tanninok és tannin bázisú ragasztók

Kovátsné Stenger Mónika*

Tannins and tannin based wood adhesives

The word „tannin” refers to many different chemical compounds which can be put into two main categories: hydrolyzable and condensed tannins. Hydrolyzable tannins consist of simple phenols and esters of sugar. On the other hand, condensed tannins consist of flavonoid units of different degrees of condensation. Tannin based wood adhesives have been successfully used since the early 70s and are based on the reaction between tannins and formaldehyde.

Key words: Tannin, Flavonoids, Adhesives, Modification

Bevezetés

A „tannin” szó jelentése nagyon tág, sok különböző vegyületet jelöl. Az ide tartozó vegyületek két nagyobb csoportba oszthatóak: a hidrolizálható és kondenzált tanninok.

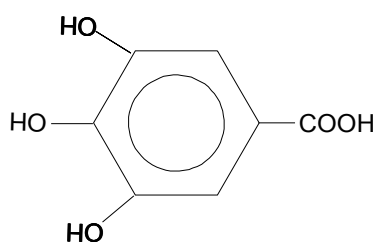
Hidrolizálható tanninok

Hidrolizálható tanninok találhatók például a dió, balzsamdió és a divi-divi fákban. A hidrolizálható tanninok fenol-karbonsavak szénhidráttal alkotott észterei. A fenol-karbonsav rész (az aglükon) hidrolizáló anyagok hatására hidrolizálható.

Főbb fajtái:

- gallo-tanninok azaz a galluszsav és glükóz észterei (**1. ábra**),
- ellag-tanninok azaz az ellagsav cukorészterei
- fenol-karbonsavak észterei.

Mivel természetes állapotban nem makromolekuláris a szerkezetük, továbbá alacsony fenol szubsztitúció fokot lehet velük elérni és nukleofilitásuk is alacsony, ezért sem kémiai, sem gazdasági, mint ragasztóanyagoknak nincs nagy jelentőségük. Világszerte keveset állítanak elő belőlük.



1. ábra – Galluszsavmolekula

Kondenzált tanninok

A hidrolizálható tanninokkal szemben ezek a vegyületek kémiai és gazdasági is fontos szerepet játszanak a ragasztástechnikában. A kereskedelmi használatban lévő tanninok 90%-át teszik ki, ami évente kb 350 000 tonnát jelent.

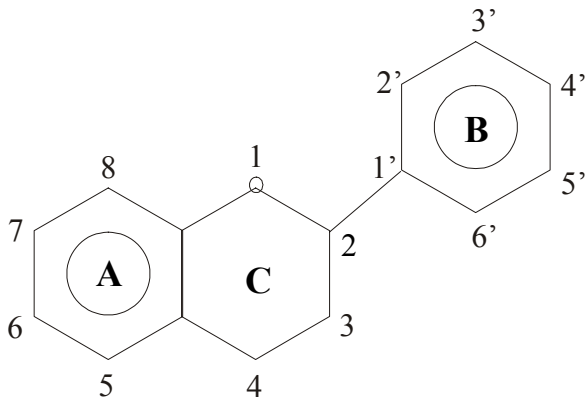
A természetben elterjedt vegyületek, főleg a különböző fák anyagában és kérgében, például: akácok, bürök, szömörcefa és egyes fenyőfélékben fordulnak elő. Ez utóbbiakat még nem aknázták ki jelentősen tanninok előállítására.

A kondenzált tanninokban gazdag fafajokat már régóta természetik a bennük lévő tanninok kivonása céljából. Már a XVIII. században izolálták és azonosították ezt a vízzel kivonható vegyületcsoportot és bőrcserzésre használták, akárcsak a hidrolizálható tanninokat. A tanninok ezen célra való felhasználása a második világháború után érte el a csúcát, azóta egyre inkább jelentőségét veszti.

A kondenzált tanninok különböző kondenzációs fokkal rendelkező flavonoid egységekből állnak. A flavonoidok polifenol vegyületek, közös bennük a difenil-propán váz (**2. ábra**).

A fákban ezek a vegyületek általában glikozidos formában vannak jelen. Ezek a flavonoidok savak vagy enzimek hatására oligomerekké kondenzálnak. Így jönnek létre a kondenzált tanninok. A különböző vegyületek a váz oxidáltsági fokában és a vegyületekben lévő hidroxil és metoxil csoportok számában és elhelyezkedésében térnek el.

* Kovátsné Stenger Mónika, doktorandusz hallgató, NyME Fa- és Papírtechnológiai Intézet



2. ábra – A flavonoidok és polifenol vegyületek difenil-propán váza

Ennek alapján vannak:

- flavan és származékai,
- flavanon és származékai,
- flavon és származékai,
- izoflavon és származékai,
- kalkon és származékai,
- auron és származékai.

A heterociklusos gyűrűn lévő hidroxil-csoportok száma szerint a legfontosabbak:

- flavan-3-ol származékok (katechinek)
- flavan-3,4-diol származékok (leuko-antocianidinek)
- Egyszerűségüknél fogva a monoflavonoidok a legtöbbet tanulmányozott, kereskedelmileg jelentős tannin extraktumok. A már említett flavonoid félékből állnak. A két aromás gyűrű helyettesítése alapján vannak:
- recorcín-pirogallol típusúak (a monoflavonoidok kb 70%-a) ahol a váz 3-as, 7-es, 3'-as, 4'-es és 5'-ös szénatomján találhatóak hidroxilcsoportok.
- rezorcín-katechin típusúak (a monoflavonoidok kb 25%-a) ahol a váz 3-as, 7-es, 3'-as és 4'-es szénatomján találhatóak hidroxil csoportok.
- floroglucín-pirogallol illetve floroglucín-katechin típusú a többi, a váz 3-as, 5-ös, 7-es, 3'-as, 4'-es illetve 5'-ös szénatomján egy-egy hidroxil csoporttal. Ilyenkor az „A” gyűrű mindig floroglucín típusú, ami nagyon fontos a tanninok ragasztóként való felhasználásakor.

A leuko-antocianidinek flavan-3-olokkal illetve flavan-3,4-diolokkal kondenzáció közben biflavonoidokká kapcsolódnak össze. Az intermolekuláris kondenzáció során a 4-es, 6-os illetve 8-as helyzetű szénatomok között jön létre a kötés. A többi flavonoid karbonil csoportokat tartalmaz a 4-es pozícióban. Ezek a csoportok kirekesztik az autokondenzáció lehetőségét és nem jöhetnek létre biflavonoidok illetve poliflavonoidok. Sikeres biflavonoidokat izolálni eukaliptuszból és akácból. A különböző fafajokban eltérő összetételű, térbeli elrendezésű biflavonoidok találhatók.

A biflavonoidokhoz további flavonoidok kapcsolódhatnak, szintén 4-es, 6-os illetve 8-as helyzetben poliflavonoidokat hozva létre. A kondenzált tanninok 3...8 flavonoid egységből állnak. A fakéregben több egységből álló (3000-es molekulatömegű) tanninok is találhatóak, ezek a flobafének. A flavonoidok egy része meghatározóan hat a fafaj színére. A színes fák extraktanyagában mindig találunk flavonoidokat és származékaikat. A polifenolok színe és színváltozásra való hajlama a „B” gyűrű vicinális hidroxilcsoportjainak számától és oxidációs fokától függ. Fény és oxigén hatására a színtelen (leuko) flavonoid származékok is színessé válhatnak.

A tanninok reakciói

A kondenzált tanninoknak a flavan-3-olok normális reakciói mellett egyedi reakcióik is vannak. A tannin extraktumok ragasztóként való alkalmazásához elengedhetetlen a tannin reakciók ismerete. Fontosabb reakcióik:

- Flavonoidok elektrofil szubsztitúciója,
- Az „A” és „B” gyűrű reakciói aldehidekkel, melyek a ragasztás szempontjából is a legfontosabb reakciók.

Mivel a tanninok fenolos jellegűek, úgy reagálnak a formaldehiddel (bázisos vagy savas katalizátorok alkalmazása mellett) mint a fenolok. Az „A” gyűrű nukleofil központjai sokkal reakcióképesebbek, mint a „B” gyűrű központjai. Ez a vicinális hidroxil-csoportoknak köszönhető. A formaldehiddel a tanninok polikondenzáció során reagálnak metilénhidakon keresztül.

A kondenzáció lejátszódását a kétértékű fémionok felgyorsítják, például: Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), Mg(II), Cu(II), Co(II). Olyan flavonoid molekuláknál, ahol a „B” gyűrű formaldehiddel 10-nél alacsonyabb pH-nál még nem reagál, cink-acetát hozzáadásával már 4,5 és 5,5-es pH között reakcióképes. Kísérletek során kiderült, hogy a fémionok reakciógyorsító hatása nagyon alacsony és nagyon magas pH-nál csak kis mértékben érvényesül, azonban azoknál a pH értékeknél, ahol eredetileg a legkisebb reaktivitást tapasztaltuk, a fémionok jelenléte jelentős reakciógyorsulást eredményez.

Hidrolízis/savas és lúgos autokondenzáció. Tömény ásványi savak jelenlétében történő hevítés hatására a tanninokban két egymással versengő reakció játszódik le. Az egyik egy degradációs reakció, mely antocianidinek és katechin létrejöttéhez vezet. A másik a heterociklusos gyűrűk hidrolízisének eredményeképpen történő kondenzációs reakció. Alkohol jelenléte (például 80 és 100% közti töménységű etilalkohol) a hidrolízisnek kedvez, míg víz jelenlétében flobafének és oldhatatlan kondenzátumok keletkeznek. Erősen lúgos körülmények között részleges autokondenzáció játszódik le és magas pH-nál jelentősen megnő a viszkozitás.

Szulfonálás. Az egyik legrégebbi és talán leghasznosabb reakciója a flavonoid kémiának és különösen hasznos a tannin bázisú ragasztók előállításakor. Hatására alacsonyabb viszkozitású és jobban oldható tanninok keletkeznek, a víztaszító étercsoportok ugyanis eliminálódnak, szulfon és hidroxil csoportok keletkeznek, melyek hidrofílek. Az étergyűrű felbomlásával a sztereokémiai akadályok is megszűnnek a hidrogénhidak képződésének útjából, és így lehetőségessé válik a savas hidrolízis. A szulfonált tanninokban a flavonoid „A” gyűrűje reakcióképesebb a formaldehiddel szemben, hiszen felszakadt az étergyűrű és a tannin molekula mobilitása is magasabb. Ezáltal erősebb tannin-formaldehid hálózatok jönnek létre.

A tanninmeghatározási módszerek

A tanninmeghatározási módszereket két fő csoportba lehet osztani. Az első csoportba tartoznak az extraktum tannintartalmának meghatározását szolgáló módszerek ami formalde-

hiddel reagálni képes fenolok mennyiségére is utal. Hátránya ezeknek a módszereknek, hogy nem adnak információt a monoflavonoidokról és más fenolokról, melyek a formaldehiddel reagálnak és hozzájárulnak a ragasztóanyag létrehozásához. Ide sorolható eljárások a következők:

Bőr-poros („Hide-powder”) módszer. A legrégebbi tannin meghatározási módszer, a bőrcserzési folyamaton alapszik. A bőrcserzés során abszorbeált tannin mennyiségét egy standarddal vetik össze.

Spektrofotometriás módszerek. Mono- és poliflavonoidok, mint például a kondenzált tanninok, amelyek katechint és pirogallolt tartalmaznak, narancssárga komplexet alkotnak a molibdén ionjaival vízes oldatban. A látható és ultraviola hullámok abszorpciójának mennyiségéből lehet az extraktum tannin-tartalmára következtetni.

Ultraibolya és infravörös spektrometriás meghatározás. A fenolok a rájuk jellemző hullámhosszú fényt nyelik el, és az elnyelt fény mennyiségéből lehet az anyag koncentrációjára következtetni.

A tannin meghatározási módszerek másik csoportja, amikor az összes formaldehiddel reagálni képes fenolt határozzák meg. A ragasztóanyagok előállításához fejlesztették ki őket. A flavonoidok formaldehiddel alkotott vegyületeinek meghatározásán alapszanak. Fő hibájuk, hogy csak a fenolok abszolút mennyiségét lehet meghatározni velük. Ilyen a módosított Stiasny módszer, ami a HCl jelenlétében keletkezett tannin-formaldehid vegyületek gravimetriás meghatározásán alapszik.

Tannin bázisú ragasztók

A '70-es évek eleje óta használják sikeresen az iparban a kondenzált tannin-formaldehid ragasztókat. A gyártás során sok megoldásra váró probléma merült fel.

A különböző növényi eredetű tannin extraktumok összetétele erősen változó. Az akác kérgében a tannin extraktumok kb. 70-80% aktív flavonoid tartalommal rendelkeznek, míg a fenyők esetében ez csak 50-60%. A fatermékek ragasztásakor olyan magas az elvárás a ragasztókkal szemben, hogy a módosítatlan tannin ragasztók alkalmatlanok.

Mivel a tannin extraktumok tisztítására tett kísérletek nem bizonyultak sikeresnek, a legpraktikusabb módszernek a módosítás tűnik az aktivitás növelésére. A módosítás általában rezorcinnal való kondenzációt jelent. Ez a módosítás a ragasztó gyártása során, használat előtt vagy használat közben is elvégezhető.

A formaldehiddel a tanninok kondenzáció közben reagálnak metilén kötések keresztlán, melyben a flavonoid molekulák „A” gyűrűje vesz főként részt. Azonban a tannin molekulák méretüknél és alakjuknál fogva nehezen mobilizálhatóak alacsony kondenzációs foknál és ezért sokszor nem kerülnek elég közel a formaldehid molekulákhoz, hogy létrejöhesse a metilén kötések. Így nem jön létre megfelelő térhálós szerkezet és erős ragasztó. Olyan anyagokra van szükség, amelyek áthidalják ezt a távolságot. Erre a problémára is jó megoldást ad a rezorcinnal való kondenzáció.

Mivel a tannin molekulák általában nagyok, és a molekulánövekedés a kapcsolat kiépülésének függvényében magas, a tannin bázisú ragasztók fazékideje elég rövid. Ezt az időt csak úgy lehet növelni, ha csökkentjük a viszkozitást hígítással, és ha visszatartjuk a reakciót. Ez utóbbit többféleképpen el tudjuk érni, például alkoholt adunk a ragasztókeverékhez, az alkohol reagál a formaldehiddel és így lassítja a tannin-formaldehid reakciót. A tannin-formaldehid reakciót csökkentő anyagok közé tartoznak még a hexaminok (például a hexametilén-tetramin), valamint a nátrium-szulfid.

A viszkozitás nagyban függ a koncentrációtól. 50%-os koncentráció felett a viszkozitás gyorsan növekszik. A szintetikus gyantákhoz képest a tannin extraktumok sokkal viszkózusabbak a normál ragasztó koncentrációknál. Ez többek között a tannin magas molekulásújának és az intra- és intermolekuláris hidrogén-híd kötéseknek köszönhető. A viszkozitás számos módszerrel csökkenthető, például savas és lúgos hidrolízissel vagy a hidrogén kötést felbontó anyagok alkalmazásával (például: fenol, fenilacetát, naftalin).

További probléma, hogy a tannin ragasztók hajlamosak a szintetikus gyantáknál gyorsabban besűrűsödni, miután a fa felületén

alkalmaztuk őket. Ennek az oka, hogy a víz nagyobb affinitást mutat a fa irányába, mint az ilyen típusú ragasztókkal szemben. A legjobb megoldás erre a problémára, ha kis mennyiségben karboximetil cellulózt alkalmazunk. Ez az anyag visszatartja a vizet és az alacsony viszkozitású ragasztó oldószert a fától.

Ahhoz, hogy ipari szempontból kiaknázhatóak legyenek a tannin ragasztók, a kémiai és fizikai reprodukálhatóság különböző követelményeinek is meg kell felelniük. Ilyenek például az erdősítés követelményei, az adott tannin extraktumok állandó utánpótlásának biztosítására, hogy a komponensek ne variálódjanak túlságosan, az extrakciós eljárások standardizálása és a szabványosított koncentráció.

Összefoglaló értékelés

Összefoglalásképpen meg kell jegyeznünk, hogy a tannin bázisú ragasztók számos előnnyel rendelkeznek, mivel megfelelnek a kémiai és fizikai reprodukálhatóság követelményeinek, alacsony árat, magas vízállóságot és jó ragasztószilárdságot biztosítanak, miközben kevesebb formaldehid kell az előállításukhoz, mint a fenol-formaldehid gyantákhoz. Azonban előállításuk és használatuk a termelés különböző problémáit vetik fel, mint például a megfelelő erdősítés, anyagbegyűjtés. Mivel használatukkor hosszú a kötésidő, további kutatásokra van szükség. Magyarországon, úgy tűnik, módosító anyagként lehetnek előnyösek. Például karbamid gyantákban használva csökkentheti az árat és a szabad formaldehid tartalmat, emelve a vízállóságot és ragasztószilárdságot és rezorcinnal gyantákhoz is hasonló tulajdonságokat lehet elérni velük.

Irodalomjegyzék

1. Németh, K. 1997. *Faanyagkémia*. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest
2. Pizzi, A. 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker, New York
3. Pizzi, A. 1983. *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, New York
4. Kovács, I. 1979. *Faanyagismeret*. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
5. Stiasny, E., Orth, F. 1924. *Collegium* 24:50