

## SENTETİK FENOLİK TUTKALLARA ALTERNATİF OLARAK TANENLİ YAPIŞTIRICILAR

Semra ÇOLAK

KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 61080 TRABZON

Geliş Tarihi: 15.08.2003

**Özet:** Tanenli tutkallarının yonga levha, lif levha ve kontrplak gibi odun kökenli levha üretiminde kullanılması son yıllarda endüstriyel olarak artan bir ilgi görmektedir. Tanen ekstraktlarının odun tutkalları olarak kullanımına yönelik araştırmalar 1950’de başlamış olup, kullanımında karşılaşılan problemler nedeniyle gelişim süreci oldukça yavaş olmuştur. Ancak 1970’li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra petrol türevi fenolik reçineler yerine tanenlerin kullanılabilmesi fikri pek çok çalışmanın temelini oluşturmuştur. Geçmişte tanen formaldehit tutkalları ile ilgili yapılan araştırmalarda ekonomik beklentiler önem taşırken, günümüzde odunun yapıştırılmasında hem ekonomik hem de ekolojik faktörler dikkate alınmak zorundadır.

**Anahtar Kelimeler:** Tanen esaslı tutkallar, fenolik reçine, yonga levha, kontrplak

### TANNIN ADHESIVES AS AN ALTERNATIVE TO THE SYNTHETIC PHENOLIC ADHESIVES

**Abstract:** Recently, increasing attention has been paid industrially to the use of tannin formaldehyde adhesives in production of wood based panel products such as particleboard, fiber board and plywood. The researches on the use of tannin extracts as a wood adhesive started in 1950, however, they proceeded very slowly since the problems associated with the application of them. The idea which tannin extract can be used replace the oil-based phenolic adhesive was the base of several studies after the oil crisis of the 1970s. In the past, the economical aspects were important in the researches on the tannin-based adhesives. Nowadays, however, both economical and ecological factors should have taken into consideration in wood bonding.

**Key Words:** Tannin-based adhesive, phenolic resins, particle board, plywood

## 1. GİRİŞ

Odunun yapıştırılmasında petrol türevi fenolik reçineler yerine, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen fenolik tip tutkalların kullanımına yönelik uzun yıllardan beri çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Özellikle 1970’li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra, fenol formaldehit tutkalı içersindeki fenolün tamamen veya kısmen yerine kullanılmak üzere yenilenebilir kaynaklardan tutkal geliştirilmesine yönelik çabalar büyük bir hız kazanmıştır. Bu araştırmaların temel nedeni petrol rezervlerindeki kaçınılmaz tükeniş ve dünya genelinde fenolik tutkalların büyük bir pazara sahip olmasıdır.

Literatürde fenol formaldehit tutkalında fenolün yerine odundan elde edilen karbonhidratların kısmen kullanıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur. Kağıt ve kağıt hamuru üretim artışı ve odunun asit hidrolizinden elde edilen lignin de kısmen fenol yerine kullanılmaktadır. Ancak uygun hammaddeler arasında, reçine üretiminde fenol yerine en iyi kullanılabilir madde tanenlerdir (1,2). Akasya (*Acacia mearnsii*) ve quabreko (*Schinipisiss spp.*) kabuklarından elde edilen tanenler en yaygın ve ticari olarak kullanılan tanenlerdir. Bununla birlikte çeşitli çam kabuklarından (*Pinus radiata*, *P. patula*, *P. elliotti*, *P. taeda*, *P. pinaster*, *P. halepensis* vs.), tsuga (*Tsuga heterophylla*), duglas (*Pseudotsuga menziessi*) ve ladin türleri kabuklarında mevcut büyük bir potansiyel söz konusudur (2).

Akasya kabuğu taneni esaslı tutkallar üzerine araştırmalar 1950’li yıllara dayanmaktadır. Daha sonraki yıllarda Plomley tarafından yapılan çalışmalar akasya kabuğu taneninin yonga levha ve kontrplak üretimi için uygun hammaddeler olduğunu kanıtlamıştır. Buna rağmen uygulanmalarında karşılaşılan ve henüz çoğunluğu çözülmemiş problemler nedeniyle tanen formaldehit reçinelerinin levha endüstrisinde bağlayıcı olarak kullanılmaları oldukça yavaş gelişim göstermiştir. Bu problemler; reçinenin yüksek viskoziteye sahip oluşu, yüksek reaktivitesinin sonucu olarak jelleşme süresinin kısa olması ve taslakların

preslenmesinden önce tutkalın sertleşmeye meyilli olmasıdır. Geçmişte tanen formaldehit tutkalları ile ilgili yapılan araştırmaların temelini ekonomik beklentiler oluştururken, günümüzde odunun yapıştırılmasında hem ekonomik hem de ekolojik faktörler dikkate alınmak zorundadır (3).

Türkiye için önemli bir tanen potansiyeli olarak, kızılçam kabuğundan yapıştırıcı üretimi ile ilgili patent (TP 26439)1980 yılında C. Ayla tarafından alınmıştır (4). Kızılçam kabuğu ekstraktlarından üretilen tanen formaldehit tutkalının yapıştırıcı olarak kullanılması çalışmalarından uygun sonuçlar alınmıştır (5,6).

## 2. TANEN FORMALDEHİT TUTKALLARI

Tanen-formaldehit tutkalları doğal orijinli polimerik flavanoidlerin veya kondense tanenlerin formaldehit ile polikondenzasyonu yolu ile sertleştirilmesi suretiyle elde edilirler (7). Fenolik bir yapıya sahip olmaları nedeniyle tanenler için fenol formaldehit reçinelerine uygulanan standart hazırlama ve kullanım teknolojisinin uygulanabileceği düşünülebilir (1,7). Tanen poliflavonoid molekülü esasen 5 ila 11 monoflavonoid ünitesinden oluşur. Mono flavonoid ünitelerinde 2 fenolik halka (A ve B) heterocyclic bir halka ile bağlıdır (1). Tanenler resorsinolik veya floroglusinolik A halkası nedeniyle benzer koşullar altında fenolün formaldehit ile reaksiyonundan 10 ila 50 kez daha hızlı reaksiyona girer. Bunlar çok kısa süre içerisinde diğer tanen fenolik yapıları ile kondanse olacaklarından, bu durum metilol reaktif grupları taşıyan tanen reçinelerinin, tanen-resollerinin oluşumunu engeller. Bu nedenle sentetik fenol formaldehit reçinesinin teknolojisine dayalı resol reçineleri, tanenler ile uygun alternatifler değildir. Kısaca tanen resollerini stabil olmayıp, depolanma süreleri endüstriyel anlamda önemli olmayacak kadar kısadır (7).

Tanenlerin ısıtıldıklarında, pek çok fenolik bileşiğin aksine, yumuşamak yerine degrade olma özellikleri odun tutkalları üretiminde diğer bir dezavantajdır. Bu durum formaldehit ile kondenzasyonu sırasında, özellikle yüksek sıcaklıklarda, suyun buharlaşması sonucu tanen moleküllerinin stabil hale gelmesine neden olur. Dolayısıyla gerekli olan tutkal özelliklerini sağlayabilecek kadar kondenzasyonun ilerlemesini engeller (1). Bu nedenle sadece A halkasının reaktivitesinin ve viskozitesinin yüksek oluşu değil sıcaklıkla degrade olma özelliği de zayıf tutkal bağlarının sorumlusu olarak gösterilmektedir. Öte yandan oldukça dallanmış polisakkaritler olan sakız gibi tanen olmayan bileşiklerin ekstrakt içerisindeki varlığı tanen kökenli tutkalların özellikle rutubete karşı dayanıklılık gibi özelliklerini etkilemektedir. Yüksek molekülü sakızların alkali veya asit hidrolizleri ve hidrojen bağlarını koparmak üzere basit aromatik moleküllerin kullanımı tanen çözeltisinin viskozitesini azaltır (2).

Gelişmiş tutkal performansı için aşağıdaki öneriler yapılmaktadır (1):

1. Tanen flavonoidler arası bağların kopması: Bu daha küçük ve daha kolay hareket eden tanen flavonoid bileşiği eldesini sağlar. Böylelikle kondenzasyon miktarı artar.
2. Tanen flavonoid bileşiğinin A ve B halkasını birleştiren halkanın açılması: Daha esnek bileşiklerin oluşumuna, tanen molekülünün sertliğinin azalmasına ve oluşacak tutkalın gevrekliğinin azalmasına yol açar.
3. Hidrokolloid sakızlar hidrofildir ve orta düzeydeki konsantrasyonlarda bile oldukça viskozdur. Tanen ekstraktı içerisinde bu sakızların bulunması çözelti viskozitesinin artmasına ve tanen esaslı tutkalın rutubet direncinin azalmasına neden olur. Diğer yandan düşük molekül ağırlıklı şekerlerin çözelti viskozitesi üzerinde fazla bir etkileri yoktur. Bu nedenle bu sakızların parçalanması tanen esaslı tutkalların rutubet direncini arttıracaktır. Ayrıca azalan viskoziteden dolayı tutkalın odun içersine penetrasyonu artacaktır.

Tanen formaldehit tutkallarının depolanma ve kullanım süreleri oldukça belirsizdir. Bu nedenle tanenlerle hazırlanan tutkal karışımına oduna uygulanmadan önce genellikle

paraformaldehit, yada hexamin veya üre-HCHO konsantreleri katılmaktadır (7). Genellikle bu tutkala viskozite kontrolü, kullanım süresini uzatmak ve reçine hazırlanmasında jelleşmeyi engellemek için metanol ilave edilmektedir (2).

Tanen ekstraktı çoğunlukla polimerleri oluşturan bir dizi polimerik oligomerden oluşmaktadır. Dolayısıyla fenol ile formaldehitin reaksiyonundaki gibi ön polimer oluşmasına gerek yoktur. Bu durum sadece sertleşme için çok az miktarda formaldehitin gereksinimine yol açar. Hızlı reaktivite ise jelleşme süresinin hızlı olmasına ve fenol formaldehit tutkallarına nazaran pres süresinin daha kısa olmasına ve açık hava koşullarına karşı mükemmel dayanım sağlamaktadır (7). Çeşitli ağaç kabuğu ekstraktlarının yonga levha üretiminde bağlayıcı olarak değerlendirilmesi imkanlarının araştırıldığı bir dizi çalışmada, kabuk ekstraktları ile üretilen yonga levhaların normalde pahalı fenolik reçinelerle üretilmesi gereken, açık hava koşullarına dayanıklı yonga levhaların yerine kullanılabilecekleri belirtilmektedir. Gökmar (*Abies concolor*), çam (*Pinus ponderosa*) ve tsuga (*Tsuga heterophylla*) kabuklarından elde edilen ekstraktları odun yongalarına püskürttükten sonra çok az miktarda paraformaldehit ilave ederek gerçekleştirdikleri çalışmalarda, sıcak presleme sırasında ayrılan formaldehitin ekstrakt içerisinde mevcut polifenolik bileşiklerle reaksiyona girdiğini ve suya dayanıklı bir bağlayıcı oluşturduğunu ifade etmektedirler (8,9,10).

Termosetting odun tutkalları olarak kullanılabilmesi için farklı poliflavonoid tanenleri arasında temel bazı farklılıklar mevcuttur (7).

## 2.1. Endüstriyel Tanen Ekstraksiyonu

Laboratuvar koşullarında pek çok ekstraksiyon metodu uygulanmasına karşın endüstriyel koşullarda tanen ekstraksiyonu genellikle basit bir prosedürdür. Endüstriyel tanen ekstraktı genellikle poli- ve monoflavonoidler ile çoğunlukla basit şekerler ve polimerik karbonhidratlardan oluşan dikkate değer miktarda fenolik olmayan materyallerin bir karışımıdır. Bununla birlikte sadece farklı tanenlerin oldukça farklı prosedürlerle ekstrakte edildiği değil aynı zamanda odun tutkalı uygulamaları için en azından uygun bir ekstrakt elde edebilmek için bazı önemli koşulların da hatırdan bulunması gerekir (7).

Örneğin; mimoza taneni ekstraksiyonu için sadece su kullanılıyorken quabreko taneni için %5-10, çam taneni içinse %2-3 kadar sodyumsülfite veya metabisülfite içeren su kullanılmaktadır. Yine kullanılan suyun başlangıç sıcaklığı da türlere göre değişim göstermektedir: Mimoza taneni için 94-100 °C sıcaklık uygulanırken, quabreko, karya ve çam tanenleri için su sıcaklığının 70 °C aşmaması gerekmektedir. Yüksek sıcaklık uygulaması fenolik materyalin verimini arttırmadığı gibi fenolik olmayan maddelerin miktarını arttırmaktadır. Bu nedenle kontrolsüz sıcaklık artışı odun tutkalı için uygun materyal miktarını arttırmak için tavsiye edilmez. Ayrıca elde edilecek tanen ekstraktı miktarı da yine türlere göre değişmekte ve oldukça sabit bulunmaktadır. Örneğin mimoza ekstraksiyon ürünü ekstrakte edilen kabuk miktarının %30-33'ü kadarken bu oran quabreko için %26-29, karya için %42-43 tür. Çam tanenlerinde ürün miktarı bir miktar daha düşük olup maksimum %13-15 kadardır (7).

## 3. KONTRPLAK VE YONGA LEVHA ÜRETİMİ İÇİN TANENLİ TUTKAL REÇETELERİ

Kontrplak üretiminde tanen formaldehitin değerlendirilmesi ile ilgili yapılan laboratuvar çalışmalarında tanenin üretim kaynağına göre farklı tutkal hazırlama reçeteleri bildirilmektedir. Narayanamurti ve Das (11) çalışmalarında aşağıdaki reçeteyle yapıştırılmış kontrplakların yeterli dirence sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

	Birim Ağırlık	
	A	B
Mimoza-kabuk ekstraktı (% 41 lik)	100	100
NaOH	1	1
Fenol	1	1
Paraformaldehit	15	10
Formaldehit	-	2,5
Odun unu	15	15

Bu karışımla 4.8 mm kalınlıkta kontrplakların üretiminde; bekleme süresi 30 – 60 dakika, presleme süresi 15 dakika, pres sıcaklığı 140....145 °C, pres basıncı 15,7 N/mm<sup>2</sup> ve tutkal sürme oranı 97 g/m<sup>2</sup> olacak şekilde ayarlanmıştır. Dix ve Marutzky (12), Plomley'i kaynak göstererek Avustralya da tanen formaldehit ile kontrplakların endüstriyel şartlarda üretiminin 1960 da başladığını bildirmektedirler. Bu ticari kontrplakların üretimi için aşağıda belirtilen karışım kullanılmaktadır (13).

	Birim Ağırlık	
	Mimoza-kabuk ekstraktı	90
Su	113	
NaOH	0,9	
Fenol/resorsin/ Formaldehit	10	
Paraformaldehit	4...5	
Ceviz kabuğu unu	10	
Odun unu	10	

Güney Afrika da ise endüstriyel üretimde mimoza kabuk ekstrakt yapıştırıcıları ile iç ve dış ortam kontrplakları için aşağıdaki iki ayrı reçetenin kullanıldığı rapor edilmektedir (14).

	Birim Ağırlık	
	İç ortam	Dış ortam
Mimoza-kabuk ekstraktı	100	100
Su	100	80..90
NaOH	1,15	1,5
Fenol/Resorsin/ formaldehit	-	24
Paraformaldehit	10	12
Hindistan cevizi kabuk unu (200 mesh)	10...15	15
Mantar Öldürücü mad.	-	0,2

Quabreko odunundan üretilen ve Colatan ticari ismiyle satılan ekstrakt yapıştırıcı olarak kontrplak, yonga ve lif levhalarda kullanılmaktadır. Aşağıdaki formülasyonların yapışma direnci açısından yeterli sonucu verdiği bildirilmektedir (15). Suya dayanıklı

kontrplak üretimi için Colatan (Quabreko taneni) hazırlanan yapıştırıcı karışımının kullanılmasında; pres sıcaklığı 120 °C, tutkal miktarı 190 g/m<sup>2</sup>, açık bekleme süresi 20 dakika ve pres basıncı 8 bar seçilmesi durumunda, yeterli yapışma direnci sağlanmaktadır (15). Bununla ilgili reçete aşağıda verilmiştir.

	Tutkal Karışımı	
	(%)	(Kg)
Colatan GT100	35,85	50
Su	44,40	62
Un	10,75	15
Jelleşmeyi Geciktirici	0,75	1
Katalizör	8,25	11,5
Toplam	100,00	139,5

Yonga levha üretimi için Tanen formaldehit reçinesi geliştirilmesi İngiltere de 1954 yılında gerçekleşti (16) ve bunun için mimoza ve Quebrocho ekstraktları ile üre ve paraformaldehit karışımı kullanıldı. Bundan birkaç yıl sonra (1958) da Güney Afrika ve Hindistan da ilk çalışmalar yapıldı. Yeni Zelanda da 1960 laboratuvar çalışmaları başladı ve Avustralya da ise 1963 yılında yonga levha üretiminde mimoza-tanen formaldehit reçinesi kullanımı ile ilgili çalışmalar sonucunda yonga levhaların endüstriyel olarak üretimine 1969 yılında başlandı (12). Bu üç tabakalı yonga levhaların üretiminde ise aşağıda belirtilen karışım kullanılmıştır.

	Birim Ağırlık
Mimoza-kabuk ekstraktı	100
Su	113
NaOH	0,9
Fenol/resorsin/ (50:50)	5
Paraformaldehit	10

Tutkal miktarı; dış tabaka için bu karışımdan % 14, orta tabaka için % 10, Pres sıcaklığı 160 °C, pres basıncı 1,4 N/mm<sup>2</sup> ve pres süresi ise 7 dakika olarak tespit edilmiştir.

Yonga levha üretimi için bir firma ise aşağıdaki reçeteyi tavsiye etmektedir. Bu karışım için; pres sıcaklığı 160°C ve basıncı 2,6 N/mm<sup>2</sup>, pres süresi 4,5 dakika olarak seçilmesi durumunda 16 mm kalınlıktaki levhalarda standartlarda belirtilen (DIN 68763) değerleri karşılamıştır (15).

	Orta Tabaka (%)	Dış Tabaka (%)
Colatan GT 100/GT5 (%50)	75,94	78,7
Katalizör	13,28	10,60
Su	9,34	9,67
NaOH	0,90	0,47
Sertleştirici	0,54	0,56
Toplam	100,00	100,00

Tanen ekstraktlarına %5 paraformaldehit ve %5 üre ilavesi ile yüksek pH kombinasyonlarında, sertleşme için daha az formaldehit yüzdesine gereksinim, güçlü bir

çalışma ağı, daha kısa presleme süresi ve sıcak preslemede daha yüksek rutubet toleransı sağlandığı belirtilmektedir. Az miktardaki üre ilavesi sertleşme sırasında çalışma ağına polimerize olduğu gibi levhanın preslenmesi sırasında formaldehiti bağlayıcı olarak da önemli bir etki sağlar. Bu nedenle presleme sonrasında üretilen yonga levhalar neredeyse serbest formaldehit içermez. Böylelikle hem tanenin reaktivitesi artırılmış olur hem de ürenin bağlayıcı etkisi ile serbest formaldehit ve formaldehit emisyonu önemli ölçüde azaltılmış olur.

#### 4. ÇEŞİTLİ POLİMERLER İLE DESTEKLENMİŞ TANENLİ YAPIŞTIRICILAR

Akasya kabuğu tanen tutkalı Brezilya ve Çin’de sert odunların yapıştırılmasında diğer polimer sistemleri ile desteklenmeden kullanılmalarına rağmen, pek çok tanen esaslı formülasyonun dış maksatlı kullanım yerleri için bu tür maddelerle desteklenmesi zorunludur. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan maddeler; ticari üre formaldehit, fenol formaldehit, fenol formaldehit ön polimerleri, fenol-resorsinol-formaldehit veya resorsino formaldehit ve diizosiyanatlardır (7).

**Formaldehit esaslı reçinelerle takviye:** Termosetting uygulamalar için kullanılan eski tanen tutkalı, tanen içersine az bir miktarda sentetik reçine ilavesi ile elde edilmekte idi. Bu yaklaşım; tutkal üretim teknolojisinin en azından sentetik reçinelerle benzer olması dolayısıyla başlangıçta oldukça tercih edilmiştir. Ancak bu şekilde üretilen tutkalın daha maliyetli olması ve arzu edilmeyen teknik dezavantajları nedeniyle günümüzde sentetik fenol formaldehit resollerini veya fenol resorsinol formaldehit reçinesi ile takviye edilmiş termosetting tanen tutkallarının kullanımından tamamen vazgeçilmiştir. Çok daha başarılı ve hala endüstriyel olarak geniş bir kullanım alanına sahip tanen tutkalları, aminoplastik reçinelerle, özellikle üre formaldehit reçinesi ile takviye edilerek elde edilmektedir. Bu formülasyonlar yaygın olarak açık hava koşullarına dayanıklı kontrplak üretimi, oluklu mukavva için nişasta tutkallarının su almayı önleyici maddesi olarak ve tanen esaslı asidik sertleşen köpüklerde kullanılmaktadır (7).

**Diizosiyanatlarla takviye:** Tanen tutkallarının diizosiyanatlarla kullanımı çam taneninin yonga levha üretiminde değerlendirilmesi sırasında karşılaşılan güçlükler sonucunda bulunmuş ve 1990’dan beri başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Sadece çam tanenleri değil aynı zamanda diğer tüm tanen ekstraktları ile de kullanılabilir (17,18).

#### KAYNAKLAR

1. Sowunmi, S., Ebewele, O., Conner, A.H., River, B.H., Fortified Mangrove Tannin-Based Plywood Adhesive, J. App. Polymer Science, 62 (1996) 577-584.
2. Santana, M.A.E., Baumann, M.G.D., Conner, A.H., Resol Resins Prepared with Tannin Liquefied in Phenol, Holzforschung, 49 (1995) 146-152.
3. Roffael, E., Dix, B., Okum, J., Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF), Holz als Roh-und Werkstoff, 58 (2000) 301-305.
4. Ayla, C., Kızılcam (P. brutia) kabuğundan tutkal üretim metodu. Türk Patenti Nr: 28, 1980
5. Ayla, C., Weissmann, G., Neue Entwicklungen in der Verwendung von Tanninformaldehydharzen bei der Herstellung von Holzspanplatten, Adhäsion, 11 (1982) 26-31.

6. Ayla, C., Weissmann, G., Verleimungsversuche mit Tanninformaldehyd-harzen aus Rindenextrakten von *Pinus brutia* Ten., Holz als Roh- und Werkstoff 40 (1982) 13-18.
7. Pizzi, A., Advanced Wood Adhesives Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1994.
8. Anderson, A.B., Wong, A., Wu, K.T., Utilization of White Fir Bark and Its Extract, Forest Products Journal, 24 (1974) 40-45.
9. Anderson, A.B., Wu, K.T., Wong, A., Utilization of Ponderosa Pine Bark and Its Extract in Particleboard, Forest Products Journal, 24 (1974) 48-53.
10. Anderson, A.B., Wong, A., Wu, K.T., Utilization of Western Hemlock Bark Extracts As Bonding Agents for Particleboard, Forest Products Journal, 25, 3 (1975) 45-48.
11. Narayamurti, D., Das, N.R., Tannin-Formaldehyd-Kleber. Kunststoffe, 48 (1958) 459-462.
12. Dix, B., Marytzky, R., Taninformaldehydeharze als Bindemittel für Holzwerkstoffe, Fraunhofer-Institut für Holzforschung-WKI Institut, Bericht Nr. 18, 1987.
13. Plomley, K.F., The Formulation and industrial application of naturally occurring polyphenol (tannin) adhesives in the wood based industry. Workshop on Adhesives used in the Wood Processing Industries, 1977-Vienna.
14. Saayman, H.M., Oatley, J.A., Wood adhesives from wattle bark extract, Forest Products Journal, 26, 12 (1976) 27-33.
15. Long, R., Quebrochholz als Quelle für natürliche Bindemittel, Adhäsion, 5 (1991) 37-39.
16. Knowles, E., White, T., Tannin Extracts as Raw Materials For the Adhesives and Resin Industries, Adhesives and Resin 10 (1954) 226-228.
17. Pizzi, A., Exterior Wood Adhesive by MDI Cross-linking of Polyflavonoid Tannin B-rings, J. App. Polymer Science, 25 (1980) 2123-2127
18. Pizzi, A., Pine Tannin Adhesives for Particleboard, Holz als Roh-und Werkstoff, 40 (1982) 293-301