مجله علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال نوزدهم،
شماره ۱، صفحه ۵۸-۵۳، ۱۳۸۵
ISSN : 1016-3255

اثر سولفون‌دار شدن بر واکنش‌پذیری مواد استخراجی از پوست درخت

Sulfonation Effect on Reactivity of Tree Bark Extractive Materials

جواد ترکمن*
گیلان، دانشگاه گیلان، دانشکده منابع طبیعی، صندوق پستی ۱۱۴۴

دریافت: ۸۴/۳/۳، پذیرش: ۸۴/۷/۲۰

چکیده

دراین بررسی مواد استخراجی پوست درختان دو گونه توسکای ییلاقی و بلوط بلندمازو با استفاده از دو حلال سدیم‌هیدروکسید ۱ درصد وآب در شرایط سولفون‌دار شده و سولفون‌دار نشده استخراج شدند. استخراج دردمای $95^{\circ}C$ و زمان ۶۰min انجام شد. اثر سولفون‌دار شدن با اندازه‌گیری بازده و مقدار واکنش‌پذیری ترکیبات فنولی واکنش پذیر مواد استخراجی از پوست هر یک از گونه‌ها یاد شده ارزیابی شد. تجزیه و تحلیل نتایج به کمک نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی در آزمایشهای فاکتوریل با سه عامل نوع حلال، گونه و واکنش سولفون‌دار شدن انجام شد. برای مقایسه میانگینها در سطوح ۱و۵ درصد از روش آزمون دانکن استفاده شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که از نظر بازده استخراج، بین نمونه‌های سولفون‌دار شده و نشده اختلاف معنی‌داری در هر دو روش استخراج وجود ندارد. ولی، از نظرمقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی اختلاف معنی‌داری وجود دارد. سولفون‌دار شدن، انحلال‌پذیری مواد استخراجی حاصل از پوست درخت توسکای ییلاقی را ۸ درصد و بلندمازو را ۱۰ درصد افزایش داده است. به طور کلی در استخراج با حلال بازی، مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی بلند مازو ۶۹/۷۴ درصد وتوسکای ییلاقی ۹۱/۲۱ درصد بدست آمده است. ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی هردو گونه قابلیت واکنش را با فرمالدیید و جایگزینی فنول را در رزین فنول - فرمالدیید دارند.

واژه‌های کلیدی

توسکای ییلاقی، بلندمازو، سولفون‌دار شدن، مواد استخراجی، عدد استیاسنی

مقدمه

سالیانه بیش از سه میلیون تن چسب فنول - فرمالدیید درسطح دنیا مصرف می‌شود. با توجه به محدودیت در تأمین ماده اولیه چسب فنول - فرمالدیید وسمی بودن فنول و با وجود تثبیت قیمت رزینهای فنولی از اوایل سال ۱۹۷۰ پژوهشگران بسیاری از کشورها چسبهای بادوام و برپایه منابع تجدید شدنی (غیرنفتی) را به طور جایگزین تمام یا بخشی از فنول در چسبهای فنول - فرمالدیید توسعه داده‌اند. کوششهای زیادی برای جایگزینی بخشی از فنول رزینهای فنول - فرمالدیید با کربوهیدراتهای مشتق شده از چوب، لیگنین پساب صنایع

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: j_torkamn@yahoo.com

Key Words

**Alder, Oak,
sulfonation, extractive materials,
Stiasny number**

خمیر و کاغذ ناشی از آبکافت اسیدی چوب و تانن پوست درختان شده است. در میان این مواد خام طبیعی، تانن‌ها بهترین جانشین فنول در تهیه رزینهای فنولی محسوب می‌شوند [۱]. اما، مشکلترین مسأله درکاربرد مواد استخراجی تانن در فرمولبندی چسب، گرانروی است. تانن‌ها با فرمالدیید واکنش می‌کنند. چسبهای بدست آمده ویژگیهایی دارند که خیلی مطلوب نیستند. گرانروی زیاد و مقاومت کم و ضعیف در برابر آب که این موضوع به دلیل تشکیل اولیه پلهای متیلنی در برابر پلیمرهای سخت و طویل فلاونوییدی است، شبکه تانن فرمالدیید را از تحرک باز می‌دارد [۲].

گرانروی زیاد محلول بازی تانن همچنین بستگی به صمغها و همی‌سلولوزهای خارج شده دارد. در حالی که قندهای ساده به طور آرام گرانروی تانن استخراجی را کاهش می‌دهند. دلیل دیگربرای گرانروی زیاد این مواد، پلی‌فنولهای با وزن ملکولی زیاد است که به ارتباط بین مولکولی بستگی دارد، به عنوان مثال پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک تانن- تانن یا تانن - صمغ و صمغ - صمغ. در حقیقت، محلول بازی تانن استخراج شده محلول حقیقی نیست، بیشتر تعلیق کلوییدی است که دسترسی آب به تمام بخشهای مولکول خیلی کند است. سولفیت‌دار کردن تانن‌ها یکی از قدیمی‌ترین و مفیدترین واکنشها در شیمی فلاونوییدی بوده، به ویژه در تهیه چسبهای تانن مفید است. براثر سولفیت‌دار کردن، فراورده‌های تانن با گرانروی کمتر و انحلال‌پذیری بیشتر بدست می‌آیند. پیدایش هر دو خصلت ناشی از عوامل زیر است:

- حذف گروه اتری حلقه‌ای که آبگریز است.
- پیدایش گروه سولفونیک و گروه هیدروکسیل که هردو آبدوست هستند.
- کاهش سختی پلیمر، ممانعتهای فضایی و پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی که ناشی از باز شدن حلقه اتری است.
- آبکافت اسیدی صمغهای هیدروکلوییدی و پیوندهای بین فلاونوییدی.

سولفیت‌دار کردن و بی‌سولفیت‌دار کردن با باز شدن حلقه‌های اتری تانن و افزایش تحرک مولکولی تانن، سبب کاهش قابل ملاحظه گرانروی محلول تانن می‌شود (طرح ۱). بخشی از کاهش گرانروی نیز ناشی از آبکافت صمغها در اثر یونهای سولفیت و بی‌سولفیت است [۳].

سولفون‌دار کردن مدتهای زیادی است که برای کاهش گرانروی مواد استخراجی و افزایش انحلال‌پذیری مواد نامحلول بکار می‌رود. همچنین، نتایج مطالعه روی انحلال‌پذیری مواد استخراجی نشان می‌دهد که تقریباً ۲۵-۲۰ درصد مواد استخراجی با آب داغ در pH برابر ۶ نامحلول است [۴]. کیفیت چسبهای تانن با توجه به نوع تانن و گونه درخت متفاوت است و بیشتر بررسیهایی انجام شده مربوط به تانن پوست درختان سوزنی برگ است و روی پوست درختان پهن برگ به ویژه پهن برگان ایران کاری انجام نشده است. بنابراین، هدف از این بررسی، مقایسه مواد استخراجی پوست دو گونه یاد شده از نظر بازده و واکنش‌پذیری با فرمالدیید برای تولید چسب و اثر سولفون‌دار شدن بر واکنش‌پذیری این ترکیبات است.

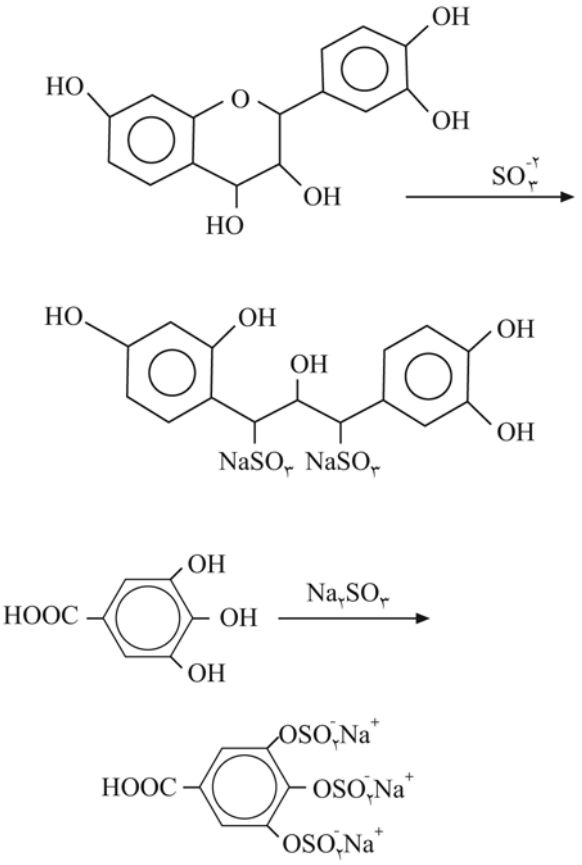
تجربی

مواد

ازآرد پوست درختان توسکای ییلاقی (Alnus Subcordata, Alder) و بلوط بلندمازو (Quercus Castanifalia, Oak) و همچنین مواد شیمیایی سدیم هیدروکسید، سدیم متابی سولفیت، فرمالین و کلریدریک اسید محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد.

دستگاهها

برای تهیه آرد پوست از دستگاه خردکن وآسیاب Pallman مدل PZ۸،



طرح ۱ ساز و کار سولفون‌دار شدن تانن‌ها [۳].

به منظور جداسازی کرکهای پوست از الک آزمایشگاهی Tyler با مش ۴۰، همچنین برای استخراج، سولفون دار کردن و واکنش مواد استخراجی با فرمالدیید از دستگاههای بن ماری و سوکسله ساخت شرکت طب آزمای ایران استفاده شد.

روشها

نمونه‌برداری از پوست درختان گونه‌های توسکای ییلاقی و بلوط بلندمازو واقع در منطقه مجموعه ۹ حوزه آبخیز شفارود انجام شده است. درختانی با گروه قطری cm ۶۰-۳۰ انتخاب و در فاصله یک متری از کنده نمونه‌برداری شد. پوستهای تهیه شده ابتدا در هوای آزاد خشک، سپس بدون جداسازی پوست داخلی و خارجی به وسیله دستگاه خردکن و آسیاب موجود در کارخانه چوب وکاغذ ایران (چوکا) به آرد پوست تبدیل شدند. پس از جداسازی کرکهای پوست به وسیله الک با مش ۴۰، مواد استخراجی پوست هریک از گونه ها در شرایط بازی (سدیم هیدروکسید ۱ درصد) و حلال آب در دو حالت سولفون‌دار شده با سدیم متابی سولفیت و سولفون‌دار نشده در دمای ۹۵°C به مدت ۱h داخل بن ماری استخراج شدند. به این منظور g ۱۰ آرد پوست با mL ۱۰۰ آب مقطر، g ۱ سدیم هیدروکسید و g ۰/۵ سدیم‌متابی سولفیت به مدت h ۱ دردمای ۹۵°C قرار گرفته، پس از استخراج، محلول صاف شد. از محلول صاف شده برای اندازه‌گیری مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر (Stiasny number، عدد استیاسنی) ودرصد کلی مواد محلول (بازده استخراج) استفاده شده است. مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مطابق مراجع اندازه‌گیری شد[۷-۵]. دراین روش mL ۱۰ محلول فرمالین ۳۷ درصد و mL ۵ کلریدریک اسید ۳۸ درصد به mL ۵۰ محلول استخراج با غلظت ۰/۴ درصد اضافه و به مدت min ۳۰ در شرایط رفلاکس قرار گرفت. مواد جامد با کاغذ صافی از محلول جداسازی شدند، پس ازشستشو با آب مقطر در دمای ۱۰۵°C خشک و توزین شدند. واکنش‌پذیری مواد به کمک معادله (۱) محاسبه شد:

$$Sy(\%) = A/B \times ۱۰۰ \qquad (۱)$$

در این معادله Sy عدد استیاسنی (٪) (عدد استیاسنی شاخصی برای اندازه‌گیری مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر موجود در مواد استخراجی پوست درخت است)، A وزن ماده جامد خشک برحسب گرم و B وزن ماده استخراجی خشک برحسب گرم موجود در mL ۵۰ محلول با غلظت ۰/۴ درصداست.

با توجه به اینکه درماده استخراجی سدیم هیدروکسید وجود دارد برای تصحیح و تخمین صحیح ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر از معادله (۲) استفاده شد:

$$Sy(\%) = sy \times ys/y \qquad (۲)$$

در این معادله ys بازده مواداستخراجی دارای سدیم هیدروکسید، y بازده مواد استخراجی بدون سدیم هیدروکسید و Sy عدد استیاسنی تصحیح شده است.

برای درک اثر واکنش سولفون‌دار شدن بر انحلال‌پذیری مواد استخراجی گونه‌های توسکای ییلاقی و بلندمازو، مواد استخراجی بدست آمده را در شرایط سولفون‌دار شده و نشده در آب مقطر حل کرده، به کمک کاغذ صافی مواد محلول از مواد نامحلول جداسازی، خشک و توزین شد.

این پژوهش در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با ۸ نمونه حاصل از ترکیب ۳ فاکتور و سه مرتبه تکرار بررسی شد. برای بررسی اثر مستقل و متقابل عوامل متغیر نتایج با استفاده ازآزمون فاکتوریل ۲×۲×۲ درسطوح ۱و۵ درصد تجزیه وتحلیل شد. برای دسته‌بندی میانگینها ازآزمون چند دامنه دانکن استفاده شده است.

نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری pH حلالهای استفاده شده برای استخراج مواد موجود در پوست درختان توسکای ییلاقی و بلندمازو را نشان می دهد.

با توجه به جدول ۱ سولفون‌دار شدن با سدیم متابی‌سولفیت، روی pH محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد اثری ندارد، ولی pH آب را کاهش می دهد، زیرا مقدار pH محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد برابر ۱۲/۶۸ است، برای کاهش این pH به مقدار زیادی سدیم‌متا بی‌سولفیت

جدول ۱ pH حلالهای استفاده شده برای استخراج مواد موجود در پوست درختان توسکای ییلاقی و بلندمازو.

حلال	واکنش سولفون‌دار شدن*	pH
آب	+	۴/۳۶
	-	۶/۸
سدیم هیدروکسید (۱ درصد)	+	۱۲/۷
	-	۱۲/۶۸

* (+) واکنش انجام شده و (-) واکنش انجام نشده است.

جدول ۲ میانگین بازده استخراج و مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر پوست درختان توسکای ییلاقی و بلندمازو.

حلال	واکنش* سولفون‌دار شدن	مقدار ترکیبات فنولی (٪)		بازده	
		بلندمازو	توسکا	بلندمازو	توسکا
آب	-	۴۶/۲۴	۵۷/۶۴	۸/۶۱	۴/۶۰
	+	۵۷/۸۷	۶۷/۱۷	۹/۲۰	۴/۷۴
سدیم هیدروکسید (۱ درصد)	-	۶۹/۷۴	۹۱/۲۱	۲۳/۶۷	۱۸/۸۳
	+	۴۷/۹۴	۶۴/۶۵	۲۲/۲۹	۱۷/۷۸

* (+) واکنش انجام شده و (-) واکنش انجام نشده است.

نیاز است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری بازده و مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی پوست هریک از گونه‌های توسکای ییلاقی وبلندمازو درجدول ۲ آمده است.

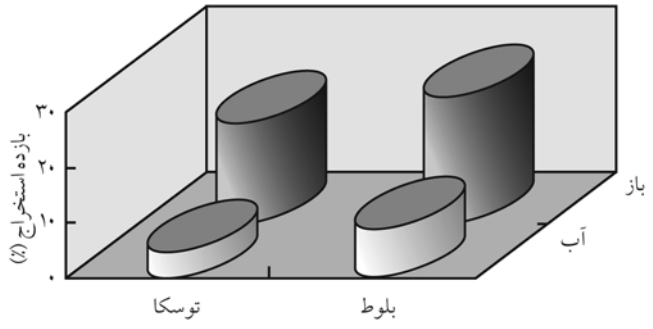
با توجه به جدول ۲ و شکل ۱ که نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل داده‌های آماری را نشان می‌دهد، در سطوح ۱ و ۵ درصد بین گونه‌های توسکای ییلاقی و بلندمازو در حلال آب و باز از نظر بازده استخراج اختلاف معنی‌داری وجود دارد، به طوری که مقدار مواداستخراجی پوست بلندمازو نسبت به مقدار مواداستخراجی توسکای ییلاقی ۳۸/۵ درصد افزایش نشان می‌دهد. بازده استخراج با سدیم هیدروکسید ۱ درصد سه برابر بازده استخراج با آب است. درحالی که بین شرایط سولفون‌دار شده و نشده در سطوح ۱ و۵ درصد از نظر بازده استخراج اختلاف معنی‌داری وجود ندارد و در گروه‌بندی میانگینها به روش دانکن هر دو در یک گروه قرار می‌گیرند.

در پژوهشی با حلالهای آب، سدیم هیدروکسید ۱ و۵ درصد در شرایط سولفون‌دار شدن و بدون آن مواد استخراجی پوست درخت کاج (pinus halepensis) استخراج شد. نتایج نشان می‌دهد که بازده استخراج با محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد زیاد است. اما، واکنش‌پذیری مواد استخراج شده با آب بیشتر است. همچنین، سولفون‌دار شدن بر بازده استخراج اثر معنی داری ندارد [۶].

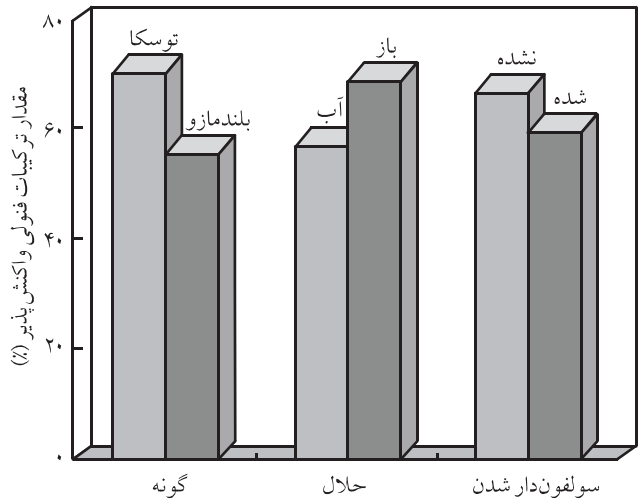
تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که اثر متقابل دو عامل گونه و حلال از نظر بازده استخراج درسطوح ۱و۵ درصد دارای اختلاف معنی‌داری است. بیشترین بازده استخراج(۲۲/۹۸ درصد) مربوط به مواد استخراجی پوست بلندمازو است که با حلال باز استخراج شده است. کمترین مقدار(۴/۶۷ درصد) نیز مربوط به پوست توسکای ییلاقی است که استخراج با حلال آب انجام شده است، زیرا مقدارکمی و کیفی استخراج بستگی به نوع حلال و گونه دارد. حلال بازی تمام ترکیبات فنولی پوست را استخراج می‌کند در حالی که آب مقدار کمی از ترکیبات را خارج می‌سازد (شکل ۲).

مطابق شکل ۳ اثر عوامل گونه، حلال و واکنش سولفون‌دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر درسطوح ۱و۵ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است. مقایسه دو گونه از نظر مقدارترکیبات فنولی واکنش‌پذیر

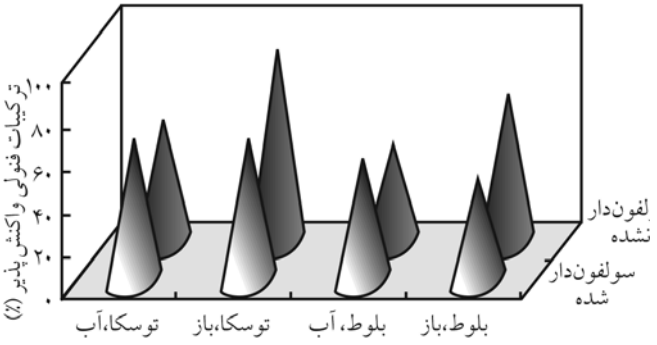
شکل ۱ اثر عوامل گونه، حلال و سولفون‌دارشدن بر بازده استخراج.



شکل ۲ اثر متقابل گونه و حلال بر بازده استخراج.



شکل ۳ اثر عوامل مؤثر گونه، حلال و سولفون‌دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی.



شکل ۴ اثر متقابل عوامل گونه، حلال و سولفون‌دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی.

نشان می‌دهد که مواد استخراجی پوست توسکای ییلاقی نسبت به بلندمازو مقدار ۲۶/۵۰ درصد ترکیبات فنولی بیشتری دارد. در عصاره‌گیری با حلال سدیم هیدروکسید ۱ درصد نسبت به آب در حدود ۲۰ درصد ترکیبات فنولی بیشتری می‌توان خارج کرد. درحالی که

جدول ۳ اثر سولفون‌دار شدن بر انحلال‌پذیری مواد استخراجی پوست توسکای ییلاقی و بلندمازو.

مواد استخراجی / سولفون‌دار شدن	مقدار ترکیبات فنولی (٪)		بازده (٪)	
	نشده	شده	نشده	شده
محلول	۷۵	۸۳	۷۲	۸۲
نامحلول	۲۵	۱۷	۲۸	۱۸

در اثر سولفون‌دار شدن در حدود ۱۱/۴۵ درصد مقدار ترکیبات فنولی کاهش می‌یابد، زیرا سولفون‌دار شدن واکنش‌پذیری را در شرایطی کاهش و انحلال‌پذیری این ترکیبات را افزایش می‌دهد. واکنش‌پذیری ترکیبات فنولی با pH و نوع گونه در ارتباط است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود سدیم متابی‌سولفیت باعث کاهش pH آب شده است. در نتیجه در اثرکاهش pH مطابق جدول ۲ مقدار واکنش‌پذیری و درنتیجه مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر افزایش یافته است. اضافه کردن ۰/۲۵ درصد سدیم متابی‌سولفیت به محلول استخراج شده در واکنش‌پذیری مواد استخراجی پوست Pinus Silvestris و Picea abies بررسی شد، نتایج اثر ناچیزی را نشان داده است، اما درمورد Pinus radiata اثر بیشتری مشاهده شد. به هرحال سولفون‌دار کردن به وسیله مخلوط Na_2SO_3 و $NaHSO_3$ (۱:۱) درغلظت زیاد (۵-۱ درصد) واکنش‌پذیری مواد استخراجی پوست تمام گونه‌های ذکر شده را کاهش می‌دهد [۸].

تجزیه وتحلیل نتایج حاصل از اثر متقابل سه عامل حلال، گونه و سولفون‌دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر مواد استخراجی در سطوح ۱و۵ درصد نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری وجود دارد به طوری که بیشترین مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر به مقدار ۹۱/۲۱ درصد مربوط به استخراج پوست توسکای ییلاقی با حلال بازی است که نسبت به کمترین مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر(۴۶/۲۴ درصد) مربوط به استخراج پوست بلند مازو با حلال آب درحدود ۹۷/۲۵ درصد افزایش نشان می‌دهد (شکل ۴). نتایج حاصل از اثر سولفون‌دار شدن بر انحلال‌پذیری مواد استخراجی پوست توسکای ییلاقی و بلندمازو در جدول ۳ آمده است.

مواد استخراجی به دو بخش محلول و نامحلول تقسیم می‌شود که باتوجه به جدول ۳ سولفون‌دار شدن باعث افزایش انحلال‌پذیری مواد استخراجی پوست توسکای ییلاقی به مقدار ۸ درصد و در بلندمازو به مقدار ۱۰ درصد شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که مواد نامحلول مواد استخراجی پوست توسکای ئیلاقی و بلندمازو ۲۸-۲۵ درصد است که در اثر سولفون‌دار شدن به ۱۸-۱۷ درصد کاهش می‌یابد. مواد استخراجی پوست Pinus radiata با آب داغ و سانتریفوژ به دو بخش محلول و نامحلول جدا شد که بخش محلول آن ۷۳/۶ درصد و بخش نامحلول آن ۲۶/۴ درصد در pH برابر ۶ تخمین زده شد [۹].

نتیجه‌گیری

هدف از انجام این پژوهش مقایسه مواد استخراجی پوست دو گونه

توسکای ییلاقی و بلندمازو از نظر بازده و مقدار ترکیبات فنولی واکنش‌پذیر بود. افزون بر این، اثر سولفون‌دار شدن بر بازده و واکنش‌پذیری ترکیبات فنولی مواد استخراجی گونه‌های یاد شده نیز بررسی شد. نتایج بدست آمده در این زمینه نشان می‌دهد که سولفون‌دار شدن روی بازده استخراج اثر معنی‌داری در سطوح ۱و۵ درصد ندارد. اما، روی واکنش‌پذیری مواد استخراجی مؤثر است. در شرایطی که استخراج با حلال آب انجام شود، سولفون‌دار کردن واکنش‌پذیری مواد استخراجی را با فرمالدیید افزایش می‌دهد. اما، زمانی که استخراج با حلال سدیم هیدروکسید ۱ درصد انجام شود، واکنش‌پذیری مواد استخراجی با فرمالدیید کاهش می‌یابد. سولفون‌دار شدن انحلال‌پذیری مواد استخراجی را افزایش می‌دهد که این افزایش در مورد توسکای ییلاقی ۸ درصد و درمورد بلندمازو ۱۰ درصد است. بنابراین، باتوجه به عدد استیاسنی زیاد توسکای ییلاقی(۹۱/۲۱ درصد) و بلندمازو (۶۹/۷۴ درصد) ترکیبات فنولی مواد استخراجی پوست هر دو گونه قابلیت واکنش با فرمالدیید و جایگزینی فنول را در رزین فنول ـ فرمالدیید دارند.

قدردانی

بدین وسیله از مسئولان آزمایشگاه کارخانه چوکا که در تهیه آرد پوست کمال همکاری را داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Santana M.A.E., Baumann M.G.D and Conner A.H., Phenol-Formaldehyde Plywood Adhesive Resins Prepared with Liquefied Bark of Black Wattle(Acacia mearnsii), *J. Wood Chem. Technol.,* **16**, 1-19, 1997.
2. Fechtal M. and Riedle B., Use of Eucalyptus and Acacia Mollissima Bark Extract-Formaldehyde Adhesive in Particle Board Manufacture, *Holzforschung,* **47**, 349-357, 1993.
3. Pizzi A., *Wood Adhesives: Chemistry and Technology,* Marcel Dekker, 1983 (Translated by Mirshokraie S.A., Persian. 350, Markaz Nashr, 1995).
4. Yazaki Y. and Hillis W.E., Molecular Size Distribution of Radiata Pine Extracts and its Effect on Properties, *Holzforschung,* **34**, 125-130, 1980.
5. Torkaman J., Doosthosseini K. and Mirshokraie S.A., Spectrophotometrical Study on Bark's Tannin of Alder and Oak, *Iran. J. Nat. Resourc. (In Persian),* **56**, 271-279, 2003.
6. Voulgardis E., Grigoriou A. and Passialis C., Investigations on Bark Extractives of Pinus Halepensis Mill, *Holz als Roh-und Werkstoff,* **43**, 269-272, 1985.
7. Vazquez G., Antorrena G., Parajo J.C. and Francisco J.I., Preparation of Wood Adhesives by Polycondensation of Phenolic Acids from Pinus Pinaster Bark with Resoles, *Holz als Roh-und Werkstoff,* **47**, 491-494, 1989.
8. Dix B. and Marutzky R., Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenolen aus Nadelholzrinden, *Holz als Roh-Werkstoff,* **41**, 45-50, 1983.
9. Yazaki Y., Collins P.J., Wood Adhesives from Pinus Radiata Bark, *Holz als Roh-und Werkstoff,* **52**, 185-190, 1994.