< 綜 説 >

(受理: 平成 13 年 8 月 27 日)

木質用天然物 (タンニン) 系接着剤
Natural (Tannin-Based) Adhesives for Wood Products矢崎 義和*
Yoshikazu YAZAKI

1. はじめに

十八世紀英国に端を発した産業革命で皮革の需要が急速に高まり、英国の皮革製造業者は国内からのナラ科オーク樹皮に加えて新たな植物タンニン源を世界に広く求めざるを得なかった。その中であってオーストラリアに原生する *Acacia mollissima* (現在の *Acacia mearnsii*) に代表されるアカシア属 (ワトル) の樹皮はこの様にして新しく見つけ出された典型的なタンニン資源である¹⁾。

このワトル樹皮から得られる抽出物の主成分は、化学構造からするとフラボノイドの一種であるフラバンの単体 (モノマー) からそのポリマーまでを含めて総称されるフラボノイドに属する化合物であり、その抽出物はワトルタンニンと称される。

タンニンをフェノール樹脂の硬化促進剤として利用出来ることが 1918 年に提唱されたが²⁾、タンニンの木材接着剤としての研究は 1940 年代後半にオーストラリア連邦科学産業研究機構 (CSIRO) の Dalton^{3,4)} によって開始された。それに続いて Plomely がワトルタンニンの接着剤としての利用に関する基礎を 1960 年中頃に確立した⁵⁾。このワトルタンニン接着剤の工業的利用は 1966 年に合板用、1968 年にパーティクルボード (PB) 用としてオーストラリアで初めて確立された⁶⁾。一方、南アフリカでは Bondtite 社が中心となり 1972 年に PB 用、1974 年に合板用、1982 年にはフィンガージョイント用接着剤としてタンニンの利用を工業化した⁷⁾。

ラジアータ松 (*Pinus radiata* D. Don) は、オース

トラリアの重要な針葉樹で、多量の樹皮が廃棄物として植林地や木材加工センターに蓄積されている。この樹皮からタンニンを抽出し木材接着剤として利用する研究が 1950 年代から進められてきたが⁸⁾、その工業的利用は実現されずにいた。しかし、1980 年代後半に CSIRO は樹皮から均一で高品質なタンニンの抽出に成功して⁹⁾、1996 年には企業にそのパイロットプラントが建設された¹⁰⁾。

タンニン系接着剤の基礎化学、接着技術、その応用に関して以前既に包括的に記述されているので^{7,11)}、ここではこれ等の刊行物で余り言及されていないタンニンの説明、構造用としての接着剤、タンニン接着剤の開拓的研究と最近のワトルタンニン、ラジアータタンニン接着剤の研究動向、殊に開発に最も重要な鍵を握る抽出法とこの分野における将来の展望について概説する。

矢崎 義和

略歴: 1942 年 1 月生まれ。1969 年 3 月東京教育大学大学院理学研究科博士課程修了、理学博士、同年 4 月日本学術振興会特別奨励研究員、アントシアニンの化学、同年 5 月 CSIRO (オーストラリア連邦科学産業研究機構) 林産研究所研究員、樹木抽出成分の化学、タンニン接着剤合成とその工業化に関する研究、2000 年 1 月 CSIRO 主席研究員退官、同年 2 月モナッシュ大学工学部化学工学科名誉主任研究フェロー、現在に至る。国際木材科学アカデミー会員、中国林産化学及化学工学学会名誉会員、ホルツホルシュンク国際諮問理事会理事

趣味: 卓球、芸術鑑賞、読書

* モナッシュ大学工学部化学工学科
オーストラリア ビクトリア州 クレイトン
ウエリントン ロード 〒3800
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering, Monash University
Wellington Road, Clayton, Victoria 3800, Australia

2. 再構成木材と構造用接着剤

高品質な大径木が地球上から消失しつつある現状に加え、将来の人口増加に伴う木材の需要増加をどの様に地球環境問題と関連させて解決していくかという課題が増大している。この場合、低品質で小径木の木材原料をより小さい木材エレメントに細分化し、それから接着剤を使用してより大きなサイズで高品質の再構成木材を製造することは、これからの地球環境問題を考え合わせた森林資源の有効利用という面から大変魅力的である。しかし、合板、PB、集成材、単板積層材 (LVL) やファイバーボードの様な再構成木材を製造する際に接着剤が是非とも必要になる。尿素 (UF) 樹脂、メラミン (MF) 樹脂、メラミン尿素 (MUF) 樹脂、フェノール (PF) 樹脂、レゾルシノール (RF) 樹脂、タンニン系接着剤、これに最近では水性高分子-イソシアネート系接着剤が一般的な木材接着剤として使われている。

森林資源に基づく林産工業界はその接着剤の殆どが化石資源由来の化学物質に依存している。そこで、環境問題が叫ばれている現在では、森林資源の様な再生可能資源に由来するタンニン系接着剤の製造が再び注目され始めている。なおこの他、木材加工の際に残渣として多量に廃棄されるリグニンや炭水化物等も、木材接着剤として利用できる可能性を持つ有望な資源である。

オーストラリア合板協会に依ると、合成フェノール性や天然タンニン接着剤で結合された再構成木材の接着層は72時間の煮沸試験に耐えるので、これらの接着層を「結合A型」として分類している¹²⁾。その上、これらの接着層は長期の応力下で50年以上も耐えることが推定されている。この様なことから、PF樹脂、RF樹脂、タンニン樹脂及びこれらの混合樹脂は外装用木材の構造用接着剤として利用できることが認められている^{13,14)}。

3. 植物タンニン

動物の皮をなめす時に使われる物質を総称してタンニンと呼ぶ。これは植物に由来するタンニン物質で、化学的には分子量が500から3,000位に範囲を持つ水溶性ポリフェノールである¹⁾。このタンニンは皮のなめし剤、医薬品 (収れん薬、下痢止め)、金属イオンの沈殿剤、粘度調節剤、インクの原料、媒染剤、それに木材接着剤として利用される¹⁵⁾。

この植物タンニンはその化学構造に基づいて縮合型と加水分解型タンニンに分類される。縮合型タンニンはフラバン-3-オールをユニッ

トとするポリマーでこれがアルデヒドと反応して不溶性ポリマーを形成し、これが木材接着剤として利用できる基礎反応になっている。この縮合型タンニンの典型的な資源は表1に示され、その代表的なワトルタンニンとラジアータタンニンの基本骨格になっている単体の化学構造式は図1に示される。

一方、加水分解型タンニンは酸性水溶液中で容易に加水分解し、糖成分としてグルコースを、酸成分として没食子酸やエラグ酸を与える。この没食子酸とエラグ酸の構造式は図2に示される。没食子酸を与えるものをガロタンニン、エラグ酸を与えるものをエラジタンニンと称する。このタンニンを多量に含む植物は、ウルシ科のヌルデ (*Rhus javanica*) の葉につくゴール (商品名 Chinese tannin, 五倍子)、*R. coriaria* の葉 (sumac tannin)、シクンシ科 *Terminalia chebula* の実 (myrobalans)、ブナ科カシ属の材抽出物 (oak extracts)、マメ科

表1 典型的な縮合型タンニン資源

植物名	属名	部分	産地
アカシア (ワトル)	Acacia	樹皮	南アフリカ、ブラジル
ケブラコ	Schinopsis	心材	アルゼンチン
ラジアータ松	Pinus	樹皮	豪州、チリ、ニュージーランド
ユーカリ	Eucalyptus	樹皮 心材	豪州
マングローブ	Rhizophora	樹皮	ニューギニア
オウシュエナラ	Quercus	樹皮	ヨーロッパ
カラ松	Larix	樹皮	中国、日本

図1 縮合型タンニンであるワトルとラジアータタンニンの単体 (モノマー)

図2 加水分解型タンニンからの分解生成物

Caesalpinia coriaria の英 (divi-divi) 等が知られている。この加水分解型タンニンは通常の条件下ではホルムアルデヒドとは反応しないので、木材接着剤の主成分としてはまだ利用されていない。

4. タンニン接着剤の開拓的研究

CSIRO の Dalton は、アカシア (*Acacia mearnsii*, ブラックワトル), ユーカリ (*Eucalyptus crebra*), ホワイトサイプレスバイン (*Callitris glauca*), ブラックサイプレスバイン (*Callitris calcarata*) の樹皮, ユーカリ (*E. redunca* (ワンドウ), *E. consideniana*) の材からタンニンを抽出し接着剤としての利用を検討した。その結果, ワトル, サイプレスバインとユーカリ (*E. crebra*) 樹皮のタンニンは, 耐水性接着結合を示したが, ユーカリ材のタンニンからは満足する接着が得られなかった³⁾。この接着性能の違いは抽出物中に含まれる成分の違いによる。例えば, 樹皮のタンニンはホルムアルデヒドと反応する縮合型タンニンが主成分であり, 一方ワンドウでは主成分がスチルベン¹⁶⁾で, またユーカリ材 (*E. consideniana*) のタンニン抽出成分はホルムアルデヒドと反応しない成分であった³⁾。また, タンニンを水, パラホルムアルデヒド, 木粉と混合して接着剤調整をすると, そのタンニン混合物の粘度が非常に高く, 接着剤として使用できない。これに対して, Dalton はタンニンのスルホン化を行い, タンニン混合物を低粘度化して耐水性のある接着剤として利用できる事を報告した⁴⁾。

5. ワトルタンニン接着剤

5.1 背景

ブラックワトル (*Acacia mearnsii* De Wild.) は, 空気中の窒素を固定し, 温帯の低地から熱帯の高地に及ぶ広い範囲に生育する早生樹種である。原生地のオーストラリアでは大陸南東部とタスマニアに自生している¹⁷⁾。このブラックワトルはアフリカ, 南アメリカに植林地が確立され, 最大の植林地は南アフリカの 16 万 ha で, その種子はオーストラリアから導入された¹⁷⁾。南アフリカでは, この樹皮からなめし用タンニンの抽出工場が 1900 年初頭に設置され, その生産は現在まで続いている。

Plomely の研究で商業用ワトルタンニンから耐水性接着剤が製造できる様になり⁵⁾, このワトルタンニンの木材接着剤としての工業化が世界で初めてオーストラリアの合板工場と PB 工場を実現した⁶⁾。それ以来, オーストラリアの PB 工場では床材となる PB 製造用にこのワトルタンニン接着剤が使用され, 現在は年間 7000 トン以上のワトルタンニンを南アフリカから輸入している¹⁰⁾。

5.2 中国に於ける研究

1985 年にオーストラリア国際農業研究センター (ACIAR) は, 中国林業科学研究院と“ワトル造林とタンニン抽出物利用”と題する共同研究を開始した。ブラックワトルは中国福建省, 浙江省, 江西省, 広西省等の地域で 1987 年には 1 万 ha を越す植林地を確立した。一方タンニン生産は 1989 年には 100 トン, 1991-92 年には 300 トンと増加し, 1994 年には 1000-2000 トンが見込まれた。この共同研究とタンニン分析法の開発に関する詳細は以前既に報告されている¹⁸⁾。

初期の研究¹⁹⁾から, 中国の工場で生産されたワトルタンニンが外装用合板の接着剤として利用できる事が示唆され, その後実験室レベルでワトルタンニン接着剤を使用して合計 153 枚の合板が製造され, 接着剤の pH 効果, 架橋剤の割合, 接着剤の塗布量, 堆積時間, 圧縮圧力, 圧縮温度, 圧縮時間, の接着性能に及ぼす影響が研究された²⁰⁾。これらの合板はいずれも外装用合板として中国規格に合格した。また, このワトルタンニン接着剤の特徴として, 堆積時間が 30 分から 16 時間に及ぶ広い範囲でも, 高品質の合板を製造できることが判明した。このことは中国でのワトルタンニン接着剤を工業化するのに最適な要素であった。そこで南京の研究所で開発され特許化された PF と PUF 樹脂を架橋剤とした中国産ワトルタンニン接着剤を使用して外装用合板がパイロットプラントで製造された^{21, 22, 23)}。その後, この技術の実用化を考えて, 上海の合板工場で工場試験が行われた。1 トン以上のワトルタンニン接着剤が PF と PUF 樹脂とで調整され, 合計 460 枚の合板 (1890x915x9mm) が 4.25 シフト, 合計 34 時間労働で製造された。この合板は外国輸出向けの外装用合板標準規格に合格し, この技術が中国の合板製造工場に適応可能なことを証明した²⁴⁾。

6. ラジアータタンニン接着剤

6.1 背景と問題点

ラジアータ松 (*Pinus radiata* D. Don) は南半球での木材生産を目的に最も広く植林されている樹種で, その植林地面積は世界合計 360 万 ha である²⁵⁾。1998 年にオーストラリアではラジアータ松の植林地面積は約 70 万 ha で, 1996 年から 1 年間に約 760 万 m³ の丸太が切り出され, それに樹皮が年間約 900 万 m³ の割合で排泄され, その殆どが利用されずに廃棄物として蓄積している²⁶⁾。

Dalton による開拓的研究の後に, ラジアータタンニンの耐水性木材接着剤としての利用に関する研究が 1960 年代まで行われ^{8, 27, 28)}, 樹皮が接着剤生産の有力な資源と成り得るとの高い可能性が示唆された。しかし, 低タ

ンニン収率、高粘度、タンニン品質の変動に関する問題がオーストラリアに於けるこのプロジェクトの工業化を大きく妨げてきた。

タンニン抽出物の収率は樹皮の起源、貯蔵条件、抽出方法とその条件等に大きく影響される。この他にその収率は抽出溶媒の種類、pH、抽出温度、樹皮のサイズ等にも左右される²⁹⁾。例えば、アルカリ水溶液を溶媒とし、アルカリ量を増加するとタンニン収率も増加する。しかし、このアルカリ量が過剰でpHが10.5以上になるとタンニンのホルムアルデヒドとの反応性を持つ化学構造が壊されて、接着剤として利用できなくなる³⁰⁾。1980年代にニュージーランドで工業的タンニン抽出に失敗したのは、この原因に起因するところが大きい。オーストラリアの工業界にとっては、工業化の目標とされる抽出収率は15%以上と考えられている。

タンニン溶液の粘度はタンニン抽出収率の増加に伴って増し、接着剤調整が困難になる。例えば、100℃熱水、60℃温水、20℃冷水抽出を従来のバッチ式で行うと、それぞれ、10%、5%、2.5%のタンニン抽出収率が得られるが、固形物45%、pH4の溶液の粘度は18,000、2,800と300mPa.sとなり³¹⁾、100℃抽出物は接着剤調整が不可能である。この抽出物をsodium sulphiteやsodium metabisulphiteで処理することにより粘度を低下させる方法が一般的に使われている⁴⁾。なお、限外濾過法に依る分析の結果、この高粘度の原因となる成分として、高分子量のタンニンが同定された³¹⁾。

タンニン抽出物の品質変動は、抽出物に含まれるタンニン含量とその分子量分布に起因する。ホルムアルデヒドと反応するタンニン(フラバノイド)は主に外皮から、また反応しない炭水化物は内皮から抽出される^{29,31)}。それ故、樹木の根本の厚い樹皮では内皮に比べて外皮の割合が大きく、樹冠に近い薄い樹皮では内皮と外皮の割合が小さくなるので、樹木の何処の部分からの樹皮が抽出されるかでタンニン抽出物の品質が違ってくる。また、熱水で長時間抽出するとタンニンが縮合して分子量が大きくなり、高分子量の多いタンニン抽出物となる。この問題を解決する為に、限外濾過法が適用され特許化された³²⁾が、この技術は高価なので実用化されていない。

6.2 樹皮からのタンニン抽出法

ラジアータタンニンからの木材接着剤製造の工業化に向けての研究の中で、特に重要なのはタンニンの抽出である。その主な抽出法は以下の様である。

6.2.1 サルファイト・尿素法

樹皮からサルファイトを含んだ熱水でタンニンを抽出すると、タンニンの低分子化が期待されるので、サルファイト法が一時使われた。しかし、それでも尚タンニンの

縮合が起こるので、これを妨ぐ為にサルファイトと尿素を加えて抽出する方法が確立された。チリではこの方法に依って年間500トンのタンニンを工業的に生産している³³⁾。しかし、オーストラリアでの樹皮を使ったこの抽出方法では、その結果に再現性が乏しかった。

6.2.2 拡散(ディフュージョン)法

1994年から97年にかけて、オーストラリア、オベロンにあるCSR社PB工場内に建設されたタンニン抽出パイロットプラント(年間200トン)で使用された方法である。このプラントではCSR社が最も得意とする砂糖キビからの砂糖抽出に用いている方法を、樹皮タンニン抽出に転用したもので、実験室内でのソックスレー抽出法と変わりがない。これをいくつかの段階に分けてカウンターカレント(向流抽出法)として抽出することにより、最後に15%濃度の抽出液を得ることができる。このプラントでは、基本的にはCSIROが開発した2段階(熱水、アルカリ水)抽出を行い、収率20%以上が得られたが、アルカリのコントロールに問題があり、タンニンが変性して良質のタンニンを抽出できなかった¹⁰⁾。

6.2.3 スクイーズ・プレス法

これは抽出溶媒として熱水と抽出時のpHを8.3とする苛性ソーダ溶液の2液を用い、抽出の際に圧力を加えて抽出液を樹皮から絞り出す方法でCSIROによって開発された。その際、100℃で溶けたタンニンが95℃では不溶となるから、温度は100℃に近い状態で行うことが重要である。また、抽出には2液を用いるが、これは熱水で低分子量のタンニンを抽出し、更にpH8.3の抽出で高分子タンニンを得ることを目的とする。この高分子タンニンは、サルファイテーション法によって低分子化し、熱水抽出物と一緒に混合して利用する。この方法によると、樹皮をそれほど粉碎せず(12.5mm以下)、樹皮と溶媒の比を1:3としても約6%濃度の抽出液が得られる。これを、向流抽出法で3回連続抽出すると濃度が約18%まで増加する。抽出収率は約30%で、得られた抽出物に関する接着試験では、合成フェノール樹脂と同等の性質を持つ接着剤が得られた⁹⁾。

6.2.4 ディファイブレーター法

CSIROで最新に開発された方法である。タンニン抽出に際し、ハンマーミルで叩いた樹皮を、1:6の比で熱水と混ぜ、ディファイブレーター(解繊機)を通し、繊維化しながらスラリーを得て、これを濾過して抽出液を得る方法である。この特徴は、抽出に要する時間が極めて短く(解繊には数秒以下)、その為、抽出時に自己縮合が起こらず、極めて低分子量のタンニンが得られる。上記の2方法と異なり、2段階抽出は不要、樹皮の粉碎も簡単で、しかも30%の抽出収率が得られ、また、そ

れに含まれる反応性タンニン量も極めて多い。この為、これまで最高の接着試験性能を示した。更に、従来の方法では、良い接着剤を得ることが不可能だった若い樹からの樹皮でも、この方法によって、大変優れた性能の接着剤を得ることができた³⁴⁾。

6.2.5 加圧熱水抽出法

この方法は工技院資源環境技術総合研究所とCSIROとの共同で開発された。樹皮に対し4倍量の水に1% NaOHを添加し、140℃・初気圧10気圧・抽出時間0分(処理温度140℃到達直後冷却)の条件で31.3%抽出収率を得た。これに対して従来法では、樹皮に対し20倍量の水に1% NaOH添加し、30分間の煮沸還流を2回繰り返して、30.5%抽出収率を得た。この加圧熱水法は、従来法に比較し溶媒量が1/5であり、さらに抽出時間も短時間である為、抽出に必要とされるエネルギー量が従来法と比較して1/6程度であることが明らかになった³⁵⁾。

6.3 硬化剤、補強剤と品質制御剤としてのPF樹脂

工場でタンニン接着剤の架橋剤としてホルマリンやパラホルムアルデヒドを使用することは健康衛生面からできない。その為、この接着剤の硬化剤としてPF樹脂が開発された。この際、高純度タンニン抽出物の場合にはタンニン80:PF樹脂20の割合で混合しPF樹脂を硬化剤として使う。しかし、サザン・パイン樹皮からのタンニン抽出物の様に、反応するタンニン含量が50%にも満たない場合には、PF樹脂を30~40%加えて、接着剤の反応性成分が少なくとも全体重量の65%以上になるようにする必要がある³⁶⁾。この場合のPF樹脂は、硬化剤と、補強剤としての2つの役割を果たす。そこで、天然物として得られるタンニンの大きく変動する品質を考えると、この変動の影響を無くし、均一の性質のタンニン接着剤を製造する為には、この2つの役割をもつPF樹脂の開発が大変重要になる。この種のPF樹脂はCSIROによって既に開発されている³⁷⁾。

6.4 自己縮合を利用した接着剤の開発

前述の加圧熱水抽出の際、タンニン水溶液を180℃にて熱すると有機溶媒に不溶な固形物が得られる。これはタンニンがアルデヒドの存在無しに縮合する自己縮合の結果である³⁸⁾。このタンニンの性質をボードの接着剤として利用することが既にPB製造に試みられたが、その接着性能はまだ改善されなければならず、その為の研究が進められている。しかも、この場合にはアルデヒドの様な架橋剤は添加されていないが、酸、アルカリの様な触媒を添加する必要があった³⁸⁾。

これに対して、ラジアータタンニンと木粉を重量比1:1

で混合し、190℃、100 MPaで10分間圧縮するとプラスチック様の外観を示す成型物が得られた。この成型物は9~10 GPa程度の高い曲げ弾性率を示し、その曲げ強度は60 MPa前後の値が得られた。更に、タンニン含浸木粉を成型した場合では、その曲げ強度は70~80 MPaの値が得られた。その上、72時間煮沸試験の結果から、タンニン成型物は、高耐水性フェノール樹脂成型物と同程度の耐水性を示した³⁹⁾。この様に、この研究では100%植物由来の成分で、フェノール樹脂成型物に匹敵する強度を有する成型材料を製造出来る事が示され、ホルムアルデヒドを用いない環境に優しい接着剤としてタンニンを利用でき、またこの技術が他のパネル製造にも応用できることが期待された。

7. 将来の展望

タンニンはホルムアルデヒドと鋭敏に反応し、その接着剤はPF樹脂より低温、短時間の熱圧で硬化を完了する。従って接着に必要なエネルギー消費を大きく削減できる。しかも、現在大きな問題になっている再構成木材からホルムアルデヒド放散の問題に対しても、タンニンはこれを極めて効果的に阻止する。その上タンニン接着剤はPF樹脂と同等の外装構造用として利用できる。

そこで、昨今の厳しい地球環境問題の中にあって、タンニン接着剤を使用して環境負荷のより少ない技術で再構成木材を製造する事が近い将来益々必要とされるであろう。

しかし、現在このタンニンは接着剤用として主に南アフリカとオーストラリアで年間約2万トンしか利用されていない⁴⁰⁾。それは、先ずタンニン接着剤が特殊な接着条件を必要とし、これについての認識不足による接着不良が主な原因である。タンニン接着剤はその接着条件としてPF樹脂より高い木材含水率を必要とし、またスルフォン化タンニンからの接着剤は耐水性に劣る事が知られている。しかし、高純度の高分子量タンニンをスルホン化した接着剤は、木材の含水率を高くすることなく、高耐水性の接着性能を示した³³⁾。この事は、タンニンをより高純度で、PF樹脂と同じ位の分子量で抽出することが出来れば、それ程難しい接着条件を必要とせずタンニン接着剤として容易に利用できる事を示唆している。この様なことから環境負荷のより小さい工程で樹皮から高純度で低分子量の高品質タンニンを如何に抽出するか、また自己縮合による成型物の様に、タンニンやタンニンを含む樹皮に架橋剤を加える事無く、効率良く接着剤として利用できるかという課題が、将来この分野での発展にとって重要な鍵となるであろう。

ワトルタンニンの木質接着剤としての利用は既に確立

されているので、これからはワトルタンニンよりアルデヒドに対して遥かに反応性が高く、またこれまで研究が多く蓄積されているラジアータタンニンの接着剤としての利用に近い将来実現することを期待する。

この際にラジアータ松樹皮に含まれるタンニンやその他成分と又タンニン抽出残渣をより有効に利用する事は、森林資源のゼロエミッション型利用における重要な課題であり、この分野における多くの研究も期待される⁴¹⁾。また、これ等の研究開発を支えるより基礎的な研究^{42, 43, 44)}も将来はもっと強調される事を期待したい。

参 考 文 献

- 1) E. Haslam, "Plant polyphenols", Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- 2) J. P. A. McCoy, U.S. Patent, 1,269,627 (1918)
- 3) L. K. Dalton, Aust. J. Appl. Sci., 1, 54 (1950)
- 4) L. K. Dalton, Aust. J. Appl. Sci., 4, 136 (1953)
- 5) K. F. Plomley, Div. For. Prod. Tech. Paper, No. 39, 1 (1966)
- 6) D. Cullity, Personal communication
- 7) A. Pizzi, "Wood Adhesives Chemistry and Technology", Vol. 1, Dekker, New York (1983)
- 8) H. E. Booth, W. J. Herzberg and F. R. Humphreys, Aust. J. Sci., 21, 19 (1958)
- 9) Y. Yazaki and P. J. Collins, Holz als Roh- und Werkstoff, 52, 185 (1994)
- 10) Y. Yazaki, P. J. Collins and P. Engelbert, Proc. 25th For. Prod. Res. Conf., Vol. 1 (4/6), 1 (1996)
- 11) A. Pizzi, "Advanced Wood Adhesives Technology", Dekker, New York (1994)
- 12) Australian Standard, AS 2098.2 (1979)
- 13) R. A. G. Knight, Ministry of Technology, For. Prod. Res. Bull., No. 38, HMSO London (1968)
- 14) J. M. J. Dinwoodie, Inst. Wood Sci., 8, 59 (1979)
- 15) T. Higuchi, Ed., "Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components", Academic Press, Orlando (1985)
- 16) W. E. Hillis, Appita, 26(22), 113 (1972)
- 17) J. W. Turnbull, ACIAR Monograph, No. 1, 316 (1986)
- 18) Y. Yazaki, Proc. Int. Symp. on Utilisation of Fast-Growing Trees, 581 (1994)
- 19) G. Zheng, Y. Lin, and Y. Yazaki, Holzforschung, 42, 407 (1988)
- 20) L. Zhao, B. Cao, F. Wang and Y. Yazaki, Holz als Roh- und Werkstoff, 20, 113 (1994)
- 21) L. Zhao, B. Cao, F. Wang and Y. Yazaki, Holz als Roh- und Werkstoff, 53, 117 (1995)
- 22) L. Zhao, B. Cao and F. Wang, Chinese Patent, CN 1065 476 A (1992)
- 23) L. Zhao, B. Cao, and F. Wang, Chinese Patent, CN 106 5477 A (1992)
- 24) L. Zhao, B. Cao, F. Wang and Y. Yazaki, Holz als Roh- und Werkstoff, 54, 89 (1996)
- 25) N. B. Lewis, and I. S. Ferguson, "Management of Radiata pine", Intaka Press, Melbourne (1993)
- 26) Australian Bureau of Agricultural and Resources Economics, Canberra (December 1998)
- 27) W. J. Herzberg, Aust. J. Appl. Sci., 11, 462 (1960)
- 28) K. F. Plomley, CSIRO Div. For. Prod. Tech. Paper, No. 46, 16 (1966)
- 29) Y. Yazaki and W. E. Hillis, Holzforschung, 31(1), 20 (1977)
- 30) Y. Yazaki and T. Aung, Holzforschung, 43(4), 281 (1989)
- 31) Y. Yazaki and W. E. Hillis, Holzforschung, 34(4), 125 (1980)
- 32) Y. Yazaki, W. E. Hillis and P. J. Collins, Australian Patent, 533791 (1980)
- 33) V. J. Sealy-Fisher and A. Pizzi, Holz als Roh- und Werkstoff, 50, 212 (1992)
- 34) Y. Yazaki and P. J. Collins, Proc. Fourth Pacific Rim Bio-Based Composites Symp., 19 (1998)
- 35) S. Inoue M. Asaga, T. Ogi and Y. Yazaki, Holzforschung, 52(2), 139 (1998)
- 36) Y. Yazaki and P. J. Collins, Holz als Roh- und Werkstoff, 52(5), 307 (1994)
- 37) P. J. Collins and Y. Yazaki, Aust. Patent Appl., P15149 /87 (1987)
- 38) A. Pizzi, N. Meikleham, B. Dombo and W. Roll, Holz als Roh- und Werkstoff, 53, 201 (1995)
- 39) H. Yano, P. J. Collins and Y. Yazaki, Jour. Materials Sci., 36, 1939 (2001)
- 40) Y. Yazaki, Proc. Japanese/Australian Workshop on Environmental management, 127 (1997)
- 41) Y. Yazaki, Proc. Fourth Int. Conf. on ECOMATERIALS, 285 (1999)
- 42) S. Inoue, T. Ogi and Y. Yazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 2135 (1999)
- 43) S. Morita, Y. Yazaki and G. C. Johnson, Holzforschung, 55(2), 155, (2001)
- 44) N. Saito, M. Reilly and Y. Yazaki, Holzforschung, 55(2), 205, (2001)