

桉树树皮液化及液化物的树脂化

符韵林, 莫引优, 覃冠利, 赵林, 容玉泉

(广西大学 林学院, 广西南宁 530004)

摘要: 在质量浓度为 36% (360 g·L⁻¹) 的硫酸催化作用下用苯酚对桉树 *Eucalyptus* spp. 树皮进行液化, 考察催化剂用量、液固比、液化温度和液化时间对液化反应效率的影响; 通过正交实验得到桉树树皮液化的较佳方案, 并对桉树树皮液化物树脂化的影响因素进行研究。结果表明: ①液固比对桉树树皮液化效果的影响最大, 其次依次为液化温度、液化时间。②通过单因素分析法和正交试验法相结合, 得出桉树树皮较理想的液化工艺条件: 液固比为 10:3, 液化温度为 150 °C, 液化时间为 80 min, 质量浓度 36% 硫酸用量为液化物总量的 6%。③以树皮液化物为基准, 选择甲醛摩尔比为 1.6, 氢氧化钠摩尔比为 0.3, 水摩尔比为 8.0, 缩聚温度 95 °C 的树脂化工艺制备树脂胶黏剂用于压板。样板经过广西壮族自治区产品质量监督检验院的检测: 产品的含水率为 10%, 在技术要求范围内; 胶合强度的平均值为 0.835 8 MPa, 在 I 类胶合板的技术要求内; 甲醛释放量为 1.5 mg·L⁻¹, 属于 E2 级别。图 1 表 2 参 13

关键词: 林产化学加工; 桉树树皮; 液化; 树脂化; 胶合强度

中图分类号: S781.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2011)03-0466-06

Liquefaction of *Eucalyptus* bark and resinification of liquefied products

FU Yun-lin, MO Yin-you, QING Guan-li, ZHAO Lin, RONG Yu-quan

(Forestry College, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: To determine optimum catalyst concentration, phenol-*Eucalyptus* bark ratio, liquefaction temperature, and liquefaction time on bark liquefaction, as well as factors influencing resinification; phenol in the presence of 36% (360 g·L⁻¹) sulfuric acid was used to liquefy *Eucalyptus* bark and analyzed using an orthogonal design with a single factor analysis. Results showed that (1) effects on *Eucalyptus* bark liquefaction, from greatest to least, were: liquid ratio > liquefaction temperature > liquefaction time. (2) The orthogonal experiment revealed optimum liquefaction processing parameters of: phenol-*Eucalyptus* bark ratio of 10:3, reactive temperature of 150 °C, reactive time of 80 min, and a 36% (360 g·L⁻¹) sulfuric acid content of 6% for the total liquefaction. (3) To prepare resin and press plywood panels using liquefied bark as a standard, the following was selected: formaldehyde molar ratio of 1.6, NaOH molar ratio of 0.3, water molar ratio of 8.0, and a reaction temperature of 95 °C. Thus, Guangxi Zhuang Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Centre detected a product moisture content of 10% which was within technical requirements, an average bonding strength of 0.835 8 MPa which met the technical requirements of Type I Plywood, and formaldehyde emission of 1.5 mg·L⁻¹ which qualified for classification at E2 levels. [Ch, 1 fig. 2 tab. 13 ref.]

Key words: chemical processing of forest products; *Eucalyptus* bark; liquefaction; resinification; bonding strength

桉树 *Eucalyptus* spp. 为桃金娘科 Myrtaceae 桉属 *Eucalyptus* 树种, 原产于澳大利亚, 是一种优质速生树种。桉树已经成为全球人工林最重要的造林树种之一, 是中国南方最重要的速生商品林树种^[1]。桉

收稿日期: 2010-08-10; 修回日期: 2010-09-27

基金项目: 广西自然科学基金重点项目(2010GXNSFD013024); “十一五”广西林业科技项目

作者简介: 符韵林, 副教授, 博士, 从事木材功能改良研究。E-mail: fuyunlin@sina.com

树也是优良的能源树种，有“石油植物”之称^[1-2]。2006 年，中国桉树人工林面积已达 170 万 hm^2 ，主要分布在广西、广东、云南、海南、福建、四川、湖南、江西等省区^[2]。桉树人工林的发展为木材工业提供越来越充足的原料，同时也产生了大量的木材加工剩余物，桉树树皮便是其中的一个木材加工剩余物。树皮产量可以用原木产量乘以系数 0.13 求得^[3-4]。2006 年和 2007 年广西桉树木材采伐量分别为 166.37 万 m^3 和 250.00 万 m^3 ，由此推算树皮产量分别达到 21.63 万 m^3 和 32.50 万 m^3 。预计到 2015 年，广西可生产木材 2 500 万 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ ^[3]，那么将产生 750 万 $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ 的树皮。面对如此多的树皮，怎样合理充分利用将是一个问题。目前，树皮在木材工业中主要作为燃料烧掉了，其热效率很低，此外有一部分用于生产人造板，甚至被当垃圾扔掉，这样既造成环境污染又使得资源浪费。另一方面，现在木材加工行业常用的酚醛树脂胶的合成材料——苯酚来源于石油，其为不可再生资源，可供开发利用的时间有限。木材液化是充分挖掘天然木质原料潜在价值的一个有效途径，液化产物可用于胶黏剂^[5-8]、模塑材料^[9]和碳纤维^[10]的制造等等。本研究是为了开辟桉树资源应用的新领域，促使桉树向高附加值、高效益的方向发展。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 桉树树皮粉 采集广西高峰林场 4 ~ 5 年生的桉树树皮，经植物粉碎机加工过 28 目筛网，气干状态，测定其含水率为 11.13%。

1.1.2 化学药剂 苯酚(分析纯)；硫酸(质量浓度为 36%，即 $360 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)；工业乙醇(市售)；甲醛溶液(质量浓度为 36%，即 $360 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，分析纯)；氢氧化钠(质量分数为 96%，即 $960 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，分析纯)；面粉(市售)。

1.1.3 仪器设备 四口烧瓶；WB2000-D 精密增力电动搅拌机；LC4 温度指示控制仪；101A-3 型电热鼓风干燥箱；PB203-N 电子秤；150 mm 规格布氏漏斗，SHB-IV 双 A 循环水式多用真空泵；XLB100-D 平板硫化机；CMT5504 微机控制电子万能实验机等。

1.2 实验方法

1.2.1 桉树树皮苯酚液化 将一定比例的桉树树皮粉和苯酚(固液比，按质量比)，催化剂浓硫酸(按质量分数算)依次加入到事先称好质量的四口烧瓶中，然后将其置于预热至设定温度的油浴中，安装好冷凝管、温度计和搅拌装置，开动搅拌器，并记下时间。达到液化时间后，从油浴中取出四口烧瓶，采用布氏漏斗，在真空泵作用下抽取过滤，利用工业乙醇稀释液化产物，直至滤液为无色，即可得到桉树树皮液化残渣。将所得残渣放入干燥箱内(103 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒量。计算残渣率，通过残渣率表征桉树树皮的转化效率^[7,11]。

1.2.2 桉树树皮液化物树脂化 为了达到对桉树树皮的全部利用，采用液化试验中得出的液化残值率最小的方案，对其液化物不经过任何处理直接用于树脂化合成^[7]。首先，称量装有液化物的四口烧瓶，算出液化物质量。以树皮液化物为基准(木材液化物代替苯酚的比率是 100%)，并便于进行横向的比较，将木材液化物的分子量按苯酚的分子量，计算试验中氢氧化钠、甲醛以及水的用量^[7]。然后，将装有液化物的四口烧瓶置于水浴锅中，安装好装置。按设定量加入氢氧化钠和水，开动冷凝管和搅拌器，搅拌至反应釜内的温度在 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时加入定量甲醛溶液，搅拌 10 min 后，缓慢将水浴温度提高，使反应釜内的温度在 60 min 内提高到 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，之后持续保温，用取样管取出部分树脂物，在 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时用涂-4 杯测量它的黏度，当树脂物的黏度达到 25 s 左右时，取出反应釜在冷水中进行冷却，冷却到 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时倒出树脂物，并按 GB/T 14074 - 1993 木材胶黏剂及其树脂检测方法规定的方法进行各项基本性质的测定。

1.2.3 液化树脂胶压板试验 将单板裁成规格为 $500.0 \text{ mm} \times 500.0 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm}$ ，用制备好的树脂胶，按 $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的涂胶量对单板进行双面涂胶法涂胶，按照胶合板构成原则进行组坯。然后在压力 0.8 MPa 下预压 15 min，再放入压力为 1.0 MPa 的热压机中热压 5 min，热压的温度为 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 残渣率计算

残渣率计算公式如下：

$$R(\%) = \frac{W_r}{W_0} \times 100。$$

其中： R 为桉树树皮液化产物的残渣率，%； W_r 为绝干桉树树皮粉残渣质量，g； W_0 为液化前绝干桉树树皮粉质量，g。

1.4 胶黏剂性能测试

外观检测按 GB/T 14074.1 - 1993 木材胶黏剂及其树脂外观测定法进行。pH 值按 GB/T 14074.4 - 1993 木材胶黏剂及其树脂 pH 值测定法进行。固体含量按 GB/T 14074.5 - 1993 木材胶黏剂及其树脂固体含量测定法进行。黏度用涂-4 杯在 40 °C 时测定。胶合强度的测定按照 GB/T 17657 - 1999 中 4.15 的 I 类胶合板进行。

2 结果与分析

2.1 桉树树皮液化

影响液化的因素有：液固比、液化温度、液化时间和酸性催化剂的用量。为研究桉树树皮液化效果较佳的方法，则先采用单因数分析法对以上各个因素进行试验。

2.1.1 催化剂用量对桉树树皮液化效果的影响 在合适的液化温度和催化剂用量条件下，选择硫酸(质量浓度为 36%)作为催化剂是完全可以实现木材的苯酚液化的^[11]。催化剂质量浓度 36% 的浓硫酸的用量是按液化物总量(即桉树树皮粉与苯酚用量之和)的质量分数计算。在液固比为 4 : 1，液化温度 150 °C，液化时间 90 min 的苯酚液化介质条件下，调整质量浓度为 36% 的硫酸用量为液化物总量的 2%，4%，6%，8%，从图 1 可以看出，催化剂用量由 2% 递增到 8% 时，液化的残渣率逐渐降低，液化效果逐渐变好。从 2% 到 6%，残渣率下降明显，再增加到 8% 时，残渣率变化很少。催化剂用量加大则液化残渣率

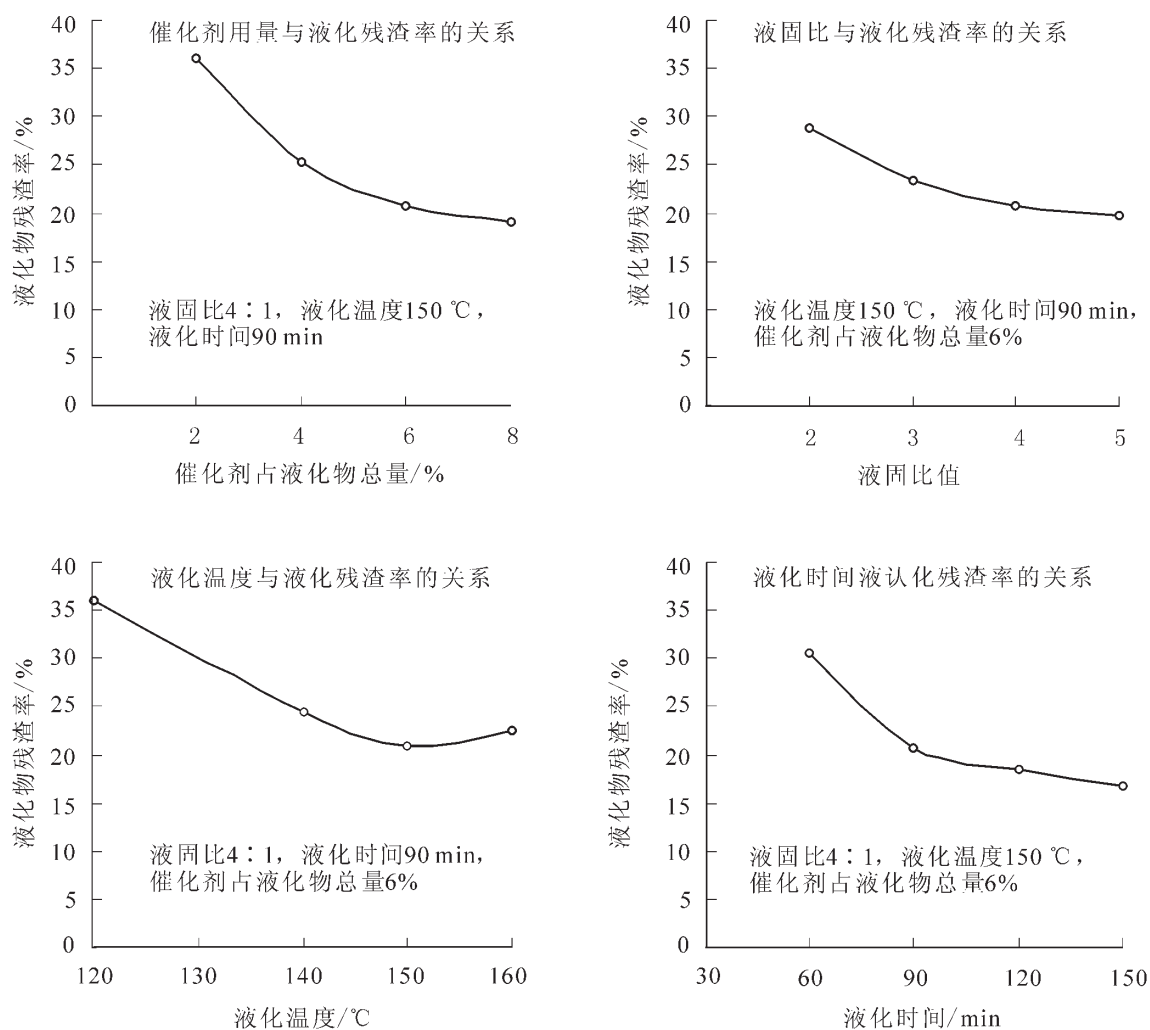


图 1 桉树树皮液化与液固比、液化温度、液化时间和催化剂用量的关系

Figure 1 Eucalyptus bark liquefaction in relation to liquid ratio, liquefaction temperature, liquefaction time and catalyst concentration

降低，符合催化剂作用原理。另外，催化剂用量达到一定质量浓度则液化残渣率变化不大。在一些前人研究木材液化中发现，催化剂质量浓度过高甚至会导致残渣率反弹增大的趋势^[12]。

2.1.2 液固比对桉树树皮液化效果的影响 液固比是指苯酚与桉树树皮的质量比。合适的液比既可以使液化反应顺利进行，也可以减少反应后期缩聚反应的发生^[8]。在液化条件相同的情况下，改变液固比为 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 分别测定其液化残渣率。从液化结果看，随着液固比的增加，液化产物的残渣率显著降低，液化效率提高。液固比从 2:1 到 4:1, 残渣率下降明显，从 4:1 到 5:1, 液化残渣率的曲线趋于水平，说明液固比达到一定值后，它们对液化效果无明显的影响(图 1)。

2.1.3 液化温度对桉树树皮液化效果的影响 在相同的液化条件下，将液化温度调整为 120, 140, 150 和 160 ℃。结果显示：在 120 ℃的时候，液化残渣率为 36.0%，随着液化温度的提高，液化残渣率也降低，到达一定 150 ℃后，残渣率又有微幅的增加。说明在一定的范围内，液化温度越高化合物含量也越高，产物的平均分子量就越低，液化反应效率越高，反应残渣率越低^[13]。合理控制液化温度，可以有效地提高液化效率(图 1)。

2.1.4 液化时间对桉树树皮液化效果的影响 考察液化时间在 60, 90, 120 和 150 min 时候的液化效果。从结果上看，随着液化时间的增长，液化产物的残渣率逐步下降。液化时间为 60 min 时，液化产物的残渣率只有 30.6%，升高到 90 min 时，残渣率下降到 20.7%，而继续延长液化时间，液化残渣率改变不大(图 1)。另外，张玉仓等^[12]研究木材液化表明继续延长反应时间，残渣率不降反升，出现了再凝聚的残渣，故合理控制液化温度也很重要。

2.2 桉树树皮液化最佳工艺

经过单因素分析，初步确定影响因素的范围，选择范围内的固液比、液化时间和液化温度的值进行正交实验，采用正交表 $L_9(3^4)$ 表设计桉树树皮液化正交实验。实验结果如表 1 所示。

本研究中，残渣率是愈低愈好，由极差分析知各因素影响程度： $R_A > R_B > R_C$ ，即液固比对桉树树皮苯酚液化影响最大，其次依次为液化温度、液化时间。根据直观分析选定桉树树皮苯酚液化最优工艺参数为 $A_2B_2C_1$ ，即液固比 10:3, 液化温度 150 ℃, 液化时间 80 min。

通过单因数法和正交实验法相结合，得出桉树树皮较理想的液化工艺条件：苯酚与桉树树皮量的比为 10:3, 液化温度为 150 ℃, 液化时间为 80 min, 质量浓度 36% 硫酸催化剂用量为 6%。

2.3 桉树树皮液化物树脂的性能表征

2.3.1 氢氧化钠摩尔比对树脂性能的影响 在反应条件不变的情况下，调整氢氧化钠用量与树皮液化物的摩尔比值为 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5。从表 2 结果可以看出：树脂物的黏度都在 24 s 左右，相差不是很大。氢氧化钠的用量比值为 0.3 时，树脂物的黏度达到最大值。用液化物树脂所压制的三层胶合板，其干湿强度都达到国家的标准要求。氢氧化钠的量从 0.2 变化到 0.5 时，胶合强度先升高后降低，说明过多的氢氧化钠会使产物中残留有未反应的碱性物，降低树脂胶的胶合性能。

2.3.2 甲醛摩尔比对树脂性能的影响 在其他条件相同时，选择甲醛与树皮液化物的摩尔比值为

表 1 正交试验表

Table 1 Orthogonal experiments

实验号	液固比	液化温度/℃	液化时间/min	残渣率/%
1	4:1	145	90	30.60
2	10:3	145	80	14.30
3	3:1	145	100	30.00
4	4:1	150	80	8.20
5	10:3	150	100	7.40
6	3:1	150	90	26.20
7	4:1	155	100	16.50
8	10:3	155	90	14.80
9	3:1	155	80	19.70
k_1 平均值	18.43	24.97	14.07	
k_2 平均值	12.17	13.93	23.87	
k_3 平均值	25.30	17.00	17.97	
极差 R	13.13	11.03	9.80	
因素主-次			ABC	
优选方案			$A_2B_2C_1$	

1.3, 1.4, 1.5 和 1.6 进行缩聚。表 2 结果表明: 随着甲醛比值的增大, 固含量的变化不大。树脂胶的黏度随着甲醛量的增加而增大, 说明甲醛量的增大可以使树脂化反应更加充分, pH 值随着甲醛量的增大而变少。而胶合性能随着甲醛的增加有小幅度的增长, 在甲醛值为 1.6 时胶合强度达到最大值, 干状胶合强度为 1.829 9 MPa, 湿状胶合强度为 0.912 8 MPa。

表 2 液化物树脂的性能表征

Table 2 Properties indication of liquefied resin

试验号	树脂化条件			桉树皮液化物树脂性能特征					
	甲醛摩尔比	水摩尔比	缩聚温度/°C	氢氧化钠摩尔比	黏度/(Pa·s)	pH 值	固含量/%	干胶合强度/MPa	湿胶合强度/MPa
1	1.5	8.0	85	0.2	24.6	10.5	47.30	1.530 8	0.763 3
2	1.5	8.0	85	0.3	25.5	10.8	47.63	1.822 1	0.904 7
3	1.5	8.0	85	0.4	24.8	11.0	46.78	1.623 0	0.840 9
4	1.5	8.0	85	0.5	23.2	11.2	46.54	1.782 5	0.843 3
5	1.5	8.0	85	0.3	25.2	11.4	50.09	1.419 9	0.679 4
6	1.4	8.0	85	0.3	26.5	10.8	49.71	1.352 8	0.598 9
7	1.6	8.0	85	0.3	28.4	10.5	50.70	1.829 9	0.912 8
8	1.6	7.0	85	0.3	25.2	11.8	50.47	1.603 6	0.832 5
9	1.6	7.5	85	0.3	26.5	11.5	50.73	1.602 8	0.879 3
10	1.6	8.5	85	0.3	27.4	10.5	50.09	1.534 0	0.804 0
11	1.6	8.0	80	0.3	25.5	11.5	49.38	1.652 7	0.812 3
12	1.6	8.0	90	0.3	29.5	10.8	51.90	1.629 0	0.817 0
	1.6	8.0	95	0.3	31.0	10.5	53.70	1.851 9	1.188 8

2.3.3 水摩尔比值对树脂性能的影响 在其他工艺条件相同时, 考察水与树皮液化物的摩尔比值为 7.0, 7.5, 8.0 和 8.5 时的缩聚实验效果。结果显示, 随着水比值的增加, 树脂胶的黏度先升高后降低, 水的比值在 7.0 到 8.0 在这个范围内, 黏度增加, 从 8.0 到 8.5, 黏度下降了, 说明水分在树脂胶制备的过程中, 起到调节促进的作用, 它作为反应物参与缩聚反应(表 2)。而且过多的水会作为溶剂稀释了树脂胶, 所以树脂胶的黏度才会下降。这说明当水的比值为 8.0 时是树脂化最适合的比值, 其制备出来的树脂胶的胶合强度也达到国家标准要求。

2.3.4 缩聚温度对树脂性能的影响 考察树脂的缩聚温度为 80, 85 和 90 °C 时的性能。从结果看出: 随着缩聚温度的提升, 树脂胶的黏度逐渐升高, 当缩聚温度为 95 °C 时, 树脂胶的黏度已经达到 31 Pa·s, 达到了胶黏剂的黏度要求。树脂胶的固含量也随缩聚温度的升高而增大, 固含量量大说明反应生成的树脂胶的量多。另外, 缩聚温度的高, 制备出的树脂胶的胶合强度也增大了。结果表明: 在缩聚温度为 95 °C 时, 制备的树脂胶的胶合强度最好。

2.4 桉树皮苯酚液化物树脂胶合性能测试

用确定的较佳的液化工艺进行液化, 然后以液化物树脂为计算基准, 取甲醛摩尔比为 1.6, 氢氧化钠摩尔比为 0.3, 水摩尔比为 8.0, 缩聚温度 95 °C 的树脂化工艺制备树脂胶黏剂, 按设定的压板试验条件进行液化树脂胶压板试验, 通过广西壮族自治区产品质量监督检验院的检测: 用桉树液化物树脂压制的胶合板的含水率为 10%, 在技术要求范围内; 胶合强度的平均值为 0.835 8 MPa 在 II 类胶合板的技术要求内(≥ 0.7 MPa, 即 I 类胶合板的胶合强度指标值); 甲醛释放量为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即室内用胶合板的甲醛释放量的 E2 级别值), 所以属于 E2 级别。

3 结论

桉树皮苯酚液化效果受到液固比的影响最大, 其次依次为液化温度、液化时间。通过单因数法和

正交实验法相结合, 得出桉树树皮较理想的液化工艺条件: 苯酚与桉树树皮量的比为 10 : 3, 液化温度为 150 ℃, 液化时间为 80 min, 质量浓度为 36% (360 g·L⁻¹) 硫酸催化剂用量为液化物总量的 6%。

树脂化实验中, 缩聚温度是影响树皮液化物树脂化的一个主要因素。随着缩聚温度的增加, 桉树树皮液化物树脂胶的胶合强度增大。

桉树树皮液化树脂胶压制的胶合板, 经广西壮族自治区产品质量监督检验院的检测满足 I 类胶合板强度, 甲醛释放量属于 E2 级别。

参考文献:

- [1] 陈少雄, 刘杰锋, 孙正军. 桉树生物质能源的优势、现状和潜力[J]. 生物质化学工程, 2006, **40** (12): 119 - 128.
CHEN Shaoxiong, LIU Jiefeng, SUN Zhengjun. Superiority, situation and potential of *Eucalyptus* for bioenergy [J]. *Biom Chem Eng*, 2006, **40** (12): 119 - 128.
- [2] 林小珠, 林成辉. 开发桉树作为生物质能源的思考[J]. 能源与环境, 2006 (4): 106 - 107.
LIN Xiaozhu, LIN Chenghui. Thinking of develop *Eucalyptus* as a biomass energy [J]. *Energy Environ*, 2006 (4): 106 - 107.
- [3] 项东云, 陈健波, 刘建. 广西桉树资源和木材加工现状与产业发展前景[J]. 广西林业科学, 2008, **37** (4): 175 - 178.
XIANG Dongyun, CHEN Jianbo, LIU Jian. Current status and development prospect of *Eucalyptus* resource and timber processing in Guangxi [J]. *Guangxi For Sci*, 2008, **37** (4): 175 - 178.
- [4] 郑志方. 树皮化学与利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1988.
- [5] 何江, 吴书泓. 木材的液化及其高分子材料中的应用[J]. 木材工业, 2002, **16** (2): 9 - 11, 18.
HE Jiang, WU Shuhong. Liquefaction of wood and its applications in polymer materials [J]. *China Wood Ind*, 2002, **16** (2): 9 - 11, 18.
- [6] 罗蓓, 秦特夫. 人工林杉木、杨木的苯酚液化及其产物的树脂化研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2004.
LUO Bei, QIN Tefu. *Study on Liquefaction of Plantation Grown Chinese Fir and Poplar by Phenol and Their Resinification* [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2004.
- [7] 揭淑俊, 张求慧. 杉木苯酚液化物树脂的合成及应用[D]. 北京: 北京林业大学, 2007.
JIE Shujun, ZHANG Qiuhui. *Synthesis and Application of Resins Based on Liquefied Product from Chinese Fir with Phenol* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.
- [8] 张晨霞, 黄金田. 沙柳、柠条和杨木苯酚液化及其产物的树脂化研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2006.
ZHANG Chenxia, HUANG Jintian. *Study on the Liquefaction of Salix, Caragana and Poplar in Phenol and Resinification of Liquefied Products* [D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2006.
- [9] 邹局春, 郑志锋, 张宏健. 生物质苯酚液化产物在模塑材料中的应用[J]. 林业科技开发, 2007, **21** (2): 15 - 17.
ZOU Juchun, ZHENG Zhifeng, ZHANG Hongjian. Application of phenol resultants of liquefied biomass to molding materials [J]. *China For Sci Technol*, 2007, **21** (2): 15 - 17.
- [10] 马晓军, 赵广杰. 木材苯酚液化物的纳米纤维制备工艺[J]. 西北林学院学报, 2007, **22** (5): 155 - 158.
MA Xiaojun, ZHAO Guangjie. On technology of nanofiber prepared wood liquefaction products in phenol [J]. *J Northwest For Univ*, 2007, **22** (5): 155 - 158.
- [11] 张求慧. 木材苯酚液化及其生成物的树脂化[D]. 北京: 北京林业大学, 2005.
ZHANG Qiuhui. *Liquefaction of Wood in Phenol and the Resinification of the Phenolated Wood* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2005.
- [12] 张玉仓, 迟青山, 孙岩峰. 木材液化及其在聚氨酯胶黏剂上的应用研究[J]. 林产化学与工业, 2007, **27** (5): 73 - 77.
ZHANG Yucang, CHI Qingshan, SUN Yanfeng. Research of liquefaction of wood and its utilization for polyurethane adhesives [J]. *Chem Ind For Prod*, 2007, **27** (5): 73 - 77.
- [13] 罗蓓, 秦特夫, 李改云. 木材液化及其利用[J]. 木材工业, 2004, **18** (5): 5 - 14.
LUO Bei, QIN Tefu, LI Gaiyun. Liquefaction of wood and its utilizations [J]. *China Wood Ind*, 2004, **18** (5): 5 - 14.