

杉木树皮的苯酚液化研究

叶结旺, 傅深渊, 于红卫, 槐敏

(浙江农林大学 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 浙江 临安 311300)

摘要: 以苯酚为液化剂, 对杉木 *Cunninghamia lanceolata* 树皮进行了液化实验。分析了反应温度、液比(苯酚与杉木树皮的质量比)、催化剂的种类和用量及液化时间对液化反应的影响。结果表明: 与盐酸和磷酸相比, 硫酸对杉木树皮的液化具有较好的催化效果; 适宜液化工艺条件为: 以 72% (720 g·kg⁻¹) 硫酸为催化剂, 用量为 0.15 mL·g⁻¹, 液化时间为 1.0 h, 反应温度为 150 °C, 液比为 3, 此时液化残渣率为 9.97%。利用傅里叶红外光谱(FTIR)分析了杉木树皮及其液化产物的结构特征, 结果显示杉木树皮的化学组分发生了明显的酚化反应。图 6 表 1 参 20

关键词: 林产化学加工; 杉木树皮; 液化; 苯酚; 傅里叶红外光谱

中图分类号: S781.43 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2011)03-0460-06

Liquefaction of Chinese fir bark in the presence of phenol

YE Jie-wang, FU Shen-yuan, YU Hong-wei, HUAI Min

(National Engineering and Technology Research Center of Wood-based Resources Comprehensive Utilization, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: To assess the feasibility of using *Cunninghamia lanceolata* (Chinese fir) bark as a raw material for the formulation of phenol based adhesives, the liquefaction technique for Chinese fir bark was studied using phenol as the liquefacient. The effects of reaction temperature, liquid ratio (phenol/Chinese fir bark), reaction time, as well as kinds and usage of catalysts [hydrochloric acid (HCl), phosphoric acid (H₃PO₄), and sulfuric acid (H₂SO₄)] on liquefaction were investigated. Also, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the structure of Chinese fir bark and its liquefaction products. Results showed that, compared to HCl and H₃PO₄, H₂SO₄ had an excellent catalytic effect on the liquefaction of Chinese fir bark, and that a lower residue yield was obtained. Optimum liquefaction conditions were: liquefaction time 1.0 h, liquefaction temperature 150 °C, liquid ratio 3/1, H₂SO₄ as a catalyst 72% (720 g·kg⁻¹), and catalyst dosage 0.15 mL·g⁻¹. With these conditions, the liquefaction residue rate was 9.97%. This indicated that the chemical components of Chinese fir bark were subjected to phenolization reactions. With additional studies of resole formation and glue mix formulations, it is anticipated that a resin adhesive from liquefied Chinese fir bark with improved bond quality can be developed. [Ch, 6 fig. 1 tab. 20 ref.]

Key words: chemical processing of forest products; *Cunninghamia lanceolata* (Chinese fir) bark; liquefaction; phenol; Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)

杉木 *Cunninghamia lanceolata* 是中国特有的速生商品材树种, 具有速生丰产和材性优良等特点, 是建筑、家具、桥梁、造船、造纸及木纤维等工业的优良原材料。杉木采伐和加工过程中产生了大量的枝桠材、树皮等剩余物。近年来杉木枝桠材已被广泛利用, 然而树皮除了部分地区作为薪材以及作为农村茅棚屋顶覆盖材料外, 大部分被遗弃。杉木树皮资源约占杉木生物量的 11.50%, 目前, 只有少数研究

收稿日期: 2010-09-15; 修回日期: 2010-11-29

基金项目: 浙江省科学技术面上项目(2010C32047, 2009C22025); 浙江农林大学青年教师创新团队项目(2009RC03); 浙江农林大学科研发展基金资助项目(2008FK68)。

作者简介: 叶结旺, 讲师, 从事生物质化学转化与利用研究。E-mail: yjw0418@zafu.edu.cn

者开展杉木树皮的综合利用研究^[1-2], 从资源的综合利用角度出发, 最大限度地提高杉木综合利用率, 对缓解木材资源匮乏压力、节约有限的木材资源具有重要的意义。液化技术是一种能够使生物质得到综合利用的方法, 可使固体生物质大分子降解成具有反应活性的液态小分子, 从而转化成新的高分子材料。生物质的苯酚液化是在一定的条件下, 将木质材料与苯酚反应, 使纤维素、半纤维素和木质素大分子降解为具有一定反应活性的液体物质, 可用于制造胶黏剂^[3-5]、模塑材料^[6]、泡沫塑料^[7]等, 应用前景十分广泛。笔者以杉木树皮为原料, 探讨了液化剂用量、催化剂种类和用量、液化温度及液化时间对杉木树皮苯酚液化残渣率的影响, 对液化工艺进行了优化, 并用傅立叶红外光谱分析法对其液化产物的结构进行了分析。

1 实验

1.1 实验材料

1.1.1 实验原料 杉木树皮采自临安木材加工厂, 经植物粉碎机粉碎后, 筛选出 20 ~ 80 目的树皮粉, 在 (105 ± 2) °C 的干燥箱内干燥至绝干, 密封储存待用。硫酸、苯酚和甲醇等均为分析纯。

1.1.2 实验仪器 傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司 IR Prestige-21 型), FZ102 型植物粉碎机, 电子调温加热套。

1.2 实验方法

1.2.1 杉木树皮化学成分的测定 原料中水分、抽出物、木质素、纤维素和综纤维素质量分数等的测定均按照 GB/T 2677-1993 进行。

1.2.2 杉木树皮的苯酚液化 将干燥后的杉木树皮粉、苯酚按照一定质量比加入带有冷凝装置和温度计的四口烧瓶中。升温, 同时开起搅拌器, 待温度升至与设定温度相差 10 °C 时, 加入催化剂。继续升温到设定温度时开始记时, 反应到预定时间后将反应物迅速冷却至室温。同时进行平行实验, 取其算术平均值作为测定结果, 2 次测定计算值间相差不超过 1.0%。

1.2.3 液化产物残渣率的测定 液化产物用 2 ~ 3 倍体积甲醇稀释, 然后用 Toyo GA100 玻璃滤纸过滤, 用甲醇反复洗涤, 直至滤液变为无色。残渣在干燥箱中干燥至恒量(105 °C 条件下干燥 12.0 h 以上), 称量, 计算残渣率。残渣质量与初始杉木树皮粉的质量之比即为残渣率。

1.2.4 傅立叶变换红外光谱分析(FTIR) 利用日本岛津公司 IR Prestige-21 型傅立叶红外光谱仪进行杉木树皮粉与液化产物的 FTIR 测试。杉木树皮粉采用溴化钾压片法, 液化产物经过浓缩后为膏状物, 其测定采用衰减全反射光谱(ATR)法。扫描次数为 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} 的中红外区。

2 结果与讨论

2.1 杉木树皮的化学组分分析

杉木树皮各化学组分及抽提物质量分数如表 1 所示。表 1 中也给出了杉木木粉的化学组分及抽提物^[8]。从表 1 中可以看出: 树皮的 1%(10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)氢氧化钠的抽提物、热水抽提物质量分数和木质素质量分数都要明显高于杉木, 而纤维素和聚戊糖的质量分数却低于杉木。杉木树皮 1%(10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)氢氧化钠抽出物中除含热水抽出物(单宁、树胶、糖类等)外, 绝大部分是酚酸类物质。木质素是液化过程中较易液化的部分, 酚酸类物质和木质素质量分数较高说明杉木树皮应该具有较好的液化反应性。

表 1 杉木树皮和杉木的的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Chinese fir bark and Chinese fir

原料	抽提物/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				木质素/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	纤维素/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	聚戊糖/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	灰分/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	氢氧化钠	冷水	热水	苯-醇				
杉木	149.8		50.8	43.1	329.4	474.0	112.5	5.4
杉木树皮	455.8	76.5	158.7	110.2	387.2	281.2	70.8	19.6

2.2 影响液化效果的因素分析

2.2.1 液化工艺参数的选择 以苯酚为液化剂的生物质液化过程中, 温度、液比和催化剂用量等的影响都比较大, 其中温度对液化过程的影响最为显著, 其次是液比和催化剂用量^[9]。参考相关资料和文献^[10-12], 选取盐酸(36%, 360 g·kg⁻¹), 磷酸和硫酸(72%, 720 g·kg⁻¹)为催化剂, 催化剂用量(各种酸的浓度换算为100%进行计量, 相对于单位质量原料的体积)为0.05 ~ 0.35 mL·g⁻¹, 液化时间为0.5 ~ 2.0 h, 液化温度为100 ~ 160 °C, 液比(即苯酚与杉木树皮的质量比)为1 ~ 5。下面将进一步通过单因素实验, 分析各因素对液化效果的影响, 确定最佳的液化条件。

2.2.2 催化剂的种类对液化的影响 在反应温度为130 °C, 反应时间为1.0 h, 液比为3时, 催化剂用量(相对于单位质量杉木树皮的体积)为0.15 mL·g⁻¹的反应条件下, 分别选用了72%(720 g·kg⁻¹)的硫酸、盐酸和磷酸作为催化剂进行实验, 3种催化剂对杉木树皮苯酚液化的催化效果对比如图1所示。由图1可见: 在相同的反应条件下, 采用72%(720 g·kg⁻¹)的硫酸的催化效果最佳, 表现为残渣率最低, 为12.95%, 而采用盐酸和磷酸为催化剂时, 液化效果不理想, 残渣率分别为36.78%和67.35%。盐酸的催化效果优于磷酸, 采用磷酸催化大部分杉木树皮难以被液化。故优先选择72%(720 g·kg⁻¹)的硫酸作为杉木树皮液化的催化剂。

2.2.3 反应温度的影响对液化的影响 温度对液化过程的影响最为显著。一般来说, 随着反应温度的升高, 液化产物中化合酚的含量以及液化残渣率分别呈上升和下降的趋势^[13]。在液比为3, 催化剂用量为0.15 mL·g⁻¹, 反应时间为1.0 h的条件下, 反应温度对杉木树皮液化产物残渣率的影响见图2。由图2可以看出, 随着反应温度的升高, 液化残渣率的总趋势降低。但是在不同的温度范围, 液化残渣率降低的幅度并不相同。从图中可以看出: 出现了3个阶段, 其中120 ~ 130 °C是重要的转折点。在温度升高的初期, 即从100 ~ 120 °C, 残渣率曲线下降缓慢, 说明反应温度在此范围内对液化程度的影响较小。在温度升高的中期, 即从120 ~ 130 °C, 液化残渣率随温度的升高下降趋势明显, 残渣率由35.26%下降到12.95%。当反应温度高于130 °C时, 残渣率曲线的变化又趋于平缓, 液化反应的效率趋于稳定。温度达到150 °C时, 液化残渣率最低, 为9.97%。当温度从150 °C上升到160 °C, 残渣率不但没有继续降低, 反而增加了0.71%, 可能是因为液化后的产物在较高温度条件下, 又发生了缩聚反应, 使部分低分子化合物重新聚合生成了一定量的不溶物。因此, 选择150 °C为适宜的液化温度。

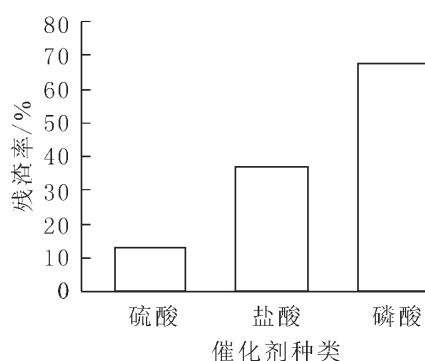


图1 催化剂种类对液化的影响

Figure 1 Effect of kinds of catalysts on the liquefaction of Chinese fir bark

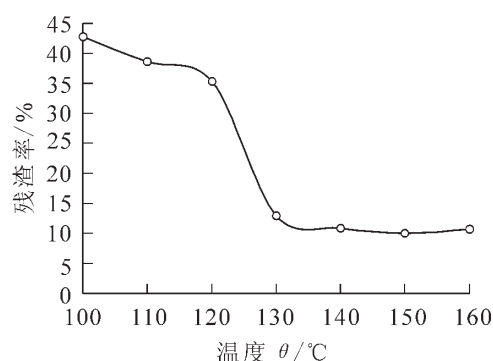


图2 反应温度对液化的影响

Figure 2 Effect of temperature on the liquefaction of Chinese fir bark

2.2.4 催化剂用量对液化的影响 催化剂能降低液化反应的温度, 强酸性催化剂对液化反应的效率和形式都有显著的影响。反应温度为130 °C, 反应时间为1.0 h, 液比为3时, 硫酸用量对杉木树皮粉液化产物残渣率的影响如图3所示。由图3可知, 随着催化剂用量的增加, 液化产物残渣随之降低。催化剂的用量为0.05 mL·g⁻¹时, 对杉木树皮液化的催化效果不显著, 残渣率高达46.16%。而当催化剂的用量增加到0.15 mL·g⁻¹时, 残渣率仅为12.95%, 催化效果明显。当催化剂的用量高于0.15 mL·g⁻¹时, 残渣率降低不明显, 说明进一步增加催化剂在反应体系中的浓度对液化反应没有显著效果。考虑硫酸对设备的腐蚀作用及经济因素, 选用0.15 mL·g⁻¹的硫酸用量较为合适。

2.2.5 液比的影响对液化的影响 由于苯酚对杉木树皮粉组分具有催化分解作用和抑制中间产物再缩聚的作用，使液比成为影响液化反应的重要因素^[14]。图 4 为液比对杉木树皮粉液化产物残渣率的影响，其他反应条件为：反应温度为 130 ℃，反应时间为 1.0 h，催化剂用量为 0.15 mL·g⁻¹。从图 4 可以看出：随着液比加大，液化产物的残渣率下降。液比由低向高增加时残渣率的数值变化出现了 2 个阶段：在第 1 阶段，液比由 1 增加到 3 时，残渣率下降速度较快，由为 68.54%降低为 12.95%，下降了 55.59%。第 2 阶段，当液比由 3 增加到 5 时，液比对残渣率影响不明显，说明此阶段液化反应趋于平衡。有研究者^[15-16]指出，高料液比条件下的液化产物处于低分子量和窄分子量分布范围，这对液化产物的利用是有利的。实验结果表明：在所选定的液比条件下，当液比在 2~3 时，提高液比能有效的提高液化效率；但是当液比大于 3 时，液比增加对液化残渣率的提高没有明显效果。

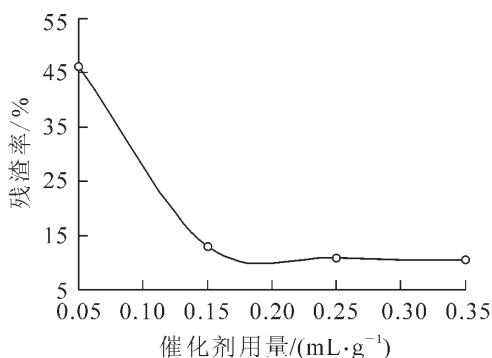


图 3 催化剂用量对液化的影响

Figure 3 Effect of catalyst dosage on the liquefaction of Chinese fir bark

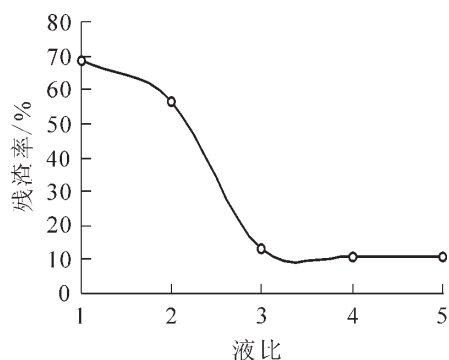


图 4 液比对液化的影响

Figure 4 Effect of liquid ratio on the liquefaction of Chinese fir bark

2.2.6 反应时间对液化的影响 反应时间是影响杉木树皮粉液化反应的一个重要因素。当液比为 3，催化剂用量为 0.15 mL·g⁻¹，反应温度为 130 ℃时，反应时间对杉木树皮粉液化产物残渣率的影响见图 5。从图 5 中可以看出：随着反应时间的延长，液化产物残渣率出现明显下降趋势。在反应开始的 0.5 h 内，杉木树皮粉液化效果非常明显，液化的残渣率为 33.62%。反应时间为 1.0 h 时，残渣率为 12.95%，残渣率下降幅度开始减缓。当反应时间为 1.5 h，残渣率为 11.28%，液化产物的残渣率仅降低了 1.67%。而当时间从 1.5 h 增加到 2.0 h 时，残渣率却上升了 1.37%。主要原因是随着液化反应的进行，作为液化试剂的苯酚在反应体系中的浓度逐渐降低，液化速率就会逐渐下降，而随着反应时间的过度延长，已经液化的木质素单元等结构在酸性条件下可能发生缩聚，变成了不溶物，使得残渣率有所回升^[17]。上述实验结果表明：在液化反应的初始阶段，反应时间的延长能显著提高杉木树皮粉的液化率，反应时间达到一定值时，杉木树皮粉的液化率提高缓慢。因此，反应时间选 1.0 h 较合适。综合以上因素的分析，确定杉木树皮液化的最佳工艺条件为：催化剂为 72% (720 g·kg⁻¹) 的硫酸，用量为 0.15 mL·g⁻¹，液化时间为 1.0 h，液化温度为 150 ℃，液比为 3。此时液化残渣率为 9.97%。

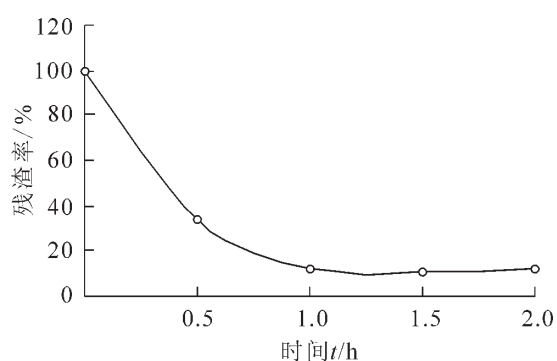


图 5 反应时间对液化的影响

Figure 5 Effect of reaction time on the liquefaction of Chinese fir

2.3 杉木树皮液化产物的傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析

图 6 是杉木树皮粉及其苯酚液化物的傅立叶红外光谱 (FTIR) 谱图。从中可以看出：两者在结构上发生了较大的变化，并且峰形变化主要集中在 1 000 ~ 1 800 cm⁻¹ 波段。

根据重要基团振动的红外光谱区域的对应关系^[18-20]，比较杉木树皮粉和液化产物的 FTIR 红外光谱可知：3 406 cm⁻¹ 代表纤维素晶格结构中的羟基—OH 伸缩振动峰，而液化产物中的羟基伸缩振动峰向低波数 (3 362 cm⁻¹) 位移，且峰变小变宽，这表明杉木树皮中的羟基在经过液化反应后发生了变化，

可能是由于木材组分纤维素的晶格结构遭到破坏而引起的。与杉木树皮粉 2921 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰相比, 液化物在该处的峰明显减弱。树皮粉的 C=O 伸缩振动(木聚糖乙酰基 $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) 在 1738 cm^{-1} 处, 而该峰在液化物谱图中则位移到 1706 cm^{-1} 且峰强减弱, 说明树皮中的半纤维素在液化反应中被降解。 1605 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 代表苯环骨架振动, 液化物该基团吸收峰比原树皮粉明显增强, 说明较多木质素液化降解成低分子物质, 而且从图 5 中看到液化物在 1226 cm^{-1} 处出现了明显的酚羟基的 C—O

伸缩振动吸收峰, 说明缩合 G 型木质素 \rightarrow 醚化 G 型木质素, 即酸性条件下木质素很容易缩合; 液化物中 1513 cm^{-1} 处显著增强。这是芳核存在的重要标志之一, 也是木质素中苯环骨架振动的贡献, 证明液化使树皮中的化学组分与苯酚发生了化学反应, 导致原木材化学组分在分子结构上发生了变化, 产生了更多的具有反应活性的芳核衍生物^[17]。树皮谱图 1268 cm^{-1} 处为半纤维素乙酰氧基 CO—OR 伸缩振动和木质素中苯环-氧键伸缩振动, 该峰在液化物中消失说明液化反应后半纤维素和木质素均充分降解。

液化物中代表苯环上单取代的 691 cm^{-1} , 吸收峰明显增强, 代表芳环邻位、对位取代的 833 cm^{-1} 和 754 cm^{-1} , 2 处吸收峰也明显增强, 表明苯环上有不同取代基的化合物生成, 证实液化过程中苯酚与树皮组分发生了反应。

3 结论

通过单因素实验, 分析了催化剂种类、液化时间、液化温度、液比和催化剂用量对液化残渣率的影响。优选 72% ($720\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的硫酸为杉木树皮液化实验所用的催化剂, 以 72% ($720\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的硫酸为催化剂的条件下进一步研究得出了较佳的液化条件为: 液化时间为 1.0 h , 反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 液比为 3, 催化剂用量为 $0.15\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此时, 杉木树皮液化的残渣率为 9.97% 。

傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析表明杉木树皮液化反应中苯酚与木材组分发生了明显酚化反应, 木材组分纤维素的晶结构遭到破坏, 液化反应后半纤维素和木质素均充分降解。

参考文献:

- [1] 黄儒珠, 林巧佳. 杉木树皮制木材用胶黏剂的研究[J]. 福建林学院学报, 1995, **15** (2): 129 - 135.
HUANG Ruzhu, LIN Qiaojia. A study on the adhesive made from Chinese fir bark for plywood use [J]. *J Fujian Coll For*, 1995, **15** (2): 129 - 135.
- [2] 蒋启海, 刘玉环, 李资玲, 等. 均匀设计法优选杉树皮常压快速液化工艺[J]. 福建林业科技, 2006, **33** (1): 80 - 82.
JIANG Qihai, LIU Yuhuan, LI Ziling, *et al.* Optimized technology for bark of *taxus* rapid liquefaction under atmospheric pressure by uniform design [J]. *J Fujian For Sci Technol*, 2006, **33** (1): 80 - 82.
- [3] 傅深渊, 余仁广, 杜波, 等. 竹材残料液化及其液化物胶黏剂的制备[J]. 林产工业, 2004, **31** (3): 35 - 38.
FU Shenyuan, YU Renguang, DU Bo, *et al.* Liquefaction of bamboo preparation of liquefied bamboo adhesive [J]. *China For Prod Ind*, 2004, **31** (3): 35 - 38.
- [4] 李改云, 江泽慧, 任海青. 木质生物材料苯酚液化及其在树脂中的应用[J]. 粘接, 2006, **27** (4): 28 - 31.
LI Gaiyun, JIANG Zehui, REN Haiqing. Review on liquefaction of woody biomass in presence of phenol and application of liquefied phenolated wood in resin [J]. *Adhesion*, 2006, **27** (4): 28 - 31.
- [5] KOBAYASHI M, TUKAMOTO K, TOMITA B. Application of liquefied wood to a new resin system synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins [J]. *Holzforchung*, 2000, **54** (1): 93 - 97.
- [6] ZHANG Qiuhui, ZHAO Guangjie, YU Lili, *et al.* Preparation of liquefied wood-based resins and their application in

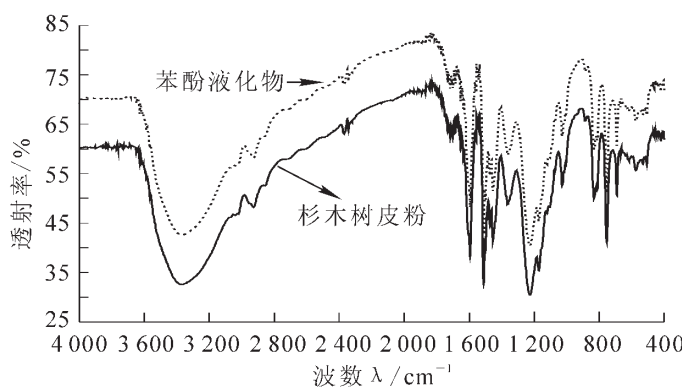


图 6 杉木树皮及液化产物的傅立叶红外光谱图谱

Figure 6 FTIR spectra of Chinese fir bark and its liquefying reactant

- molding material [J]. *For Stud China*, 2007, **9** (1): 51 – 56.
- [7] LEE S H, TERAMOTO Y, SHIRAISHI N. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam [J]. *J Appl Poly Sci*, 2002, **84**: 468 – 472.
- [8] 王宗德, 范国荣, 彭锦云. 江西杉木木材纤维形态及化学成分研究[J]. 江西农业大学学报, 2001, **23** (1): 112 – 115.
- WANG Zongde, FAN Guorong, PENG Jinyun. Studies on the fiber shape and chemical composition of the wood of *Cunninghamia lanceolata* in Jiangxi Province [J]. *Acta Agric Univ Jiangxi*, 2001, **23** (1): 112 – 115.
- [9] 黄金田, 张晨霞, 高冠慧. 沙柳、柠条、杨木的苯酚液化工艺研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2006, **30** (5): 67 – 70.
- HUANG Jintian, ZHANG Chenxia, GAO Guanhui. Liquefaction of *Salix*, *Caragana* and *Populus* in the presence of phenol [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2006, **30** (5): 67 – 70.
- [10] 李改云, 秦特夫, 黄洛化. 酸催化下苯酚液化木材的制备与表征[J]. 木材工业, 2005, **19** (2): 28 – 31.
- LI Gaiyun, QIN Tefu, HUANG Luohua. Preparation and characterization of liquefied wood in presence of phenol under acid catalysis [J]. *China Wood Ind*, 2005, **19** (2): 28 – 31.
- [11] 张求慧, 赵广杰, 陈金鹏. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响[J]. 北京林业大学学报, 2004, **26** (5): 66 – 70.
- ZHANG Qiuhui, ZHAO Guangjie, CHEN Jinpeng. Effects of acid catalysts on liquefaction of wood in phenol [J]. *J Beijing For Univ*, 2004, **26** (5): 66 – 70.
- [12] 郭贵全, 卢卓敏, 湛凡更. 植物纤维液化制备高分子材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21** (1): 34 – 38.
- GUO Guiquan, LU Zhuomin, ZHAN Fangeng. The advance of studying on polymer materials made by liquefied lignocellulosic fiber [J]. *Poly Mater Sci Eng*, 2005, **21** (1): 34 – 38.
- [13] 罗蓓, 秦特夫, 李改云. 木材的液化及其利用[J]. 木材工业, 2004, **18** (5): 5 – 7, 14.
- LUO Bei, QIN Tefu, LI Gaiyun. Liquefaction of wood and its utilizations [J]. *China Wood Ind*, 2004, **18** (5): 5 – 7, 14.
- [14] 李小科. 竹材加工剩余物酚化及其胶黏剂制造技术[D]. 南京: 南京林业大学, 2006.
- LI Xiaoke. *Bamboo Residue Liquefied and a Manufacturing Technique of Glue* [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2006.
- [15] 张世润, 王岩, 刘曙辉. 木材液化[J]. 东北林业大学学报, 2000, **28** (6): 95 – 98.
- ZHANG Shirun, WANG Yan, LIU Shuhui. Liquefaction of wood [J]. *J Northeast For Univ*, 2000, **28** (6): 95 – 98.
- [16] 童朝晖, 潘学军. 木质生物原料的液化[J]. 林产工业, 2000, **27** (6): 3 – 5, 10.
- TONG Zhaohui, PAN Xuejun. Liquefaction of woody biomass [J]. *China For Prod Ind*, 2000, **27** (6): 3 – 5, 10.
- [17] 焦真真, 张求慧, 李建章, 等. 芦竹苯酚液化工艺的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, **36** (12): 4825 – 4827.
- JIAO Zhenzhen, ZHANG Qiuhui, LI Jianzhang, *et al.* Study on the technology of giant reed liquefaction in phenol [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2008, **36** (12): 4825 – 4827.
- [18] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [19] 揭淑俊. 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. *Synthesis and Application of Resins Based on Liquefied Product from Chinese Fir with Phenol* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.
- [20] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.