

酚液化麻竹應用於Resol型水溶性 PF樹脂製備及其性質

李文昭¹ 陳奕君^{2*}

(收件日期：民國104年8月25日、接受日期：民國104年9月18日)

【摘要】本研究將麻竹粉(*Dendrocalamus latiflorus* Munro; ma bamboo)以酚為溶劑，以鹽酸(HCl)及硫酸(H₂SO₄)為催化劑進行液化處理，液化麻竹(Liquefied ma bamboo; LB)分別以C-LB(鹽酸)及S-LB(硫酸)為代號，福馬林於甲醛/酚莫耳比1.8/1.0及2.0/1.0條件下製備Resol型水溶性高溫硬化型酚醛樹脂(Phenol-formaldehyde resins; PF)，並探討其合成樹脂之一般性質、熱硬化性及膠合強度。由試驗結果得知，以H₂SO₄為催化劑之液化麻竹殘渣率較低，粘度較高，分子量較大。以S-LB為酚原料之PF樹脂在反應過程粘度增加快速，其合成樹脂有較大粘度，較短膠化時間。DSC熱分析顯示以C-LB為酚原料之PF樹脂之硬化反應較緩和，以S-LB為酚原料者在較低溫即發生激烈之硬化反應，然硬化反應之放熱量較小。合板膠合強度顯示以C-LB為酚原料之PF具備CNS 1349標準所規範之膠合強度，以S-LB為酚原料者則缺乏耐水膠合強度。

【關鍵詞】液化竹材、麻竹、酚醛樹脂、熱示差掃描卡量

PROPERTIES OF RESOL-TYPE PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN PREPARED FROM *DENDROCALAMUS LATIFLORUS*

Wen-Jau Lee¹ Yi-Chun Chen^{2*}

(Received: August 25, 2015; Accepted: September 18, 2015)

【Abstract】 In this study, liquefied ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus* Munro) C-LB and S-LB were prepared from liquefied Ma bamboo powder in phenol with H₂SO₄ and HCl as catalysts, respectively. Liquefied ma bamboo C-LB and S-LB was used as raw materials to prepare phenol-formaldehyde (PF) resins with the molar ratio of formaldehyde to phenol at 1.8 and 2.0. The characterization, curing behavior and adhesion properties of PF resins were investigated. The results showed that S-LB had less un-liquefied residue, higher viscosity and higher molecules weight than C-LB. PF resins from S-LB were quickly increasing viscosity during synthesis. PF

¹ 國立中興大學森林學系教授，40227 台中市南區國光路250號

Professor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, 250, Kuo Kuang Road Taichung 40227, Taiwan, ROC.

^{2*} 國立中興大學森林學系助理教授，40227 台中市南區國光路250號，通訊作者。

Assistant professor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, 250, Kuo Kuang Road Taichung 40227, Taiwan, ROC.
Corresponding Author. e-mail: chenyc@dragon.nchu.edu.tw

resins from S-LB had higher viscosity and shorter curing time than C-LB. Differential scanning calorimetry analysis showed that PF resins from S-LB had higher curing reactivity than C-LB. The results also indicated that PF resins from S-LB had curing reactivity at low temperature and lower exothermic heat than C-LB. The bonding strength of plywood prepared with resins from C-LB fulfilled the requirement of the CNS 1349 standard. On the other hand, plywood prepared with PF resins from S-LB lacked the water-resistant bonding strength.

【Key words】 Liquefied bamboo, Phenol-formaldehyde resins, *Dendrocalamus latiflorus* Munro, Differential scanning calorimetry.

I、前言

酚醛樹脂(Phenol-formaldehyde resins; PF)為最早被開發應用之合成樹脂，主要由酚與甲醛經聚縮合反應而得，硬化後之PF樹脂具備優異的強度性能及耐水性、耐候性、耐燃性。PF樹脂依合成條件不同可區分為Resol型及Novolak型兩種型態，其中Resol型水溶性高溫硬化PF樹脂為木材工業最重要的膠合劑之一，主要應用於木質板材製造等一次加工膠合。在北美地區PF樹脂佔木材一次加工膠合總用膠量的32%，其每年消耗量達568千噸(Terry, 2001)。

由於PF樹脂製備之原料酚為石化工業產品，為降低對石油之依賴，利用具備再生性特質之生物資源取代化石酚為許多研究者共同努力之目標。其中包含木質素(Vázquez *et al.*, 1995; Khan and Ashraf, 2007; Wang *et al.*, 2009)、單寧(Pizzi, 1982; Akaranta and Wankasi, 1999; 李文昭、劉正宇, 1996; 2000; Lee and Lan, 2006)、腰果核油(Lubi and Thachil, 2000)、木材熱裂解油(Lee *et al.*, 2014)等。而溶劑液化為將木質材料由固態轉換成液態的有效方法，其中以酚為溶劑之液化產物可全量應用於PF

樹脂製備。然由於Resol型PF樹脂乃酚與甲醛在鹼性環境下進行反應所得，Santana and Baumann(1996)指出將此酸性之液化木質材料應用於Resol型PF樹脂合成時須添加額外之NaOH以改變其pH值；Lee(2003)亦指出此酸性酚液化木質材料應用於Resol型PF樹脂合成時須在鹼性環境下進行，但與化石酚比較，須採用較緩和之反應條件。Alma and Baştürk(2006)指出此酚液化木質材料所製備之PF樹脂可應用於合板製造，此合板具備膠耐水膠合強力。Lee及 Liu(2003)及Hassan 等人(2009)則指出此酚液化木質材料為原料之PF樹脂可應用於粒片板製造。

竹為台灣森林之重要物種，全島約有15萬公頃(ha)竹林地，約占台灣林地面積之7.2%，竹具備生長快速，輪伐期短，約4-6年即可砍伐利用，為一最具潛力的森林資源之一。然因塑膠材料發達、工資高漲等原因，造成竹材加工業沒落，並導致竹林荒廢老化，同時因根系老化造成水土保持之隱憂。如何拓展竹材之多元利用為重要課題。本研究將以麻竹為原料，探討將酚液化麻竹應用於Resol型PF樹脂及做為合板製造用膠合劑之可行性。

II、材料及方法

(I) 試驗材料

麻竹(*Dendrocalamus latiflorus* Munro; Ma Bamboo; 液化用材料)、柳桉(*Shorea* spp.; lauan; 合板製造用單板)、相思樹(*Acacia confusa*; Taiwan acacia; 填料用樹皮粉, 通過200 mesh篩網); 化學試藥包含酚(Phenol; C_6H_5OH)、硫酸(Sulfuric acid; H_2SO_4)、鹽酸(Hydrochloric acid; HCl)、甲醇(Methanol; CH_3OH)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide; NaOH)、福馬林(Formalin; $HCHO_{(aq)}$)、鹽酸羥胺(Hydroxylamine hydrochloride)、溴化鉀(Potassium bromide; KBr)、醋酸酐(Acetic anhydride)、吡啶(Pyridine)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran; THF)、二氯甲烷(Dichloromethane)。

(II) 麻竹之液化處理

將氣乾麻竹研磨成粒徑通過2 mm篩網之竹粉, 以 $103 \pm 2^\circ C$ 烘箱加熱去除水分。液化處理時以酚為溶劑, HCl及 H_2SO_4 為催化劑, 其添加量分別為酚重量10%及5%, 設定液化藥劑與竹粉重量比3/1。先將液化藥劑置於四孔圓底反應瓶, 反應瓶各口分別裝上冷凝管、攪拌器及溫度計, 另一口則供竹粉添加用, 將液化溶劑加熱至 $110^\circ C$, 隨後將計算量麻竹粉分批加入反應瓶中, 至添加完畢後, 以HCl及 H_2SO_4 為催化劑者分別升溫至 $120^\circ C$ 與 $130^\circ C$, 並維持溫度反應60 min使進行液化反應。所得液化麻竹分別以C-LB及S-LB代表。

(III) 液化麻竹性質測定

1. 殘渣率: 取液化麻竹2-3 g, 精秤之, 以100 mL甲醇稀釋, 以G3玻璃濾杯過

濾, 殘留物以 $103 \pm 2^\circ C$ 烘箱乾燥至恆重, 由殘留物重計算液化殘渣率。

2. 不揮發分: 取約2-3 g之液化麻竹於鋁箔皿中, 精秤之, 以 $135 \pm 2^\circ C$ 烘箱乾燥至恆重計算其不揮發分。

3. 結合酚含量與自由酚含量: 由不揮發分計算。

結合酚含量 (%) = 不揮發分(%) - 液化時麻竹粉在反應液中重量百分率(%)。

自由酚含量 (%) = 液化時酚在反應液中重量百分率(%) - 結合酚含量(%)。

4. 黏度: 採用Brookfield單一圓筒迴轉式粘度計於 $25 \pm 2^\circ C$ 測定。

5. FT-IR光譜分析: 將液化麻竹以 $180^\circ C$ 減壓濃縮去除未反應酚、酸催化劑及水, 將乾燥液化麻竹與KBr以重量比1/100均勻混合, 並以 $60^\circ C$ 真空烘箱乾燥。測定時採用儀器為Mattson Genesis II紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscope), 檢測方式為散反射(Diffuse reflectance)檢測法, 檢測器為DTGS, 設定解析度為 4 cm^{-1} , 測定之波數範圍為 $400\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$, 掃描次數64次。

6. GPC分子量測定: 取液化竹材0.2 g, 加入體積比1/1之醋酸酐/吡啶混合溶液40 mL, 於常溫放置2天進行乙醯化反應, 隨後加入300 mL蒸餾水及150 mL二氯甲烷, 攪拌30 min, 靜置分離, 取下層二氯甲烷層, 於 $60^\circ C$ 下進行減壓蒸餾以去除二氯甲烷及殘留吡啶, 重複萃取二次; 取乙醯化液化麻竹樣品以THF調配成0.1%溶液, 以 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾膜過濾之; 分子量測定時採用儀器

為Hitachi L-6200A膠體滲透層析儀(Gel permeation chromatography; GPC)，檢測器為UV檢測器(L-4000)，使用波長280 nm，分離管柱為Shodex KF-802，樣品注入量為20 μ L，以THF為動相沖提液，動相流速1 mL/min。

(IV) 液化麻竹為基質PF樹脂合成

合成時將液化麻竹全量應用於PF樹脂製備，並以酚之分子量(94 g/mol)為液化麻竹取料之計量基準，設定甲醛/酚莫耳比1.8及2.0，NaOH/酚莫耳比0.6。將液化麻竹、福馬林及1/3量NaOH_(aq) (濃度40%) 混合於反應瓶中，反應瓶各口分別裝上冷凝管、攪拌器及溫度計，另一口則供取樣用，反應瓶內並安置內部冷卻器；將反應系統於30 min內加熱至85°C，維持溫度反應10 min，隨後以分液漏斗逐漸滴入其餘之NaOH_(aq)，並維持85°C進行反應，反應過程每隔一定時間取少量樣品測定粘度，至粘度達200 cps以內部冷卻器降溫，終止反應。

(V) PF樹脂性質測定

1. 不揮發分：取約2 g試料於鋁箔皿中，精秤，以(135 \pm 2°C)加熱乾燥3 hr，冷卻，秤重，計算不揮發分。
2. pH值：以酸鹼度測定儀於(25 \pm 2°C)下測定。
3. 粘度：以Brookfield-LVF型單一圓筒迴轉式粘度測定儀於(25 \pm 2°C)下測定。
4. 膠化時間：取PF樹脂約10 g置於內徑10 mm長18 cm之玻璃試管中，試管口以塑膠膜覆蓋，並置一端為螺旋狀之鐵絲於試管內，另一端則露出試管外，將試管置於(135 \pm 1°C)之油浴槽中，時

時上下拉動鐵絲，至其上升時會將試管帶起為膠化時間。

5. 含鹼量：取PF樹脂約2 g於250 mL玻璃燒杯中，精秤之(W; g)，加入100 mL蒸餾水，若有沉澱發生則採用重量比1/1之甲醇-水混合液，以0.1 N HCl溶液滴定至當量點(A mL)。含鹼量(%)=(A \times N \times 4.0)/W \times 100；N為0.1 N HCl溶液之當量濃度。

(VI) PF樹脂之DSC熱硬化性分析

使用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimeter)，採用樣品盤為大容量O-環密封之不鏽鋼盤(Large volume O-ring sealed stainless steel pan)，取約5-10 mg合成樹脂於樣品盤中密封，精秤，加熱槽流動氣體為氮氣，起始溫度為30°C，並以10 °C/min之加熱至275°C，並由其熱分析過程中之熱流變動曲線分析其起始熱硬化反應之Onset溫度、最高放熱峰溫度及反應熱。

(VII) 合板製造及性質測定

以柳桉單板為試材製造三層合板，中板厚2 mm，面底板厚1 mm，各合成樹脂添加適量相思樹樹皮粉(通過200 mesh者) 調整粘度至約1,000~2,500 cps，佈膠時採單面佈膠，每一膠合層佈膠量約200 g/m²，冷壓放置10 min，熱壓溫度145°C，壓力10 kgf/cm²，熱壓時間5 min，冷卻後放置溫度20°C，相對濕度65 %之恆溫恆濕室一週以上。依照CNS 1349“普通合板”之試驗標準進行合板引張剪斷膠合強度試驗。膠合試驗片之剪斷面積為2.5 cm \times 1.3 cm，以木材強度試驗機測定其常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度，並由膠合破壞面

計算其木破率，每一種試驗之試片重複數為8。

III、結果與討論

(I) 液化麻竹之性質

生物質在酚液體中以酸為催化劑所進行之液化反應過程複雜，其中高分子之碳水化合物及木質素將發生降解反應，形成寡聚物或單分子成分，此物質可與酚反應形成衍生物，並可能分解而轉換成各類低分子化合物，如呋喃醛、羥甲基呋喃醛、乙醯丙酸、酚類化合物等(Alma and Baştürk 2001)，或發生再縮反應而再次形成高分子組成分。因此，液化產物為一複雜混合物，其中包含未反應酚、降解或分解之木材組成分、兩者反應形成之衍生物，並存在少量無法溶解之固體殘渣(Lin *et al.*, 2001;

2004; Zhang *et al.*, 2006)。表1為利用HCl或H₂SO₄為催化劑之酚液化麻竹之性質，其中以H₂SO₄為催化劑者殘渣率較低，顯示溶解速率較快，液化效果較佳。然其粘度較高，此可能因利用H₂SO₄為催化劑者在液化過程部分經降解或分解之產物發生再縮合反應，致其液化產物中存在較高分子量之組成分所致(Alma *et al.*, 1995)。而較高的不揮發分及結合酚含量則顯示在液化過程中有較多酚與麻材之組成分發生化學結合而形成酚衍生物。圖1為兩種液化麻竹之分子量分佈圖，其中低分子量區域主要為溶劑酚，較高分子量區域則為降解之木材組成分及其與酚反應形成之衍生物。其中以H₂SO₄為催化劑者，未反應酚含量較少，而分子量分佈則向高子量區域偏移，顯示含較多與溶劑酚反應形成之衍生物或再縮合之產物。

表1 液化麻竹之性質

Table 1 Properties of liquefied ma bamboo

液化麻竹	催化劑	殘渣率 (%)	黏度 (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
C-LB	HCl	6.48	6410	38.7	15.5	54.4	238	1337	5.62
S-LB	H ₂ SO ₄	0.68	178000	65.1	41.0	31.3	374	1487	3.98

Mn、Mw及Mw/Mn分別為數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分散度。

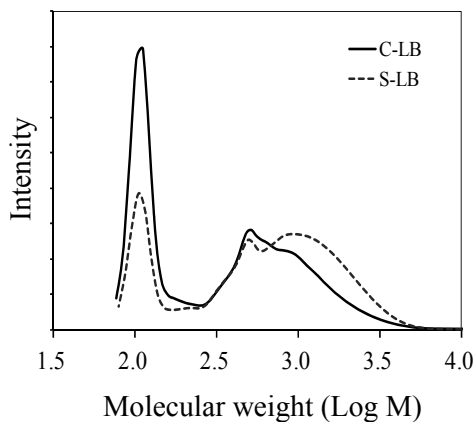


圖1 液化麻竹之分子量分佈圖。

Fig. 1 Molecular weight distribution of liquefied ma bamboo.

(II) 酚液化麻竹製備PF樹脂之性質

本研究將兩種酚液化麻竹在F/P/NaOH莫耳比1.8/1.0/0.6及2.0/1.0/0.6條件下進行反應，並於粘度達200 cps停止加熱。Lee等人(2012)曾利用酚液化柳杉心材及邊材製備Resol型水溶性PF樹脂，其結果指出以酚為原料之PF樹脂經90 min加熱反應後之粘度在100 cps以下，而以H₂SO₄為催化劑之酚液化柳杉為原料者，在反應過程粘度增加

快速。本研究以酚液化麻竹為原料者亦有相似結果，表2為四種條件Resol型PF樹脂之性質。以S-LB為原料者在反應過程粘度增加快速，其中F/P莫耳比1.8及2.0者分別在反應時間6 min及22 min時其粘度即達200 cps以上，而以C-LB為原料者則分別為30 min及75 min，此乃因S-LB有較高之粘度、較多結合酚含量及較大分子量所致。

又由表比較四種PF樹脂之性質，其中

表2 液化麻竹製備PF樹脂之性質

Table 2 Properties of PF resins prepared from liquefied ma bamboo

樹脂代號	合成條件			不揮發分 (%)	pH	黏度 (cps)	膠化時間 (min)	含鹼量 (%)
	酚原料	F/P/NaOH (莫耳比)	反應時間 (min)					
C-1	C-LB	1.8/1.0/0.6	75	44.1	11.3	311	12.7	5.4
C-2	C-LB	2.0/1.0/0.6	30	43.0	11.3	254	10.3	4.7
S-1	S-LB	1.8/1.0/0.6	22	44.4	11.8	1950	5.1	5.5
S-2	S-LB	2.0/1.0/0.6	6	43.2	11.7	588	5.0	5.1

不揮發分主要受F/P莫耳比所影響，莫耳比2.0者之不揮發分略低於1.8者，此乃因所採用之甲醛為濃度37%之福馬林，F/P莫耳比較大者，添加之福馬林較多，並使反應系統中導入較多水所致。粘度則主要受酚原料種類所影響，以S-LB為原料者之粘度大於採用C-LB為原料者；另F/P莫耳比亦影響其樹脂液之粘度，其中莫耳比2.0者之粘度較1.8者低，此乃因前者使用較多甲醛，並使樹脂分子結構中形成較多親水性之甲醇基，故有較低之粘度。135°C加熱溫度下之膠化時間主要亦受酚原料種類所影響，以S-LB為原料者因粘度較高，分子量較大，故膠化所需時間較短；而在較大F/P莫耳比

條件下，則因較多甲醇基提供進一步之聚縮合反應，故膠化所需時間較短。

(III) 液化麻竹製備PF樹脂之DSC熱硬化性分析

Resol型水溶性PF樹脂可直接透過加熱進一步行聚縮合反應而高分子化，圖2為四種PF樹脂在DSC動態熱掃描過程之熱流變化曲線。由圖可知，四種PF樹脂均出現架橋反應之放熱峰。然以C-LB及S-LB為酚原料所製備之PF樹脂有不同之熱硬化行為。其中以C-LB為酚原料之PF樹脂之硬化行為較緩和，反應進行之溫度範圍較寬廣；而以S-LB為酚原料者其放熱峰高度較大，並於較小溫度範圍即完成硬化反應，顯示其

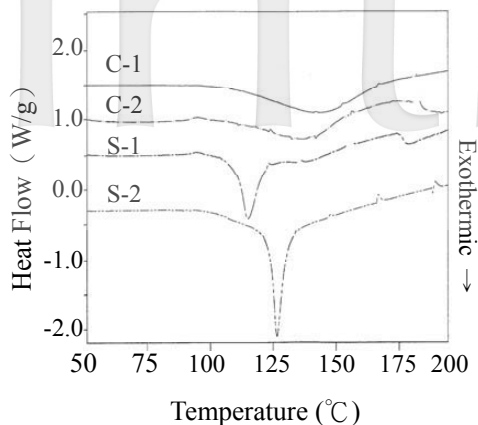


圖2 液化麻竹製備PF樹脂之DSC熱分析圖。

Fig. 2 DSC thermograms of PF resins prepared from liquefied ma bamboo.

在短時間內發生較激烈之架橋反應。表3為其熱硬化反應放熱峰之相關熱分析參數，其中以C-LB為酚原料之PF樹脂之最高放熱峰溫度發生在約140°C，而以S-LB為酚原料者，此最高放熱峰溫度發生在較低溫側，然硬化反應之放熱量較小，顯示其在熱硬化過程進行較少之架橋反應。另比較F/P莫耳比對其硬化性之影響，莫耳比2.0者之起始硬化反應溫度及最高放熱峰溫度均大於莫耳比1.8者，顯示其反應需能量較高。

(VI) 液化麻竹製備PF樹脂之合板膠合強度

表4為四種PF樹脂之合板剪斷膠合強度，其中以C-LB為酚原料所製備PF之常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度

均可達CNS 1349號標準所規範之0.7 MPa以上之強度標準，且其膠合強度與Lee等人(2012)利用化石酚所製備之PF樹脂相當。然以S-LB為酚原料所製備者，除常態膠合強度可達標準之要求外，其溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度均未達標準。前述DSC分析指出以S-LB為酚原料之PF樹脂在較低溫即進行較激烈之架橋反應，此特性可能造成膠液對木材未產生適當之滲透，使其硬化樹脂因投錨作用產生之膠合力較低；另DSC分析顯示其硬化反應之放熱量較小，架橋程度較低，此可能導致其硬化樹脂之三次元網狀結構之架橋密度較低，故缺乏耐水膠合強度。

表3 液化麻竹製備PF樹脂之DSC熱硬化參數

Table 3 DSC Thermosetting parameters of PF resins prepared from liquefied ma bamboo

樹脂代號	酚原料	F/P/NaOH (莫耳比)	Onset ¹ (°C)	Peak ¹ (°C)	Height ¹ (w/g)	ΔH ¹ (J/g)
C-1	C-LB	1.8/1/0.6	112	140	-0.381	80.9
C-2	C-LB	2.0/1/0.6	126	142	-0.300	51.1
S-1	S-LB	1.8/1/0.6	111	115	-0.731	30.0
S-2	S-LB	2.0/1/0.6	124	126	-1.379	37.1

¹ Onset、Peak、Height、ΔH分別代表起始硬化反應溫度、最高放熱峰溫度、放熱峰強度及硬化反應熱。

表4 液化麻竹製備PF樹脂之膠合強度

Table 4 Bonding strength of PF resins prepared from liquefied ma bamboo

樹脂代號	酚原料	F/P/NaOH (莫耳比)	拉伸剪斷膠合強度 (MPa)		
			常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水
C-1	C-LB	1.8/1/0.6	1.84±0.32	1.51±0.22	1.16±0.13
C-2	C-LB	2.0/1/0.6	1.82±0.25	1.48±0.30	1.16±0.14
S-1	S-LB	1.8/1/0.6	1.39±0.23	0.66±0.14	0.38±0.30
S-2	S-LB	2.0/1/0.6	1.14±0.19	0.49±0.11	0.34±0.22
PF ¹	Phenol	1.8/1/0.4	1.80±0.72	1.92±0.72	1.20±0.48
PF ¹	Phenol	2.0/1/0.4	1.44±0.36	1.56±0.12	1.32±0.24

¹ Ref. Lee *et al.* (2012)

IV、結論

本研究將麻竹粉以酚為溶劑，硫酸及鹽酸為催化劑進行液化處理，所得液化麻竹與福馬林反應製備水溶性高溫硬化型PF樹脂，探討不同合成條件所得PF樹脂之一般性質、熱硬化性及膠合強度。由試驗得知，以H₂SO₄為催化劑之液化麻竹之殘渣率較低，然其粘度較高，分子量較大。將酚液化麻竹應用於PF樹脂合成時，以S-LB為酚原料者在反應過程粘度增加快速，反應不易控制。各合成樹脂之性質受酚原料種類及採用之F/P莫耳比所影響，以S-LB為酚原料者有較大粘度，較短膠化時間。兩種F/P莫耳比比較，莫耳比2.0者之樹脂液粘度較低，膠化時間較短。DSC熱分析顯示兩種酚原料所製備PF樹脂之熱硬化行為不同，以C-LB為酚原料者之硬化反應較緩和，以S-LB為酚原料者在較低溫即發生激烈之硬化反應，然硬化反應之放熱量較小。合板膠合強度顯示以C-LB為酚原料所

製備之PF具備CNS 1349標準所規範之膠合強度，以S-LB為酚原料者則缺乏耐水膠合強度。

V、引用文獻

- 李文昭、劉正字 (1996) 農林廢料製造木材膠合劑之研究(V)-酚-萃取物-甲醛共聚合樹脂膠合劑之應用。林產工業 15(4)：627-639。
- 李文昭、劉正字 (2000) 農林廢料製造木材膠合劑之研究(VIII)-樹皮萃取物及其共聚合樹脂膠合劑所製造粒片板之性質。林產工業 19(3)：363-370。
- Akaranta, O. and D. Wankasi (1999) Wood adhesives from peanut skin tannin-formaldehyde resins modified with phenols. *Pigment & Resin Technology* 28(5):293-296.
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995) Preparation and

- characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst. *Wood Science and Technology* 30(1):39-47.
- Alma, M. H. and M. A. Baştürk (2001) Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40(22): 5036-5039.
- Alma, M. H. and M. A. Baştürk (2006) Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial Crops and Products* 24(2):171-176.
- Hassan, E. B., M. Kim and H. Wan (2009) Phenol-formaldehyde-type resins made from phenol-liquefied wood for the bonding of particleboard. *Journal of Applied Polymer Science* 112(3):1436-1443.
- Khan, M. A. and S. M. Ashraf (2007) Studies on thermal characterization of lignin - Substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 89(3):993-1000.
- Lubi, M. C. and E. T. Thachil, (2000) Cashew nut shell liquid (CNSL) - A versatile monomer for polymer synthesis. *Designed Monomers and Polymers* 3(2):123-153.
- Lee, S. H. (2003) Phenolic resol resin from phenolated corn bran and its characteristics. *Journal of Applied Polymer Science* 87:1365-1370.
- Lee, W. J. and C. T. Liu (2003) Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particleboard. *Journal of Applied Polymer Science* 87:1837-1841.
- Lee, W. J. and W. C. Lan (2006) Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extractives of Taiwan acacia and China fir. *Bioresource Technology* 97:257-264.
- Lee, W. J., C. L. Kang, K. C. Chang and Y. C. Chen (2012) Synthesis and properties of resol-type phenol-formaldehyde resins prepared from H₂SO₄- and HCl-catalyzed phenol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Holzforschung* 66(1):67-72.
- Lee, W. J., I. M. Tseng, Y. P. Kao, Y. Y. Lee and M. S. Hu (2014) Synthesis of alcohol-soluble phenol-formaldehyde resins from pyrolysis oil of *Cunninghamia lanceolata* wood and properties of molding plates made of resin-impregnated materials. *Holzforschung* 68(2): 217-222.
- Lin, L., Y. Yao and N. Shiraishi (2001) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under catalysts. Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforschung* 55(6):617-624.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2004) Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydrate Polymers* 57:123-129.
- Pizzi, A. (1982) Pine tannin adhesives for particleboard. *Holz als Roh- und Werkstoff*

40:293-301.

- Santana, M. A. E. and M. G. D. Baumann (1996) Phenol-formaldehyde plywood adhesive resins prepared with liquefied bark of black wattle. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 16(8):1-19.
- Terry, S. J. (2001) Wood adhesive innovations and application in North America. *Forest Products Journal* 51(6):12-22.
- Vázquez, G., G. Antorrena, J. González and J. Mayor (1995) Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods.

Bioresource Technology 51(2-3):187-192.

- Wang, M., M. Leitch and C. Xu (2009) Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal* 45(12):3380-3388.
- Zhang, Y., A. Ikeda, N. Hori, A. Takemura, H. One and T. Yamada (2006) Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource Technology* 97(2):313-321.