

## 소나무 수피의 페놀액화에 대한 다양한 산 촉매의 효과<sup>1</sup>

문성필<sup>2</sup> · 로경란<sup>3</sup> · 이종문<sup>4</sup>

### Effect of Various Types of Acid Catalysts on Phenol Liquefaction of *Pinus densiflora* Bark<sup>1</sup>

Sung Phil Mun<sup>2</sup>, Jing Lan Lu<sup>3</sup> and John Moon Rhee<sup>4</sup>

#### 요 약

소나무 수피의 페놀 액화시 다양한 종류의 산 촉매를 도입하여 그 효과를 검토하였다. 소나무 수피의 페놀 액화시 무기산 촉매로서 염산이 가장 효과적이었으나, 90%이상의 액화를 위하여 적어도 11 mmol이상의 염산의 첨가가 필요하였다. 사용된 카르복시산류의 경우 trifluoroacetic acid (TFA)가 액화에 가장 효과적이었으나 80%이상의 액화는 어려웠다. 그러나 유기설폰산 촉매류, 즉, *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) 및 methanesulfonic acid (MSA)의 경우 소량의 첨가로도 낮은 액화온도에서 높은 액화율을 얻을 수 있었다. 특히 PTSA는 140℃의 낮은 액화 온도 조건에서도 92%의 액화율을 나타내어 수피 페놀액화 시 매우 효과적인 촉매로 판명되었다.

#### ABSTRACT

Various types of acids, such as mineral acids, organic acids, and organic sulfonic acids, were used as catalysts in order to investigate their effectiveness during phenol liquefaction of pine bark. Hydrochloric acid was the most effective acid catalyst of the mineral acids used in this experiment for the phenol liquefaction, but the amount of the acid needed for more than 90% liquefaction was at least 11 mmol. Among the carboxylic acids used trifluoroacetic acid (TFA) was effective for the liquefaction, but it was not possible to obtain liquefaction of more than 80%. Organic sulfonic acids, *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) and methanesulfonic acid

1. 접수 2002년 10월 28일 Received on October 28, 2002

2. 전북대학교 농업과학기술 연구소 (농과대학 산림과학부) The Institute of Agricultural Science & Technology (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea)

3. 연변대학 농학원 기초과학부 Department of Basic Courses Teaching, Agricultural College of Yanbian University, Hexi Street, Longjing City, Jilin Province, R. R. China

4. 전북대학교 공과대학 신소재공학부 Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

(MSA), showed remarkable effects for liquefaction, even in small amounts and at low liquefaction temperatures. Especially in the case of PTSA, a 92% liquefaction yield was obtained at the liquefaction condition of 140°C for 2 h. Therefore, it was evident that the PTSA is a good acid catalyst for the phenol-pine bark liquefaction system.

**Keywords:** phenol liquefaction, pine bark, organic sulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, trifluoroacetic acid

## 서 론

일반적으로 목재의 9 - 15%를 차지하는 수피는 목부에 비하여 셀룰로오스 함량이 적고 리그닌, 추출성분 및 회분이 많다<sup>1)</sup>. 수피의 이러한 특징에 의하여 그 이용은 극히 제한되어 있으며, 대부분은 태워지거나 폐기되고 있는 실정이다. 한편, 국내 산림의 45 - 46%, 또한 침엽수림의 90% 이상을 차지하는 소나무<sup>2)</sup>는 신문용지를 생산하기 위한 기계펄프공장이나 중밀도 섬유판 (MDF) 공장에서 많이 사용되고 있다. 그러나 소나무 수피는 상술한 단점 때문에 공정에 도입되기 전에 박피 후 제거된다. 박피된 수피는 일부 퇴비용 또는 멀칭 재료로써 사용되기도 하지만, 보조연료로서 공장 내에서 많이 소각된다. 따라서 이러한 수피를 보조연료나 농업용으로 사용하는 것 보다 부가가치를 높일 수 있는 처리방법이 개발된다면, 폐목질자원의 효율적인 이용 면에서 매우 유익할 것으로 생각된다.

한편, 목질 바이오매스자원의 액화는 목질자원의 유효 이용 측면에서 많은 관심을 끌어들였다. 즉, 열 유동성이 없는 이들 자원을 액화 시킴에 의하여 액체연료는 물론 생물학적분해가 가능한 화학제품의 원료를 생산할 수 있으므로 오래 전부터 이들의 액화에 대한 연구가 많이 진행되어왔다. 액화용매로는 주로 페놀류와 폴리올류가 주류를 이루고 있으며, 이로 부터 제조된 액화물로부터 목재 플라스틱, 목

재 폴리우레탄 발포체 및 접착제 등을 제조할 수 있다고 보고되고 있다<sup>3-14)</sup>. 그러나 수피의 액화에 대한 보고는 극히 제한적<sup>9,10,15,16)</sup>이며, 따라서 수피의 유효이용을 위해서 수피 액화에 대한 많은 연구가 필요할 것으로 생각되었다. 소나무 수피는 이전에 보고한 것처럼 다량의 리그닌 및 폴리페놀류가 존재하므로 이들을 완전히 액화시킬 수 있으면 양호한 목질계 접착제로서의 이용이나 몰드 재료로서의 이용이 기대되었다. 한편, 페놀액화에 사용되는 산 촉매는 황산<sup>11,17,18)</sup>과 염산<sup>7,8)</sup>이 주로 보고되어 있으나 다른 촉매에 대한 보고는 거의 찾아보기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 기존의 이러한 무기산 촉매는 물론 다양한 유기약산 및 강산류를 검토하여 소나무 수피 액화에 가장 뛰어난 산 촉매를 검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

한솔제지(주) 전주공장(현 Pan Asia Paper Korea)의 습식 드럼 박피기에서 배출된 소나무 수피를 실온에서 풍건하고, 이들을 체(1×1 cm)로 쳐서 모래 등의 불순물을 제거하였다. 이후 수피 부분만을 Wiley mill로 분쇄하였으며, 80 mesh 통과 분을 액화실험에 도입하였다. 실험에 사용된 약품은 대부분 1급 이상을

사용하였으며, 이들은 정제하지 않고 그대로 본 실험에 사용하였다.

## 2.2 수피의 화학조성

회분, 알칼리 추출물 및 알코올-벤젠 추출물은 일반 목재 분석법<sup>19)</sup>에 준하여 분석하였다. 리그닌은 0.5 g의 수피 분말에 72% 황산을 첨가하고 실온에서 30분에 1회씩 교반하면서 4시간 방치하였다. 그후 3% 황산 농도로 희석한 후, 120℃에서 1시간 처리하고 1G4 글라스 필터로 여과하여 얻어진 잔사를 리그닌으로 하였다. 또한 수피 분말을 1% 가성소다 용액으로 처리하여 알카리 가용부를 제거한 후, 상기와 동일한 방법으로 리그닌 정량하여 이를 순수 산불용성 리그닌 (Klason lignin)으로 생각하였다. 그리고 상기 1% 가성소다 용액으로 추출하지 않고 정량한 산불용성 리그닌에서 본 순수 산불용성 리그닌을 뺀 값을 수피 중에 함유된 폴리페놀류로 생각하였다. 산 가용성 리그닌은 상술한 리그닌 정량 후의 산 폐액을 기존의 목재 분석법에서 사용하고 있는 UV 흡광법 (단 본 연구에서는 측정 파장 204nm, 흡광계수 105 l/g·cm를 사용)으로 정량 하였다. 그리고 산불용성 리그닌과 산가용성 리그닌을 합하여 전리그닌으로 하였다. 수피를 구성하는 중성당류는 alditol-acetate<sup>20)</sup> 유도체로 하여 정량하였다. 이들 유도체는 gas chromatograph (GC)로 분석하였다. GC 분석에는 Hewlett Packard사의 5890 Series II GC (U.S.A.), SP-2380<sup>TM</sup> capillary column (0.32 mm×30 m)을 사용하였다. 200℃에서 250℃까지 분당 4℃로 승온 하였으며, 이후 250℃에서 6분간 유지하여 분석하였다. Split 비는 30, 질소의 유속은 2.7 ml/min.으로 하였다

## 2.3 액화

수피 분말 3 g (o.d)과 페놀 및 촉매를 38

ml 용량의 스테인레스 스틸제 반응용기에 넣고 액화를 실시하였다. 액화는 자동 온도조절기와 교반기가 장착된 oil bath (PEG#400)에서 실시하였으며, 기본 액화조건으로 180℃, 2시간을 설정하였다. 액화 후 반응용기는 흐르는 물속에 넣어 급속하게 냉각시키고 뚜껑을 열어 액화물을 90% 함수 디옥산으로 희석하고, 글라스필터 (1G3 또는 2G3)로 여과하였다. 불용잔사는 90% 함수 디옥산으로 충분히 세정 후, 100% 아세톤으로 다시 세정하였다. 이들 잔사는 105±1℃의 송풍건조기에서 하룻밤 건조 후, 액화율을 구하였다. 액화율은 전건 수피분말 중량에 대하여 액화 후의 잔사를 뺀 액화물의 중량 백분율로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 3.1 무기산 촉매에 의한 수피의 페놀 액화

유기용매를 사용하는 목재 액화에 있어서 산 촉매는 목재 성분의 가수분해 및 가용매분해 (solvolysis) 등을 조장하여 액화온도를 낮출 수 있음은 물론 액화시간을 단축시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 목재 액화시 산 촉매류가 많이 사용되고 있다.

무기산류는 지금까지 목질 자원의 페놀 액화시 많이 사용되어온 촉매이며, 상술한 것처럼 황산 및 염산 등이 잘 알려져 있다. 이들 무기산 촉매 중 목재의 페놀액화에 있어서 가장 효과적이라고 알려진 촉매는 황산으로 이를 이용한 액화 연구가 많이 보고되어 있다. 본 연구에서는 상술한 이들 3종류의 무기산을 소나무 수피의 페놀액화시 산 촉매로 사용하여 그 특성을 검토하고자 하였다.

Table 1에 액비 (페놀/수피) 3 및 4의 조건에서 3종류의 무기산류를 이용하여 다양한 산 촉매 첨가량에 따른 소나무 수피의 페놀 액화 수율을 나타내었다. 액비 4의 경우, 동일 수소이온 농도에서 (염산 5.7 mmol, 황산 2.8

mmol) 염산을 사용한 경우 황산보다 액화수율이 약 30% 높았다. 황산 2.8 mmol은 기존의 목재 페놀 액화시 많이 사용되는 산 농도 3% (액화용매에 대한 %)보다 약간 낮은 정도이지만, 180℃, 2시간의 조건에서도 낮은 액화율을 나타내어 수피에 대해서는 본 촉매가 효과적이지 않다는 것을 알 수 있었다. 황산 첨가량을 11.3 mmol로 높이면 89.3%의 액화수율을 나타내었으나, 촉매량으로 너무나 높은 양으로 경제성이 문제시 되었다.

한편, 염산 촉매의 경우 11.3 mmol까지 액화율이 증가하여 91.9%의 액화율을 나타내었으나 촉매량을 더 높이면 도리어 액화수율의 저하가 관찰되었다. 즉, 수피의 페놀 액화시 다량의 산 촉매는 Table 1에 나타난 것처럼 수피내에 대량으로 존재하는 리그닌 및 폴리페놀류의 축합 등을 유발시켜 결과적으로 액화를 저해하는 것으로 생각되었다.

한편, 다량의 액화용매 사용은 용매의 회수 비용이 증가하므로 가능한 낮은 액비가 바람직하다. 따라서 액비 3의 조건에서 각 무기산 촉매의 효과를 검토하였다. Table 2에 나타난 것처럼 황산 촉매의 경우 동일 촉매농도에서 액비가 낮아지면, 액화수율이 낮아졌다. 그러나 염산의 경우 액비 4의 경우와 거의 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 수피 페놀 액화의 경우 염산 촉매가 기존의 황산 촉매보다 더 양호한 촉매로 생각되었다. 인산 촉매의 경우 3 염기산으로 2.8 mmol의 경우, 염산 8.5 mmol의 첨가량과 같다. 그러나 액화 수율은 38.4%에 불과하여 수피 페놀 액화에 있어서 인산은 효과적이지 않다는 것을 본 결과에서 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 수피의 페놀액화시 액화수율은 산의 농도뿐만 아니라 그 종류에 의해서도 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Chemical composition of pine wood and bark

	Wood	Bark
Ash(%)	0.2	6.4
Extractive(%)		
1% NaOH	19.7	55.1
Cold water	3.1	4.8
Hot water	5.2	11.7
Alcohol-benzene	8.1	7.0
Lignin(%)		
Klason lignin	27.3	53.8(22.6)* <sup>1</sup>
Acid soluble lignin	0.4	1.2
Sugar composition(%) <sup>*2</sup>		
Rhamnose	0.1	-
Xylose	5.6	3.7
Arabinose	1.6	4.5
Mannose	13.9	3.4
Galactose	4.2	5.1
Glucose	47.1	21.9

\*1: After extraction with 1% NaOH.

\*2: Sugar composition was based on original carbohydrate in pine wood and bark.

Table 2. Effect of inorganic acids on phenol liquefaction of pine bark

Phenol (ml)	Catalyst	mmol	Liquefaction yield (%)
12.0	HCl	5.7	81.9
		8.5	84.9
		11.3	91.9
		17.0	90.3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.8	52.3
		11.3	89.3
	-	0	26.9
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.8	38.4
11.3		71.4	
9.0	HCl	5.7	85.2
		8.5	86.4
		11.3	91.5
		17.0	92.0
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.3	83.2
		17.0	81.7
		34.0	69.2

Liquefaction conditions: pine bark 3 g, reaction time 2 h, reaction temperature 180°C.

### 3.2 유기산 촉매에 의한 수피의 페놀 액화

상술한 무기산 촉매의 경우 가격이 저렴하지만, 반응용기의 부식이나, 회수이용 등의 측면에서 어려운 점이 많을 것으로 생각되어 유기산 촉매류에 대한 검토를 행하였다. 촉매로는 카르본산류와 유기 강산에 속하는 유기 설폰산류를 선정하여 수피의 페놀액화시의 액화수율에 미치는 영향을 검토하였다.

#### 3.2.1 카르본산류

본 연구에 사용한 카르본산류는 산성도가 각각 다른 초산, formic acid (FA) 및 trifluoroacetic acid (TFA)를 사용하였다. Fig. 1에 나타낸 것처럼 수피의 페놀 액화시 산성도가 가장 낮은 초산의 경우 30 mmol 이상의 높은 투여량으로도 액화율의 향상은 거의 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 초산의 경우 산성도가 낮아 수피성분의 산에 의한 가수분해 반응 등이 거의 이루어지지 않았기 때문으로 생각되었다. 초산보다 산성도가 10배 정도

높은 FA의 경우 첨가량이 증가할수록 수피의 액화율이 서서히 증가하였으나, 50%이상의 액화율을 기대하기는 어려웠다. 강산성의 유기산인 TFA의 경우, 약 10 mmol까지 급격한 액화율 증가가 관찰되어 약 80%의 액화가 가능하였다. 그러나 그 이상의 첨가에서도 액화율은 증가하지 않았다. 이러한 이유는 산성도의 증가에 따른 가수분해 반응의 촉진으로 생각되었지만, 수소이온 농도가 증가함에도 불구하고 더 이상 액화가 진행되지 않는 것에 대해서는 앞으로 더 검토가 필요할 것으로 생각되었다.

#### 3.2.2 설폰산류

유기 설폰산류는 유기 강산의 일종으로 일부 화합물은 접착제 제조시 경화제<sup>21)</sup>등으로 사용된다.

특히 본 연구에서 사용한 *p*-toluenesulfonic acid (PTSA)의 경우 그러하다. 본 실험에서는 상술한 PTSA이외에도 분자량이 작은 methanesulfonic acid (MSA)를 촉매로 선택하

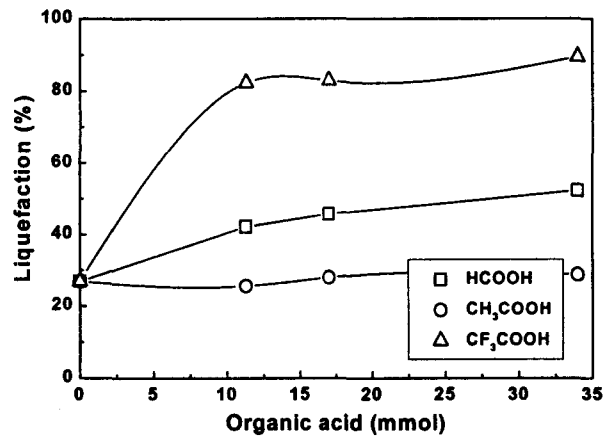


Fig. 1. Effect of organic acids on phenol liquefaction of pine bark.

Liquefaction conditions: pine bark 3 g, phenol 9 ml, reaction time 2 h, reaction temperature 180°C.

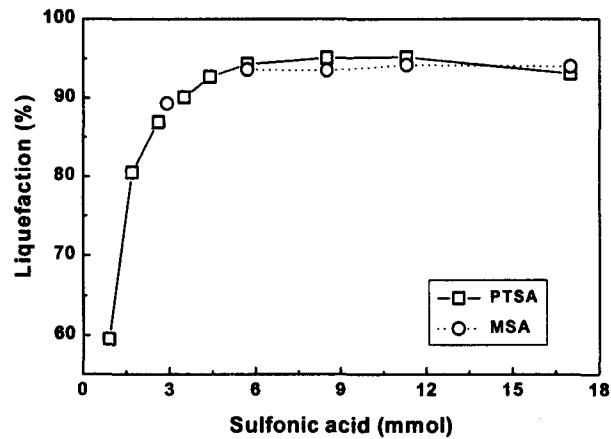


Fig. 2. Effect of organic sulfonic acid on phenol liquefaction on pine bark.

Liquefaction conditions are the same as in Fig. 1.  
PTSA: *p*-toluenesulfonic acid, MSA: methanesulfonic acid.

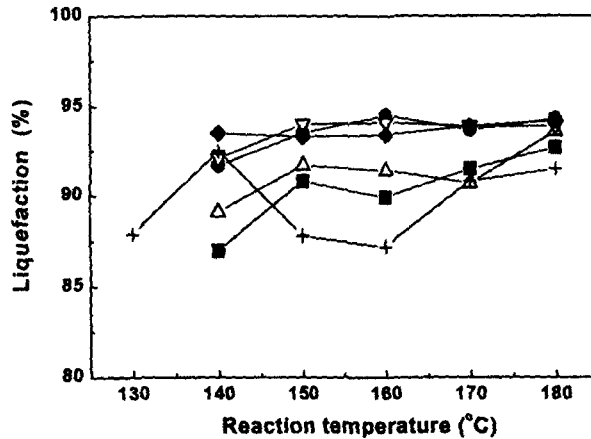


Fig. 3. Effect of reaction temperature and amount of acid catalyst on phenol liquefaction of pine bark.

Liquefaction conditions: pine bark 3 g, phenol 9 ml, reaction time 2 h.

PTSA (■; 4.4 mmol, ●; 5.7 mmol), MSA (△; 5.7 mmol, ▽; 8.5 mmol, ◇; 11.3 mmol), HCl (+; 11.3 mmol).

여 수피 페놀 액화시의 특성을 검토하였다.

Fig. 2는 수피 페놀 액화시 유기 설펜산 첨가량에 따른 액화 수율을 나타내었다. 설펜산류의 경우 본 그림에 나타낸 것처럼 단지 1 mmol의 첨가량도 60% 정도의 액화율을 나타내어 무첨가의 경우에 비하여 30% 이상의 액화율 증가가 관찰되었다. 설펜산 첨가량의 증가와 함께 액화율은 급격하게 증가하여 3 mmol의 첨가량에서 소나무 수피는 약 90%의 액화되어 상술한 무기산 및 카르본산류보다 매우 낮은 농도에서도 뛰어난 효과를 나타내었다. 또한 실험에 사용된 2종류의 설펜산류의 액화 수율에 대한 촉매효과는 거의 유사하였다. 이러한 유기설펜산류의 뛰어난 효과는 1) 액화시 수피 성분들의 촉합을 억제, 또는 2) 유기산이므로 무기산류인 황산이나 염산보다 보다 유기물인 수피에 대하여 친화력이 보

다 양호하였을 것이므로 촉매의 효과가 극대화, 등으로 설명 할 수 있겠지만, 아직 증명되지 않았으므로 이에 대해서는 앞으로 더 구체적인 연구가 필요할 것으로 생각되었다. 이상의 결과로부터 유기 설펜산류는 수피의 페놀 액화시 효과적인 촉매로 새롭게 판명되었으며, 다음에는 이들 촉매를 이용하여 보다 상세한 수피 액화 조건 검토를 수행하였다.

Fig. 3은 다양한 설펜산 첨가량에서 액화온도에 따른 수피의 액화율을 나타내었다. 본 그림에서 나타낸 것처럼 각 유기 설펜산류의 농도에 따라 차이는 있지만, 150°C 이상의 온도조건에서 액화율은 90% 이상을 나타내었다. 즉, PTSA, 4.4 mmol, 140°C의 경우 약 87%의 액화율을 나타내었지만, 액화온도를 높임에 의하여 액화율이 급격하게 증가하였다. 5.7 mmol에서는 140°C의 낮은 액화 온도에서 이

미 약 92%의 액화율을 나타내어 저온에서도 충분한 액화가 가능한 조건으로 생각되었다. MSA의 경우 PTSA와 동일 첨가량 및 동일 온도조건에서 그 액화율이 약간 낮았지만, 촉매량을 8.5 mmol로 조절하면, 140℃에서 PTSA의 5.7 mmol의 조건과 같이 90%이상의 높은 액화율을 나타내었다. 한편 이들 설펜산류와 비교하기 위하여 염산을 촉매로 사용한 경우 매우 이상한 거동을 나타내었다. 즉, 염산 11.3 mmol, 140℃의 온도조건에서 90%이상의 높은 액화율을 나타내었지만, 이후 액화온도가 증가하면 액화율은 급속히 감소하였다. 160℃이상에서는 다시 급속하게 액화율이 증가하여 유기 설펜산류와 거의 유사한 정도의 액화율을 나타내었다. 이들 결과는 반복 실험에서도 동일하였다. 이러한 결과는 염산 사용시 낮은 액화온도에서 강산성에 의한 가수분해촉진 및 축합억제로 인하여 액화율이 증가하나 이후 반응온도 증가로 인한 축합반응의 진행으로 다시 액화율이 저하하는 것으로 생각되었다. 160℃이상의 온도에서는 축합된 부분이 높은 반응온도에 의하여 다시 분해되어 액화율이 증가하게 되는 것으로 생각되나, 이들에 대해서는 앞으로 계속적인 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 결 론

소나무 수피의 페놀 액화시 다양한 종류의 산 촉매를 사용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 수피의 페놀 액화시 무기산 촉매로는 염산이 가장 양호하였으며, 90%이상의 액화를 위해서는 적어도 11 mmol의 산 첨가량이 필요하였다.
- 2) 유기산 촉매에 있어서 카르본산류는 산성도가 가장 높은 TFA가 높은 액화수율을 나타내었으나, 80%이상의 액화는 어려웠다.

- 3) 유기 강산인 설펜산류는 수피의 페놀 액화시 소량의 첨가로도 높은 액화율의 결과를 얻을 수 있었다. 뿐만 아니라 PTSA의 경우 140℃의 낮은 온도에서도 92%의 높은 액화수율을 나타내어 수피 페놀액화에 있어서 매우 효과적인 촉매로 판명되었다.

## 인용문헌

1. 신동소 외 9인, 1994, 임산화학, 향문사, p. 423.
2. 황병호외 12인 공저, 1998, 목질바이오매스, 선진문화사, p. 17-18.
3. S. Pu and N. Shiraishi, 1994, Liquefaction of wood without a catalyst IV. Effect of additives, such as acid, salt, and neutral organic solvent, Mokuzai Gakkaishi 40(8):824-829.
4. Y. Kurimoto, M. Takeda, S. Doi, and Y. Tamura, and H. Ono, 2001, Network structure and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood, Bioresource Technology 77:33-40.
5. Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi, and Y. Tamura, 2000, Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, Bioresource Technology 74:151-157.
6. Y. Kurimoto, S. Doi, and Y. Tamura, 1999, Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols, Holzforschung 53(6):617-622.
7. M. H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, and N. shiraishi, 1995, Some characterization of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials, Mokuzai Gakkaishi 41(8):741-748.



8. M. H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, and N. Shiraishi, 1996, Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst, *Wood Sci. & Technol.* 30:39-47.
9. J. -J. Ge and K. Sakai, 1996, Synthesis of biodegradable polyurethane foams from the bark *Acacia mearnsii*, *Mokuzai Gakkaiishi* 42(1):87-94.
10. Y. Nakashima, J. -J. Ge and K. Sakai, 1996, Preparation and characterization of low-density polyurethane foams derived from the barks of *Acacia mearnsii* and *Cryptomeria japonica*, *Mokuzai Gakkaiishi* 42(11):1105-1112.
11. 공영토, 도금현, 1999, 액화목재의 제조방법, 대한민국특허, 0173442.
12. 공영토, 도금현, 강인애, 2000, 액화목재를 이용한 폴리우레탄 발포재의 제조방법, 대한민국특허 10-0239218.
13. 도금현, 공영토, 1995, 목재의 용액화 (II) -액화목재의 성분 분석-, 목재공학 23(2): 19-25.
14. 도금현, 공영토, 강인애, 조하나, 2000, 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지 복합재의 기계적 성질, 산림과학논문집 63:51-57.
15. Sudo, K., 1982, Liquefaction of bark with sodium hydroxide and ethanol, *Mokuzai Gakkaiishi* 28(4):244-248.
16. M. Hakki Alma and S. Steve Kelley, 2000, Thermal stability of novolak-type thermosettings made by the condensation of bark and phenol, *Polymer Degradation and Stability* 68:413-418.
17. M. H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi, 1998, Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin, *Wood Sci. & Technol.* 32: 297-308.
18. S. -H. Lee, M. Yoshioka and N. Shiraishi, 2000, Liquefaction and product identification of corn bran (CB) in phenol, *J. Appl. Polym. Sci.* 78:311-318.
19. 日本木材學會・化學編輯委員會, 1985, 木材科學實驗書 II. 化學編, 中外産業調査會, p. 145-161.
20. 日本木材學會・化學編輯委員會, 1985, 木材科學實驗書 II. 化學編, 中外産業調査會, p. 187-190.
21. A. Pizzi and K. L. Mittal, 1994, *Handbook of adhesive technology*, Marcel Dekker, Inc. p.400-401.