

페놀·레조르시놀 수지의 합성과 접착성능*1

盧正官*2

Synthesis and Bonding Properties of Phenol · Resorcinol · Formaldehyde Resin Adhesives*1

Jeang-Kwan Roh*2

ABSTRACT

The phenol · resorcinol · formaldehyde resin (PRF) adhesives which are curing at ambient temperature for structural purposes were synthesized.

A PRF resin is produced according to the two-stage reaction system. In first-stage, a low-condensed resol or methylolated phenol were prepared from phenol by reaction with a formaldehyde in alkaline condition. The molar ratio of phenol to formaldehyde was 1.0~1.4. And in second-stage, resorcinol was added to combine with the methylol group of a low-condensed resol(R /P molar ratio 0,3).

The glue-joint strength, pot-life and workability of this synthetic PRF resin were superior to conventional ambient temperature setting adhesives such as oilic urethane or water based polymer-isocyanate resin for wood adhesives.

Keywords : Phenol · resorcinol · formaldehyde resin, synthesis, glue-joint strength

1. 서 론

현재 국내의 목재접착에 주로 사용되고 있는 상온 경화형 수지 접착제로는 요소수지, 초산비닐 에멀전수지, 1액형 유용성 우레탄수지 및 산경화형 페놀수지가 있다. 그중 요소 및 초산비닐 에멀전수지 접착제의 상태접착성능은 비교적 양호하나, 내수, 내구 접착성능이 빈약하기 때문에 구조용 수지 접착제로서는 사용이 불가능하다. 반면, 우레탄수지는 비교적 고함수재의 접착도 가능할

뿐만 아니라 내수, 내구 접착성능도 우수하나, 유용성이기 때문에 이용상 제약이 따른다. 산경화형 페놀수지는 톨루엔술폰산이나 페놀술폰산과 같은 유기산으로 접착제계의 pH를 2이하로 조절한 강산의 상태에서 경화하기 때문에 피착재인 목재의 열화나 기계의 부식을 유발하게 된다. 또한, 국내에서도 수입하여 집성재의 제조에 일부 사용되고 있는 수성고분자-이소시아네이트수지는 포름알데히드의 방출이 없기 때문에 외국에서는 최근 사용량이 증가되고 있으나, 2액형이란 점과 가사시

*1 접수 1993년 3월 10일 Received March 10, 1993

*2 임업연구원 Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

간이 짧은 점 및 저분자 이소시아네이트의 독성이 다소 문제점으로 남아 있다. 반면, 국외에서는 다량 사용되고 있으며, 목재용 수지 접착제 중에서 가장 우수한 접착성능을 발휘하는 레조르시놀수지는 원료인 레조르시놀이 비싸기 때문에 레조르시놀수지 단독으로 보다는 반응성이 다소 떨어지는 페놀수지와 혼합 또는 공축합시킨 페놀·레조르시놀수지가 일반적으로 사용되고 있다¹⁾. 그러나, 국내에서는 아직 페놀·레조르시놀수지의 합성법, 사용조건 및 접착성능에 관한 연구 보고가 거의 없으며, 또한 거의 사용되고 있지 않다. 뿐만 아니라 외국의 제조회사 또한 수지의 조성이나 제조방법에 대해서는 부기하지 않기 때문에 제조에 많은 시행착오를 수반하게 된다. 게다가 앞으로 점점 자원의 고갈화에 따른 우량재의 수입난과 목질 재료의 고급화 및 고내구성화에 부응하기 위해서도 구조용 수지 접착제의 국내 합성법 확립이 선행되어야 할 것으로 생각된다.

페놀·레조르시놀수지의 합성방법은 1) 페놀수지와 레조르시놀수지를 각각 제조하여 사용하기 직전에 혼합하여 사용하는 방법, 2) 페놀, 레조르시놀 및 포름알데히드를 동시에 반응시켜 제조하는 방법 및 3) 페놀수지에 레조르시놀을 공축합시켜 제조하는 방법으로 대별된다. 그러나 1)의 방법은 페놀수지에 유리 포름알데히드가 다량 존재하거나 페놀수지의 축합도가 높으면 충분한 가사시간을 갖지 못하며, 2)의 방법은 포름알데히드에 대한 레조르시놀의 반응속도가 페놀의 그것

보다 10~15배 크기 때문에^{2,3)} 합성시 수지의 조절이 어렵다.

따라서 본 연구에서의 페놀·레조르시놀수지의 제조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 먼저 1단계로 알칼리성하에서 페놀과 포름알데히드를 반응시켜 메틸올화 페놀 또는 초기 페놀 축합물(A)을 조제하였다. 그후 2단계로 레조르시놀을 첨가하여 (B)와 같이 초기 페놀 축합물의 양말단 또는 말단에 반응성이 우수한 레조르시놀을 부가시키려는 방법으로 고가인 레조르시놀의 양을 가능한 한 최소화하고, 상온에서 경화하는 페놀·레조르시놀수지의 합성법과 합성한 수지의 접착성능을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 페놀·레조르시놀수지의 합성

페놀·레조르시놀수지(PRF)는 먼저 페놀(P)에 대한 포름알데히드(F : 35% 포름알린)의 몰비가 각각 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 및 1.4가 되도록 조정하여 NaOH/P 몰비 0.1의 알칼리성하에서 소정시간 반응시킨 초기 페놀 축합물에 레조르시놀(R)을 첨가하여 합성하였다. 초기 페놀 축합물은 20분간 걸쳐 90°C까지 昇溫한 후 90°C에서 소정시간 반응시켰다. 또한, 생성된 페놀 축합물에 레조르시놀을 부가시키기 위해, 페놀에 대한 레조르시놀의 몰비가 0.1, 0.2, 0.3 및 0.5가 되도록 2회로

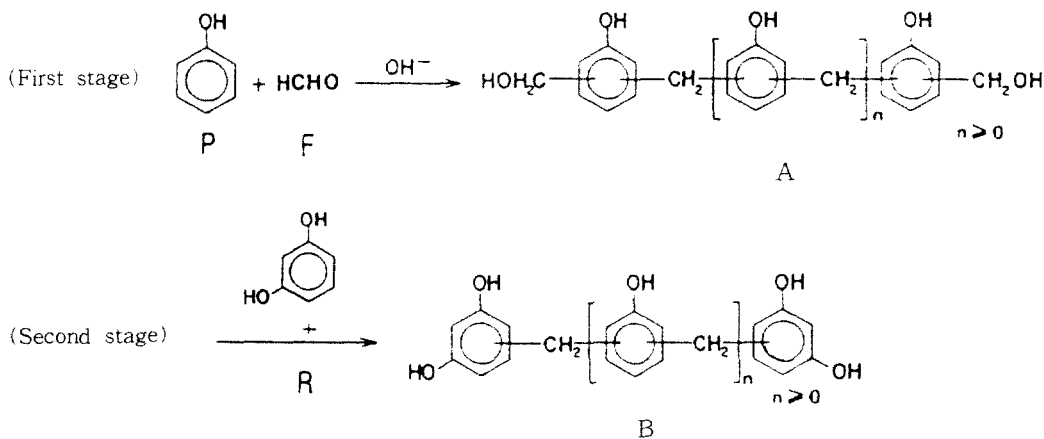


Fig. 1. Proposed scheme of preparation of phenol·resorcinol·formaldehyde resin.

나누어 첨가하고, 90°C에서 30분간 반응시켰다.

비교를 위해 사용한 각종 상온 경화형 수지의 특성 및 수지 조합은 Table 1과 같다.

2. 2 수지의 점도 및 겔화시간

수지의 조성을 달리하여 조제한 PRF수지의 점도는 회전식 점도계(스핀들 번호 2, 회전수 60)를 사용하여 25°C에서 측정하였다. 겔화시간은 경화제로서 파라 포름알데히드를 첨가하여 충분히 혼합한 후, 항온 블록조에 시험관을 삽입하여 회전식 점도계(스핀들 번호 4, 회전수 60~5)에 의한 점도가 50,000cp에 달하는 시간을 측정하여 사용하였다.

2. 3 접착강도

합성한 PRF수지의 접착강도는 잣나무(*Pinus koraiensis* S. et Z.) 판재 (100×250×10mm)를 사용하여 측정하였다. 접착조건은 피착재의 함유율 12%, 도포량 300g/m², 가압력 10kgf/cm², 가압시간 상온에서 20시간으로 하였다. 또한 접착제의 조합은 다른 언급이 없는 한 수지 100部(parts)에 대해 소맥분 15部, 파라포름알데히드 10部로 하였다. 접착력은 상태 및 끓임반복(4시간 끓임→60°C에서 20시간 건조→4시간 끓임 후 습윤 상태에서 측정) 압축전단 접착강도를 측정하여 비교하였다. 또한 합성한 페놀·레조르시놀수지와 기존의 상온경화형 수지 접착제와의 접착강도

3. 결과 및 고찰

3. 1 초기 페놀 축합물 제조시의 F/P물비의 영향

페놀에 대한 포름알데히드의 몰비를 0.6~1.4로 변화시켜 90°C에서 90분간 반응시켜 조제한 페놀 초기 축합물에 레조르시놀을 0.3몰 첨가하여 제조한 PRF수지의 성질은 Table 2와 같다. F/P의 몰비에 관계없이 pH는 약 9, 고형분은 약 59%로 거의 차이가 없었다. 그러나, 수지의 점도는 F/P 몰비가 증가할수록 증가하였다. 이것은 몰비가 낮을 경우에는 미반응의 페놀이 존재하고 레조르시놀 또한 반응할 포름알데히드나 페놀에 메틸올기가 거의 없어 페놀수지와 거의 공축합이 일어나지 않았기 때문이라고 사료된다. 또한 파라포름알데히드를 10부 첨가하여 40°C에서의 겔화시간은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 F/P의 몰비가 증가할수록 증가하였다.

F/P몰비에 따른 PRF수지의 접착성능을 Fig. 3에 나타내었다. F/P몰비 0.6~1.4의 범위에서 접착강도는 120kgf/cm²전후, 목부파단율이 80

Table 1. Properties and formulations of various ambient temperature setting resin for wood adhesives

Resins	pH	Viscosity* (25°C, cp)	Solid content(%)	Formulation (parts)	Maker
Polyvinyl acetate emulsion	4.0	—	40.2	—	O Company
Urea	7.8	40,810	63.8	Resin:100 Wheat flour:15 Ammonium chloride:0.5	Y Company
Water based polymer-isocyanate	7.5	20,020	58.0	Resin:100 Curing agent:15	K Bond (Japan)
Urethane	—	18,330	82.0	—	Y Company
Epoxy	—	26,135	99.5	Resin:100 Curing agent:100	E Company
Phenol·Resorcinol	9.1	78.4	59.8	Resin:100 Wheat flour:15 p-formaldehyde:10	Systhesized at this Lab.

* B-Type rotary viscometer

Table 2. Properties of PRF resin with different F/P molar ratio

F/P Molar ratio	pH	Solid content(%)	Viscosity(cp, 25°C)
0.6	9.1	59.7	60.8
0.8	9.1	59.2	65.0
1.0	9.1	59.8	78.4
1.2	9.0	58.6	101.3
1.4	8.8	58.3	151.3

NaOH/P Molar ratio=0.1, R/P Molar ratio=0.3

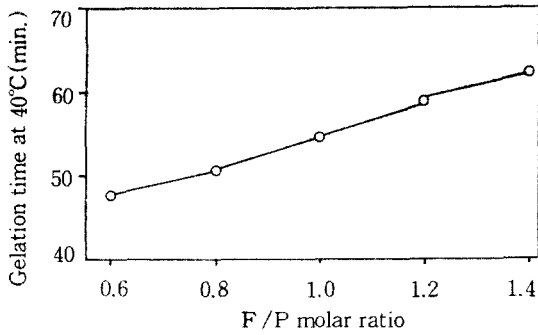


Fig. 2. Effect of F/P molar ratio on gelation time of PRF resin.

* NaOH/P molar ratio=0.1
R/P molar ratio=0.3,
Amount of p-formaldehyde added : 10phr

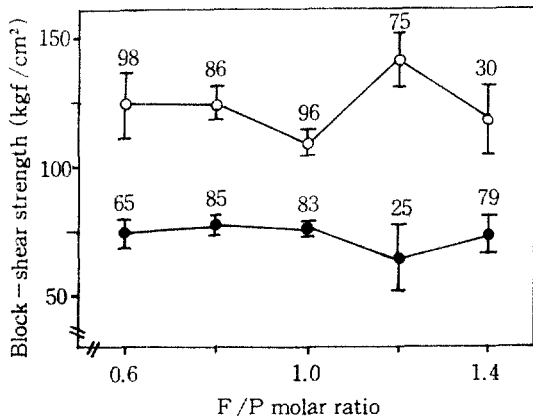


Fig. 3. Relation between block-shear strength of PRF resin and F/P molar ratio.

* ○ : Dry, ● : Cyclic boil
Numerical value : Wood failure(%).
NaOH/P molar ratio=0.1
R/P molar ratio=0.3
Glue formulation and adhesion condition are the same as in Table 3.

~90%(F/P=1.4는 다소 낮음)로 강도와 목부과 단을 동시에 고려할 때, 몰비에 따른 접착성능에는 큰 차이가 보이지 않았다. 또한 끓임반복 처리후의 압축전단 접착강도는 약 75kgf/cm²이었으며, 목부과단율도 비교적 높아 내수성도 우수하였다. 이와 같은 접착성능은 小西⁴⁾가 미송을 사용하여 레조르시놀과 페놀의 혼합비를 3:7의 수지에 의한 접착강도 116kgf/cm², 목부과단율 50%와 거의 동등하며, 또한 잣나무에 의한 구조용 접착제의 KS기준(KS F 3118)인 상태 압축전단 접착강도 55kgf/cm², 목부과단율 60% 이상으로 충분히 구조용 수지 접착제로서 이용이 가능할 것으로 사료된다.

이상의 결과에서 초기 페놀 축합물의 제조시 F/P의 최적 몰비는, 2단계에서 첨가하는 레조르시놀의 양에 따라 달라지겠지만, R/P몰비 0.3에 있어서, F/P의 몰비가 작으면 페놀이 미반응의 상태로 남게되고, 반대로 2이상이면 레조르시놀 첨가시 급격히 반응이 일어나 수지 합성시 굳어져, 수지제조가 곤란하였다. 따라서 F/P의 몰비는 1.0~1.4정도가 바람직하였다.

3. 2 R/P의 영향

비싼 레조르시놀의 양을 가능한 한 최소한으로 줄이면서 상온에서 경화할수 있는 수지를 제조하기 위해 F/P의 몰비를 1.0으로 고정하고, R/P의 몰비 변화에 따른 수지의 겔화시간 및 접착성능을 검토하였다. 그 결과는 Table 3과 같다. pH는 R/P의 몰비가 증가함에 따라 다소 작아졌으며 반대로 고형분은 소폭으로 증가하였다. 수지의 점도는 R/P몰비 0.3까지는 다소 증가하였으나 0.5에서는 다시 감소하였다. 이것은 F/P몰비 1.0의 경우에 있어서 첨가한 레조르시놀의 전부 초기 페놀 축합물에 부가하지 않았기 때문이라고 사료된다. 또, 파라포름알데히드를 10부 첨가한 경우, 40°C에서의 겔화시간은 R/P몰비 0.1에서는 15시간이 경과하여도 겔화하지 않았으며, 0.2, 0.3에서는 약 54분에 겔화하였다. 그러나 몰비 0.5에서는 점도가 감소하는 것과 겔화시간이 다시 증가하는 것으로 보아 레조르시놀의 초기 페놀 축합물의 말단에 전부 부가하지 않았을 것으로 사료된다. 따라서 이경우에는 1단계의 F/P의 몰비를 크게 하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

R/P의 몰비에 따른 접착성능은 접착강도와 목부과단율을 동시에 고려할때 레조르시놀의 양이

Table 3. Properties and shear strength of PRF resin with different R /P molar ratio

R /P Molar ratio	pH	Solid content(%)	Viscosity (cp, 25°C)	Gel Time* (min.)	Shear strength** (kgf/cm ²)	
					Dry	Cyclic boil
0.1	9.5	57.6	73.7	—	99.4±12.1(11)	13.9± 0.6(0)
0.2	9.2	59.8	75.8	53.5	116.5± 5.2(78)	51.7±18.7(14)
0.3	9.1	59.8	78.4	54.5	108.1± 5.1(96)	75.4± 1.5(83)
0.5	8.9	62.9	71.2	83.0	126.3±13.1(89)	76.3± 6.8(55)

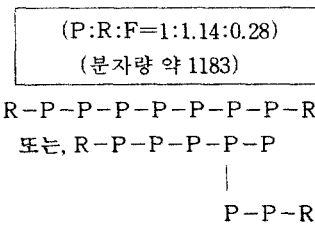
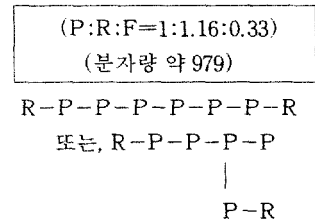
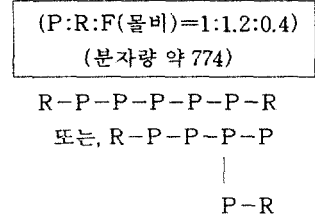
- NaOH /P Molar ratio=0.1, F /P Molar ratio=1.0.
- * 40°C, p-formaldehyde 10 parts.
- ** Glue formulation : PRF 100+Wheat flour 15+p-formaldehyde 10 parts.
() : Wood failure(%)
- Adhesion condition : Adherend : Korean pine, Amount of spread : 300g /m², Pressure : 10kgf /cm², Pressing time : 20hr at room temperature

많아질수록 우수하였다. R/P의 몰비 0.1, 0.2에서도 상태 접착강도는 비교적 양호하였으나, 끓임 반복 처리후에는 목부과단율이 각각 0, 11%로 매우 낮았다. 따라서, PRF수지가 구조용으로 사용됨을 고려할때, 레조르시놀은 최소한 0.3몰 이상 첨가하여야 할 것으로 사료된다.

3. 3 초기 축합 페놀 수지의 축합도의 영향

초기 축합 페놀수지의 축합도에 따른 PRF수지의 성질과 접착성능을 검토하기 위해, 먼저 F/P의 몰비를 1.0으로 고정하고 90°C에서의 반응시간을 30, 90 및 150분으로 변화시켜 축합도가 다른 초기 페놀수지를 제조하였다. 이어 페놀에 대해 0.3몰의 레조르시놀을 첨가하여 제조한 PRF수지의 특성 및 접착강도는 Table 4와 같다. 반응시간이 길어짐에 따라 점도가 증가하고 겔화시간이 단축되는 것에서 축합도가 증가되는 것을 알수 있었다. 축합도에 따른 수지의 접착성능은 30분의 저축합도에서도 상태 접착강도 및 목부과단율은 높았으나 끓임 반복 처리에 의해 접착강도 및 목부과단율이 급격히 저하하는 것으로 보아 저축합도의 경우, 경화수지는 3차원적인 가교가 형성되지 않았을 것으로 사료된다. 그러나 90분 이상 반응시켜 제조한 PRF수지의 경우에는 상태 및 끓임 반복 모두 목부과단율 80%이상의 우수한 내수성을 발휘하였다. 따라서, 초기 페놀수지의 축합도는 단지 메틸올화 페놀이나 저축합도(2~3량체) 보다는 다소 축합이 진행된 상태에서 레조르시놀을 부가시키는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

이상의 수지 구성에 따른 특성 및 접착성능의 검토 결과로부터 다음과 같이



(여기서, P는 페놀, R은 레조르시놀 그리고 -는 메틸렌결합을 나타냄.)

5~7단위 정도의 페놀이 직선상 또는 가지상으로 메틸렌 결합에 의해 연결된 페놀 축합물의 양말단에 레조르시놀의 부가한 형태의 수지가 이상적일 것으로 생각된다. 이와 같은 페놀·레조르시놀수지를 제조하고자 할때, 이론적으로 계산한 페놀:포름알데히드:레조르시놀의 몰비는 약 1:1.2:0.3

Table 4. Properties and shear strength of PRF resin at the various degree of condensation of PF

PF Reaction time at 90°C (min.)	Solid content (%)	Viscosity (cp, 25°C)	Gel Time** (min.)	Shear strength (kgf/cm ²)	
				Dry	Cyclic boil
30	60.7	52.4	61.5	127.8±7.5(96)	49.7±12.5(13)
90	59.8	78.4	54.5	108.1±5.1(96)	75.4± 1.5(83)
150	61.9	119.0	51.0	130.2±9.3(100)	73.8± 4.2(80)

* NaOH /P Molar ratio=0.1, F/P Molar ratio=1.0, R/P Molar ratio=0.3

** 40°C, *p*-formaldehyde 10 parts.

Glue formulation and adhesion condition are the same as in Table 3.

이며, 제조한 수지의 분자량은 약 800~1100 정도로서 구조용으로 손색이 없는 양호한 접착성능과 작업성을 나타낼 것으로 사료된다.

3. 4 pH와 PRF수지의 겔화시간

Kornblum⁵⁾의 보고에 의하면 레졸형 페놀수지의 축합속도는 pH 4~5에서 최저이고 그이상이나 이하에서는 다시 증가한다고 하였다. 실제로 레졸형 페놀수지는 pH 11~13의 알칼리성에서 사용되고 있다. 또, 레조르시놀과 포름알데히드의 반응속도는 pH 3.5부근에서 최저이며^{6,7)}, 실제로는 중성부근에서 사용되고 있다. 이와 같이 수지계의 pH는 수지의 경화에 밀접한 관계가 있으며 가능하면 중성부근에서 사용하는 것이 바람직하다. 수지의 농도를 일정하게 하기 위해, 10%, 16%의 HCl 수용액과 5%, 10%, 20%의 NaOH 수용액 및 대조로서 H₂O 1ml를 각각의 수지에 첨가하여 pH를 조절한 후, PRF수지의 pH에 따른 겔화시간을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 4와 같다.

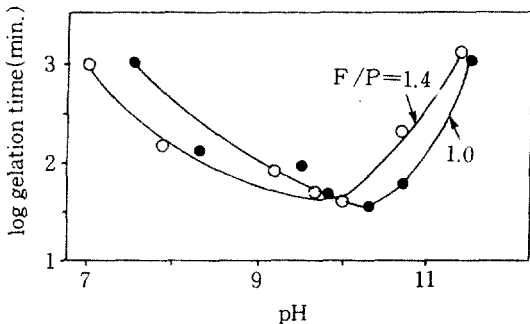


Fig. 4. Influence of pH on gelation time of PRF resin at 40°C.

* NaOH /P molar ratio=0.1

R /P molar ratio=0.3

Amount of *p*-formaldehyde added:10phr

F/P의 몰비 1.0과 1.4의 양수지 모두 pH 10 전후에서 겔화시간이 가장 작았으며, 보다 알칼리측이나 산성측으로 갈수록 커졌다. 그러나 중성 부근이나 pH 11 이상에서는 경화에 약 1000분 이상 소요되므로 pH의 조절에 각별한 주의가 요망된다. 따라서, PRF수지의 사용시 현장의 상황(온도, 작업성)에 따라 pH를 조절하여 사용할 수 있으며, 일반적으로 9~10정도가 적절할 것으로 사료된다.

3. 5 파라포름알데히드 첨가량의 영향

F/P=1.0, R/P=0.3의 PRF수지와 파라포름알데히드의 첨가량에 따른 겔화시간을 Fig. 5에 나타내었다. 5부의 첨가시 겔화에는 500분 이상이 소요되었다. 그러나 10~20부의 범위에서는 뚜렷한 차이가 보이지 않았다. 또한, 파라포름알데히드 첨가량과 접착성능은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 5부 첨가시의 접착강도는 구조용 집성재의 접착강도 기준 이상이나 목부파단율은 다소 낮았다.

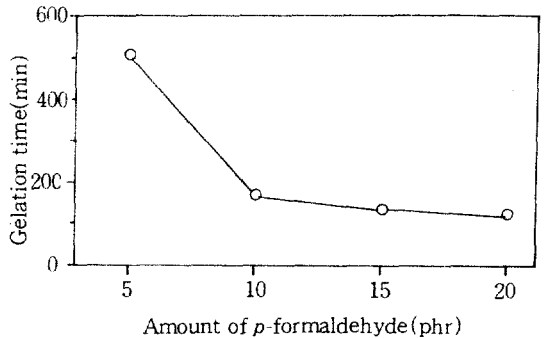


Fig. 5. Effect of amount of *p*-formaldehyde added on gelation time of PRF resin at 30°C.

* NaOH /P molar ratio=0.1

R /P molar ratio=0.3

F/P molar ratio=1.0

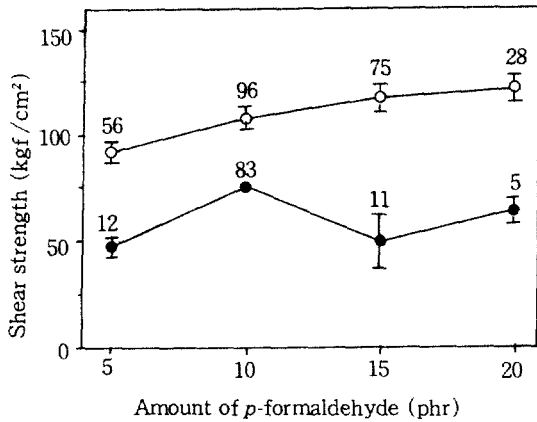


Fig. 6. Effect of amount of *p*-formaldehyde added on shear strength of PRF resin.
 * : ○ : Dry, ● : Cyclic boil
 Numerical value : Wood failure (%)
 NaOH / P molar ratio = 0.1
 R / P molar ratio = 0.3
 F / P molar ratio = 1.0

그러나, 10부 이상 첨가하면 KS의 구조용 접착제의 압축전단 접착강도 기준 이상의 양호한 접착성을 발휘하였다. 따라서, 파라포름알데히드 첨가량은 10~15부 정도면 충분할 것으로 사료된다.

3.6 겔화온도와 겔화시간의 관계

본 합성수지는 상온에서 경화하는 수지이긴 하지만 공장에서 생산성을 향상시키기 위해서는 보다 단시간에 접착제의 경화가 요구된다. Fig. 7에 R/P몰비 0.3, F/P 몰비 1.0수지의 겔화온도와 겔화시간의 관계를 나타내었다. 온도가 높아질수록 겔화시간은 단축되는 경향을 나타내며 60°C에서는 10분 이내에 겔화하였다. 따라서 공정상에 있어서 온도를 조절할 수 있는 시설이 갖추어지면 상온에서와 같이 20시간 이상 가압하지 않고, 60~70°C의 중온에서 20~30분 정도의 가압에 의해 접착이 가능하리라 생각된다.

3.7 기존의 상온 경화형 수지와 PRF수지의 접착성능 비교

이상의 검토 결과, 비교적 양호한 성질과 접착성능을 나타내는 F/P몰비 1.0, R/P몰비 0.3, pH 9의 PRF수지를 제조하여 (파라포름알데히드 10부 첨가) 기존의 상온 경화형 수지와 접착성능을 비교하였다. PRF의 상대 접착성능은, Fig. 8

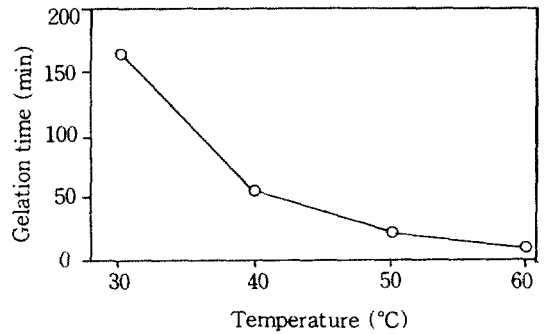


Fig. 7. Effect of temperature on gelation time of PRF resin.
 * NaOH / P molar ratio = 0.1
 R / P molar ratio = 0.3
 F / P molar ratio = 1.0
 Amount of *p*-formaldehyde added : 10phr

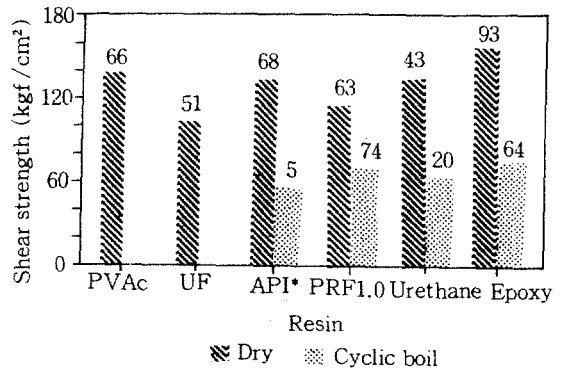


Fig. 8. Comparison of block-shear strength of various room temperature curing adhesives.
 * Water based polymer-isocyanate resin.
 ** Numerical value : wood failure (%)

에 나타낸 바와 같이, 접착강도와 목부과단율을 동시에 고려할때 수성고분자-이소시아네이트수지나 1액형 유용성 우레탄수지와 거의 유사하였으며, 내수 성능은 오히려 이들 수지 보다 우수하였다. 따라서 위와 같은 조건에 의해 합성한 페놀·레조르시놀수지는 우수한 작업성과 보존 안정성을 갖고, 접착성능도 기존의 상온 경화형 수지에 필적하므로 구조용 수지로서의 활용이 기대된다.

4. 결 론

상온 경화형 구조용 수지인 페놀·레조르시놀

수지의 합성법 및 접착성능에 관하여 검토하였다. 페놀·레조르시놀수지의 합성은 1단계로 먼저 페놀에 대한 포름알데히드의 몰비를 1.0~1.4로 조절하여 반응시킨 초기 페놀 축합물에 2단계로 레조르시놀을 0.3몰 첨가하여 소정시간 부가반응시키는 방법에 의해 실시하였다. 합성한 페놀 레조르시놀수지는 작업성과 보존안정성이 우수하였고, 접착성능은 기존의 유용성 우레탄 수지나 수성고분자-이소시아네이트수지와 같은 상온경화형 수지와 동등하거나 그 이상이었다.

그러나, 레조르시놀의 가격이 페놀의 10~20배 정도로 비싸기 때문에 구조용으로서의 접착성능이 발휘되고 상온경화가 가능한 범위에서 가능한 레조르시놀의 양을 줄일 수 있는 연구가 앞으로 계속 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Kreibich, R. E. and H. G. Freeman, 1968. *Forest Prod. J.*, 12 : 24
재인용 : Knop, A. and W. Scheib, 1979. *Polymers and Applications* : 3. Chemistry and Application of Phenolic Resins. Springer-Verlag Berlin Heidelberg : 105
2. Rossouw, D. du T., A. Pizzi and G. McGillivray, 1980. *J. Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 18 : 3323
재인용 : Pizzi, A. 1983. *Wood Adhesives* : Marcel Dekker, INC. : 140
3. Rhodes, P. H. 1964. Method of producing a resin and product derived therefrom, U. S. Patent 2, 385, 373
4. 小西 信, 1982. 木材の接着. 日本木材加工技術協會 : 127
5. Kornblum, N., R. A. Smiley, R. K. Blackwood and D. C. Iffland, 1955. *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 : 7269
재인용 : Knop, A. and W. Scheib, 1979. *Polymers and Applications* : 3. Chemistry and Application of Phenolic Resins. Springer-Verlag Berlin Heidelberg : 45
6. 接着技術便覽編集委員會編, 1963. 接着技術便覽. 日刊工業新聞社 : 110
7. Rhodes, P. H. 1947. The effect of pH on the reactivity of resorcinol resins. *Modern Plastics*, 24(12) : 145