

## 합판용 페놀수지 접착제의 속경화<sup>\*1</sup>

노 정 관<sup>\*2</sup>

# Fast-Curing of Phenol · Formaldehyde Resin Adhesives for Plywood<sup>\*1</sup>

Jeang-Kwan Roh<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

To accelerate the cure of phenolic resin adhesives for plywood, the complexation with melamine resin and the addition of cure-accelerating agents were discussed.

The hot-pressing temperature and time of phenol resin could be decreased by complexation with melamine resin, but the wet glue-joints strength of phenol · melamine resin was lower than that of ordinary phenol resin in case of plywood using spruce veneer at core layer.

Among the tested cure-accelerating agents, the sodium carbonate showed the greatest effect on shortening gelation time of phenolic resin. In addition, in the manufacturing scale test, the hot-pressing time of phenol resin with the addition of 5 parts sodium carbonate could be shortened about 20% compared with ordinary phenol resin which had same glue-joints properties.

**Keywords** : Phenol · formaldehyde resin, cure-accelerating agent, sodium carbonate, glue-joint strength

### 1. 緒 論

국내의 합판제조에는 거의 대부분 요소·멜라민(UMF) 수지가 사용되고 있다. 그러나, 최근 성능적인 측면에서는 보다 고내구, 고내수 성능이 요구되고, 자원적인 측면에서는 저질, 소경화와 더불어 침엽수재 이용으로의 전환이 급속해지고 있을 뿐만 아니라 환경적인 측면에서는 포름알데히드 방산량에 대한 규제 강화와 인체유해 문제의 제기 및 에너지 절약형 공정의 개발 그리고 경영적인 측면에서는 생산성 향상이 절실히 요구되고 있다. 따라서 이와 같은 요구에 대응하기 위해서는 새로운 접착제의

개발과 기존의 접착제에 대한 성능개선이 절실하다.

현재, 내장용 합판이나 PB, MDF 등에 주로 사용되는 아미노계수지는 비교적 저렴하고 페놀수지(PF)에 비해 완화된 조건에서 제조가 가능하다. 그러나, 내수, 내구성의 불량과 인체에 유해한 포름알데히드가 방산되는 단점이 있다. 반면, 구조용합판의 제조에 주로 사용되는 레졸형 페놀수지계는 뛰어난 접착성능을 발휘하지만 아미노계수지의 열압조건(110~120℃, 30~45초/mm)에 비해 높은 온도와 긴 시간(135~150℃, 45~60초/mm)을 요구하고 있다. 또한, 국내에서 페놀수지 접착제를 사용하여 제조되는 구조용 합판의 대부분이 28mm로 두껍

\*1 접수 1995년 3월 21일 Received March 21, 1995

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

기 때문에 열압온도의 저하와 시간의 단축(수지의 속경화 기술(速硬化 技術))은 에너지 절약과 생산성 향상의 측면에서 매우 중요한 문제이다. 페놀수지의 열압조건 완화(速硬化)를 위해서 ① 수지의 고분자화, ② 노볼락형 페놀수지와 복합화, ③ 아미노계 수지와 복합화 및 ④ 경화촉진제의 첨가 등이 검토되어 왔다.

페놀수지의 조성과 제조법에 의한 속경화에 관해서는 伊藤(1982) 등이 페놀과 포름알데히드를 2가 금속의 수산화물 존재하에서 반응시키는 제1공정과 이어 암모니아 또는 아민화합물의 존재하에서 반응시키는 제2공정 및 갑압탈수 후 지방족 알콜류의 존재하에서 90℃이하에서 반응시키는 제3공정에 의해 경화속도가 큰 페놀수지의 제조법을 개발하였다. 또, Tohmura(1992) 등은 페놀수지의 경화촉진을 도모하기 위하여 수지의 조성경화반응 속도를 검토한 결과, 겔화속도는 포름알데히드와 페놀의 몰비 증가에 따라 지수관계적으로 증대되고 미반응의 포름알데히드는 페놀수지의 경화촉진 작용을 한다고 보고하였다.

또한, Higuchi(1990) 등은 페놀수지 접착제의 경화촉진에 노볼락수지의 첨가가 효과적이라는 사실을 밝히고 수평균 분자량 2,500정도의 고분자량 노볼락 현탁입자의 제조와 접착성능에 관하여 검토한 결과, 노볼락수지를 첨가하면 고함수 단판의 접착이 가능하며, 특히 점도안정성이 뛰어나다고 보고하였다. 또 中野(1989)는 극성용매 중에서 노볼락 수지화 반응을 행하면, 분자량 1000을 초과하는 고분자량체의 노볼락수지 제조가 가능하다고 하였으며, 고분자량 노볼락수지의 특성과 용용에 관하여 보고하였다.

멜라민 수지와 복합화한 페놀·멜라민 수지에 관해서 田村(1981) 등은 페놀수지의 단점인 열압조건 완화를 위하여 아미노계수지 정도의 조건에서 열압할 수 있는 페놀·멜라민 수지를 개발하여, 지금까지 구조용 합판이나 콘크리트형틀용 합판의 접착에 사용해 온 페놀수지나 요소·멜라민 수지를 대체한 결과, 합판품질의 안정과 성능향상이 가능하다고 보고하였다. 그 후 노(1987, 1989, 1990, 1992) 등은 페놀·멜라민수지의 합성법, 경화기구 및 접착성능에 대한 집중적이고 체계적인 연구를 수행하였다. 그 결과에 의하면, 수지의 경화는 계의 pH에 의해 크게 좌우되며, 현재 공장에서 적용하고 있는 조건(120℃, 45초/mm)에서의 경화기구는 먼저 1단계로 멜라민 성분이 경화된 후, 2단계로 페놀성분이 경화된다고 하였다. 따라서, 이와 같은 조건에서는 페놀성분의 경화가 완전히 진행되지 않기 때문에 보다 우수한 접착성능이 발휘되지 않는다는 것을 구명하였다. 이 문제를 해결하기 위

해서는 보다 장시간의 경화와 고분자량 노볼락 수지의 첨가가 효과적이라고 보고하였다.

지금까지의 연구결과에 의하면 ①의 방법은 경화시간의 단축에는 효과가 있으나, 점도상승으로 인한 작업성 악화로 고분자화에는 제약이 따른다. 따라서 본 연구에서는 ②~④의 방법에 의한 페놀수지의 속경화 효과와 실용가능성에 대하여 검토하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 수지 접착제

수지 접착제는 실험실에서 합성한 페놀수지와 현재 업계에서 사용하고 있는 수지를 분양받아 사용하였다. 실험실 페놀수지-1(페놀 : 포름알데히드 : 수산화나트륨 = 1 : 2.0 : 0.1 몰비)과 페놀수지-2(페놀 : 포름알데히드 : 수산화나트륨 = 1 : 2.2 : 0.25)는 30~40분간 걸쳐 85℃까지 승온하고 85℃에서 50~60분간 반응시켜 합성하였다. 또, 멜라민수지와 복합화한 페놀·멜라민수지는 페놀수지(페놀 : 포름알데히드 : 수산화나트륨 = 1 : 2.5 : 0.1 몰비)와 멜라민수지(멜라민 : 포름알데히드 = 1 : 2.5)를 각각 합성한 후 페놀과 멜라민의 몰비가 1이 되도록 혼합하여 제조하였다. 공시수지의 종류 및 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of various resin adhesives

Resins	pH	Viscosity (25℃, cp)	Solid content (%)
PF-1	8.8	78	46.4
PF-2	9.6	104.5	47.5
A Co. PF	11.8	64	38.3
B Co. PF	9.4	83	45.9
PMF	8.6	33	48.7
C Co. UMF	7.6	67	53.2

PF-1 : Phenol : Formaldehyde : NaOH  
= 1 : 2.0 : 0.1(molar ratio)

PF-2 : Phenol : Formaldehyde : NaOH  
= 1 : 2.2 : 0.25(molar ratio)

PMF : PF(Phenol : Formaldehyde : NaOH  
= 1 : 2.5 : 0.1) + MF(Melamine :  
Formaldehyde = 1 : 2.5)

### 2.2 수종

공시단판은 현재 업계에서 사용되고 있는 아피통(*Dipterocarpus* spp.)을 분양받아 실시하였으며, 또한, 최근 침엽수재의 합판이용에 대한 관심이 고조되고 있어, 표

리판의 케루잉(*Dipterocarpus grandiflours* V.SL)과 심판의 가문비나무(*Picea jezoensis* C.)를 혼용하여 제조한 합판의 접착성능 평가도 실시하였다.

### 2.3 각종 첨가제

페놀수지와 복합화하기 위한 노볼락 수지는 강남화학(주)에서 분양받았으며, 경화촉진제의 검토에 사용된 탄산나트륨, 포름아미드, 레조르시놀 등은 시약특급을 사용하였다. 첨가수준은 각 도표에 부기하였다.

### 2.4 겔화시간

페놀수지 및 각종 첨가제를 첨가하여 조합한 수지 1ml를 직경 8mm, 길이 10cm의 유리관에 넣고 봉입한 후, 일정온도를 유지하는 항온유욕조 내에서 봉입한 유리관을 반전하면서 수지가 유동하지 않을 때 까지의 시간을 측정하여 겔화시간으로 하였다.

### 2.5 합판의 제조 및 접착성능 평가

함수율 11%로 조정된 30×30 Cm<sup>2</sup>의 단판으로 3-ply 합판을 제조하였다. 단판의 구성은 아피통 합판의 경우, 아피통 1mm + 아피통 2mm + 아피통 1mm, 가문비나무 합판의 경우는 케루잉 1.2mm + 가문비나무 3.3mm + 케루잉 1.2mm로 하였다. 접착조건은 도포량 18g/30×30 Cm<sup>2</sup>, 냉압 10kgf/Cm<sup>2</sup>에서 10분간 행하였으며, 열압은 10kgf/Cm<sup>2</sup>에서 온도, 시간 및 수지의 조합에 대해서는 각각의 결과에 부기하였다. 합판의 접착강도는 KS M 3702를 기준으로 한 상태 인장전단 접착강도 및 목부과단율과 24시간 끓임처리한 후의 내수 접착강도를 측정하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 페놀수지의 겔화시간

실험실에서 합성한 페놀수지와 2개사의 페놀수지를 사용하여 노볼락 복합 및 경화촉진제 첨가에 따른 수지의 겔화시간을 비교한 결과는 Table 2와 같다. 노볼락형 페놀수지와 복합화한 경우, 실험실 합성 및 2개사의 페놀단독수지 보다 100℃에서 약 20~50%의 겔화시간 단축

Table 2. Effects of the addition of cure-accelerating agents and novolac powder on the gelation time of various PF resins.

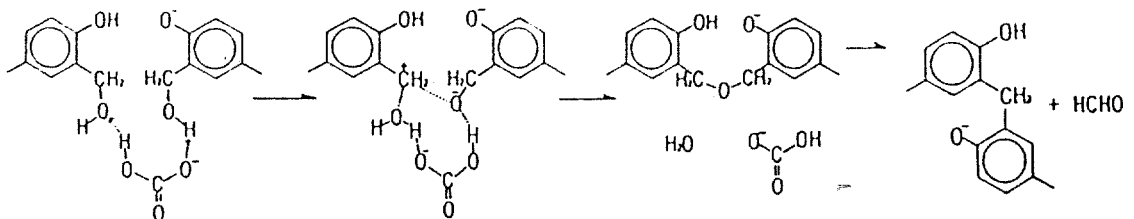
Additives	Addition level (parts)	Gelation time(100℃. min.)		
		PF-1	A Co. PF	B Co. PF
Control	-	42.8	39.3	24.8
Novolac-A	10	28.4	21.0	21.5
Novolac-B	10	27.6	18.8	20.8
Novolac-C	10	27.6	20.9	21.1
Sodium carbonate	5	8.2	14.3	6.8
Resorcinol	10	22.4	37.5	24.4

효과가 있었다. 그러나, 이용상 이상적인 노볼락 수지는 도포시 까지는 레졸수지에 분산된 상태로 유지하고, 열압하는 과정에서 용해되어 레졸수지의 겔화를 촉진하는 것이다. 분양받은 3종류의 노볼락 수지 모두 겔화촉진 효과는 비교적 우수하나, 레졸수지에 용해되어 덩어리로 엉키기 때문에 이용상 제약이 있었다. 따라서, 보다 고분자량 노볼락수지의 합성이 요구된다.

페놀수지의 각종 경화촉진제 중에서는 탄산나트륨이 가장 효과적이었다. 페놀수지에 대해 5부의 탄산나트륨을 첨가하면 미첨가 페놀수지에 비해 65~80%(100℃)의 겔화시간 단축효과가 있었다. 따라서, 탄산나트륨의 페놀수지 경화촉진 효과에 대하여 상세히 검토하였다.

### 3.2 페놀수지의 겔화시간에 미치는 탄산나트륨의 영향

Fig. 1에 탄산나트륨 첨가량에 따른 실험실 합성 페놀수지-2(PF-2) 및 A사 페놀수지의 겔화시간을 나타내었다. 3부의 탄산나트륨 첨가로 100℃에서 페놀수지-2는 67%, A사 페놀수지는 52%의 겔화시간이 단축되었다. 또한, 탄산나트륨 첨가량이 많아질 수록 겔화시간은 다소 짧아졌으나 큰 차이는 없었다. 탄산나트륨에 의한 페놀수지의 경화반응 촉진효과는 樋口(1990)가 보고한 바와 같이 탄산수소 이온에 의한 것으로 추정된다. 즉 아래식에 나타낸 바와 같이 탄산수소 이온이 2개의 메틸올기 중 하나의 메틸올기의 수소와 다른 메틸올기의 산소에 동시에 작용하면 한쪽의 메틸올기 탄소의 전자밀도가 보다 저하되고, 다른 쪽 메틸올기 산소의 전자밀도가 보다 높



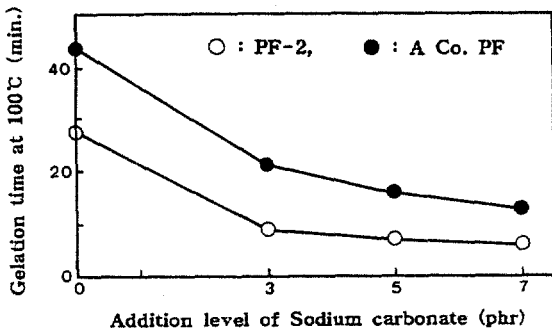


Fig. 1. Effects of addition level of sodium carbonate on gelation time of phenolic resins(100°C).

아지게 된다. 따라서 이들 탄소와 산소는 입체적으로 상당히 접근하게 되고, 이어 디메틸렌에테르구조로 이행되고 결국에는 메틸렌 결합으로 변이되면서 고분자화하는 것으로 사료된다.

이와 같이 탄산나트륨에 의한 페놀수지의 겔화시간 단축효과가 실제 접착시에도 접착강도 향상에 기여하는지 검토하였다. 페놀수지-2에 탄산나트륨의 첨가량을 변화시키면서 135°C에서 45초/mm간 열압하여 제조한 합판의 상태접착강도를 Fig. 2에 나타내었다. 3부의 탄산나트륨 첨가에 의해 약 2배 정도의 접착강도가 향상되었다. 또한 첨가량이 많아질수록 접착강도 및 목부과단율도 약간 증대하였으나, 5부 이상에서는 거의 차이가 없었다. 따라서 탄산나트륨의 첨가량이 높아지면 점

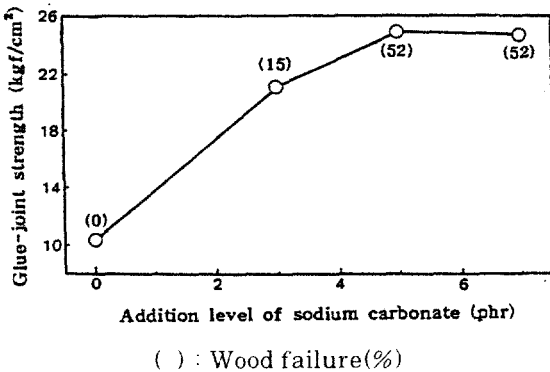


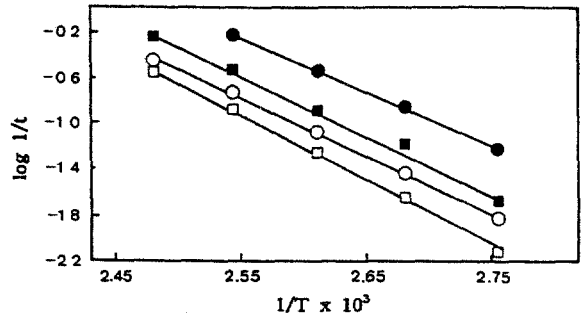
Fig. 2. Relationship between glue-joints strength of PF-2 and addition level of sodium carbonate(135°C, 45sec./mm).

도상승도 수반되기 때문에 3~5부의 첨가가 효과적인 것으로 사료된다.

### 3.3 페놀수지의 겔화 온도와 시간에 미치는 탄산나트륨의 영향

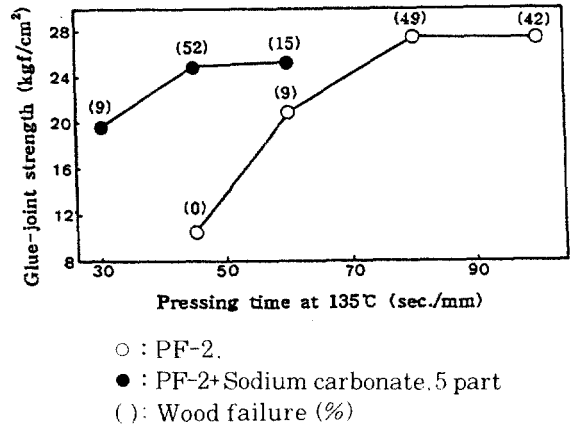
Fig. 3에 수지의 겔화시간을 반응속도로 가정하여 아르네우스플롯을 나타내었다. 절대온도의 역수와 겔화시간 간에 거의 직선적인 관계가 성립되었다. 아르네우스식에서 구한 실험실 합성-2 및 A사 페놀 단독수지의 겔보기 활성화 에너지는 Table 3에 나타낸 바와 같이 각각 23.2, 26.1 Kcal/mol였다.

반면, 탄산나트륨을 5부 첨가하면 겔보기 활성화에너



○ : PF-2, □ : A Co. PF, ● : PF-2+Sodium carbonate, ■ : A Co. PF+Sodium carbonate

Fig. 3. Arrhenius plots for gelation time of various phenolic resins.



○ : PF-2, ● : PF-2+Sodium carbonate, 5 part ( ) : Wood failure (%)

Fig. 4. Changes in dry glue-joints strength of sodium carbonate-PF-2 resin systems depending on hot-pressing time(135°C).

지는 실험실 합성페놀-2 및 A사 페놀수지 모두에서 각각 1.6 및 2.5 Kcal/mol 작아졌다. 즉, 탄산나트륨 첨가에 의해 활성화에너지가 작아졌다는 것은 탄산이 경화의 주반응인 메틸올기 간에 활성복합체 형성에 관여한 것으로 추측되며, 경화촉진제로써 분명한 역할을 하는 것으로 사료된다.

또한 Fig. 4.에 미첨가 및 탄산나트륨 5부 첨가 실험실 합성 페놀수지-2의 열압시간과 합판의 상태접착 강도를 나타내었다. 열압온도 135℃에서 열압시간이 길어질수록 접착강도도 증가되었으나, 거의 동등한 접착성능에

서 비교할 때 탄산나트륨 5부 첨가계가 미첨가계에 비해 약 30초/mm 정도의 시간단축이 가능하였다. 구조용 합판의 경우, 대부분 12mm 이상의 두꺼운 합판임을 고려할 때, 약 반정도의 열압시간 단축은 생산성 향상에 크게 기여할 것으로 사료된다.

이상의 결과에서 페놀수지의 속경화에는 경화촉진제로서 탄산나트륨의 첨가가 매우 효과적인 것으로 입증되었다. 따라서, 현재 업계에서 사용되고 있는 페놀수지 및 아미노계 수지와 복합화한 페놀수지 등과 접착 성능을 비교하였다.

Table 3. Effects of temperature on gelation time of PFs.

Resins	Gelation time(min.)					Apparent activation energy (Kcal/mol)
	Temperature (°C)					
	90	100	110	120	130	
PF-2	67.7	27.4	12.2	5.5	2.8	23.2
PF-2 + Novolac-B (10phr)	57.7	21.6	10.5	4.9	2.6	22.4
PF-2 + Sodium carbonate (5phr)	17.0	7.2	3.5	1.7	-	21.6
A Co. PF	129.7	44.1	18.5	7.6	3.5	26.1
A Co. PF + Novolac-B (10phr)	59.6	22.7	10.0	4.7	2.5	23.1
A Co. PF + Sodium carbonate (5phr)	48.7	15.9	7.9	3.5	1.8	23.6

Table 4. Bonding test for plywood with three fast-curing PF systems. phenol · melamine and urea · melamine resin adhesives.

Resins	Glue-joints strength(kgf/cm <sup>2</sup> ), ( ): Wood failure(%)			
	Apitong + Apitong + Apitong (1 + 2 + 1mm)		Keruing + Spruce + Keruing (1.2 + 3.3 + 1.2mm)	
	Dry	24hr. boiling	Dry	24hr. boiling
A Co. Phenol	14.6±1.8 (30)	7.5±1.9 (0)	13.2±2.0 (56)	4.8±1.5 (0)
A Co. Phenol + Novolac-B + Sodium carbonate Additives	11.7±1.1 (46)	6.6±2.3 (0)	13.2±2.1 (32)	6.2±2.2 (18)
	16.6±1.8 (54)	8.9±1.0 (5)	15.1±2.6 (68)	10.7±1.6 (59)
	16.2±1.0 (34)	8.9±0.8 (9)	14.5±2.1 (54)	9.5±2.1 (71)
Phenol · Melamine	17.1±1.5 (84)	8.9±1.2 (0)	9.8±1.3 (67)	3.9±1.2 (20)
C Co. Urea · Melamine	15.1±1.6 (80)	3.8±1.2 (0)	10.3±1.6 (50)	0

Resin formulation: A Co. PF : Resin 100 + wheat flour 20parts  
 A Co. PF+Novolac B : Resin 100 + wheat flour 10 + Novolac 10parts  
 A Co. PF+Sodium carbonate : Resin 100 + wheat flour 20 + sodium carbonate 5parts  
 PMF : Resin 100 + wheat flour 20 + Sodium chloride 0.5 + water 2parts  
 UMF : Resin 100 + wheat flour 15 + Sodium chloride 0.5 + water 2parts  
 Adhesion conditions : Amount of glue spread : 18g/30×30cm<sup>2</sup>  
 Hot-pressing : PF : 10kgf/cm<sup>2</sup>, 130℃, 4min. (Apitong), 5.7min. (Spruce)  
 PMF and UMF : 10kgf/cm<sup>2</sup>, 120℃, 3min(Apitong), 4min. (Spruce)

### 3.4 각 경화촉진제 첨가 페놀수지계 및 아미노계 복합 페놀수지의 접착성능

Table 4에 A사 페놀수지를 사용하여 아피통 및 침엽수인 가문비나무 단판에 대하여 각종 경화촉진제의 첨가계 페놀수지 및 아미노수지 복합 페놀수지의 접착강도를 나타내었다. 페놀계 수지의 열압은 아피통(3 ply, 4mm)의 경우, 130℃에서 4분과 가문비나무(케투잉+가문비나무+케투잉, 5.7mm)의 경우, 130℃에서 5분40초의 조건으로 행하였으며, 페놀·멜라민 및 요소·멜라민수지는 아피통에서는 120℃·3분, 가문비나무에서는 120℃·4분 행하였다.

페놀-노볼락-B 첨가계의 접착강도는 미첨가에 비해 내수성은 다소 향상되었으나, 전체적으로 거의 차이가 없었다. 이는 혼합한 노볼락이 페놀수지에 용해되기 때문으로 보다 고분자량의 노볼락이 효과적일 것으로 사료된다.

반면, 아미노계인 멜라민수지와 복합화한 페놀·멜라민수지는 아피통 단판에서는 페놀수지 보다 오히려 우수한 접착강도를 나타내었으나, 가문비나무 단판에서는 특히 내수접착성능 저하가 현저하였다. 또한, 현재 콘크리트형틀용 침엽수 합판의 제조에 사용되고 있는 요소·멜라민수지의 경우 상태접착강도는 양호하였으나, 자비치리에 의한 내수접착 성능은 거의 발휘하지 못하였다.

한편, 탄산나트륨과 포름아미드의 첨가는 아피통 및 가문비나무 단판 모두 상태접착강도 및 24시간 자비치리 후의 내수성능 향상에 매우 효과적이었다.

이상의 실험실에서 얻어진 탄산나트륨의 경화촉진 효과가 실제로 공장규모에도 적용할 수 있는지의 가능성을 검토하기 위해 실공정 적용시험을 실시하였다. 다른 모든 조건을 동일하게 하고 열압시간을 달리하여 제조한 합판의 성능에는 큰 차이가 없었다. 즉, 경화촉진제인 탄산나트륨을 수지에 대해 약 5부 첨가하면 거의 성능저하 없이 열압시간을 약 20%정도 단축할 수 있었다. 그러나, 탄산나트륨 첨가계의 단점은 수지 조합 후 40분이 경과 되었을 때 미첨가계에 비해 약 배 정도로 점도가 상승되었다. 점도상승의 원인으로는 발열반응과 공장의 내부 온도 및 수지의 냉각온도가 다소 높았기 때문으로 생각된다. 수지의 점도상승은 작업성의 악화와 조기경화에 의한 제품의 불량발생의 원인이 되므로 주의가 요청된다. 따라서 공장내부의 온도가 높은 여름철에는 적용이 곤란할 것으로 생각되나 겨울철에는 열압시간의 단축에 매우 효과적일 것으로 생각된다.

## 4. 結 論

페놀수지에 의한 합판제조시 열압시간을 단축하기 위하여 노볼락형 페놀수지나 아미노계수지와 복합화 및 각 경화촉진제의 페놀수지 겔화시간 촉진효과 및 접착성능을 검토하였다.

1. 노볼락 수지와 복합화한 페놀수지의 겔화시간은 페놀단독 수지 보다 약 20~50% 경화시간 단축 효과가 있었다 (100℃).
2. 아미노계수지와 복합화에 의해 페놀수지의 열압조건은 상당히 완화할 수 있었으나, 심판에 침엽수인 가문비나무 단판으로 구성된 합판의 내수 접착성능에는 다소 문제가 있었다.
3. 각종 페놀수지의 경화촉진제 중에서 탄산나트륨이 가장 효과적이었으며, 100℃에서 5부 첨가시 실험실합성 페놀수지의 경우 약 80%, A사 페놀수지의 경우, 약 64%의 겔화시간 단축 효과가 있었다.
4. 겔화시간을 반응속도로 추정하여 구한 겔보기 활성화 에너지는 실험실 합성 페놀수지가 23.2, 탄산나트륨 첨가계가 21.6, A사 페놀수지가 26.1, 탄산나트륨 첨가 A사 페놀수지가 23.6 Kcal/mol로 탄산나트륨 첨가계가 양수지에 있어 온도의 영향이 적었다.
5. 페놀수지에 경화촉진제로 탄산나트륨을 첨가하면 미첨가 페놀수지와 거의 동등의 접착성능에서 열압시간 약 30초/mm(135℃기준)정도의 단축이 가능하였으며, 탄산나트륨의 첨가량은 5부 정도가 적정하였다.
6. 이상의 결과를 토대로 탄산나트륨의 속경화 효과를 합판제조 공정에 실제로 적용한 결과 제품의 큰 성능 저하 없이 약 20%정도 열압시간 단축이 가능하였다.

## 謝 辭

수지접착제의 분양과 공장적용시험을 허락해 준 업계에 대해 감사의 뜻을 표합니다.

## 參 考 文 獻

1. Higuchi M., S. I. Tohmura and I. Sakata. 1990. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives( I ). Adhesive systems formulated from resins of advanced condensa-

- tion. *Mokuzai Gakkaishi* 36(3) : 186~192
2. Tohmura S. I., M. Higuchi, I. Sakata. 1992. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives(Ⅱ). Kinetics of the curing reaction(1). *Mokuzai Gakkaishi* 38(1) : 59~66
  3. 樋口光夫. 1990. 低温加熱速硬化性フェノール樹脂接着剤の開発. 平成元年度 科学研究費補助金研究成果報告書 1-43
  4. 樋口光夫, 三根利博, 盧正官, 坂田 功. 1992. フェノール・メラミン樹脂接着剤の耐久性に対する高分子量ノボラックの影響. *木材學會誌* 38(5):442~447
  5. 伊藤 繁, 中村後磨. 1982. 速硬化性フェノール樹脂の製造法. 公開特許公報(A). 昭 57-61016 : 163~165
  6. 中野義知. 1989. 高分子量ノボラック樹脂の特性と應用. *日本接着協會誌* 25(5):194~200
  7. 盧正官, 樋口光夫, 坂田 功. 1987. フェノール・メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の硬化挙動と接着耐久性. *木材學會誌* 33(12):963~968
  8. 盧正官, 樋口光夫, 坂田 功. 1989. フェノール・メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の硬化挙動におよぼす樹脂組成の影響. *木材學會誌* 35(9):320~327
  9. 盧正官, 樋口光夫, 坂田 功. 1990. ホットプレス条件下でのフェノール・メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の硬化挙動. *木材學會誌* 36(1):36~41
  10. 田村靖夫, 山田忠和, 長谷行正, 梁泥 厚. 1981. フェノール・メラミン樹脂接着剤の最近における状況. *木材工業* 36(7):315~320