

요소·멜라민 수지 접착제의 겔화성 및
접착특성에 미치는 수지조성과 첨가물의 영향^{*1}

노 정 관^{*2}

Effects of Resin Compositions and Additives
on Gelation Properties and Bonding Characteristics of
Urea-Melamine-Formaldehyde resin adhesives^{*1}

Jeang-Kwan Roh^{*2}

ABSTRACT

To accelerate the curing and to improve the bonding properties of urea-melamine-formaldehyde (UMF) resin adhesives for plywood, the effects of resin compositions and additives on gelation time and bonding strength were discussed.

The gelation time of UMF resin prepared by simultaneous reaction with urea(U), melamine(M) and formaldehyde(F) at M/U molar ratio 0.2 was shortened as the molar ratio of formaldehyde to urea was increased. However, at F/U molar ratios higher than 2.5, the amounts of free formaldehyde of resin could not satisfy with KS standard. Therefore, it was difficult to increase the amount of formaldehyde in resin composition for the purpose of fast gelation time.

With increasing the molar ratio of melamine to urea(M/U) from 0.3 to 0.6 at constant F/U molar ratio 3.4, the gelation time of UMF resin was slightly decreased, while gradually increased at M/U molar ratio higher than 0.6.

The gelation properties of UMF resin and bonding strength of UMF-bonded plywood could be enhanced by using ammonium chloride and *p*-toluene sulfonic acid as a curing-agent together with wheat flour and corn gluten powder as a extender.

Keywords: Urea-Melamine-Formaldehyde resin, resin compositions, curing-agent, gelation, glue-joint strength.

- 요약 -

요소·멜라민수지의 조성에 의한 속경화의 가능성, 경화촉진제의 첨가에 의한 경화촉진 효과 및 접착성능에 대하여 검토하였다. 수지조성과 동시반응에 의해 제조한 UMF 수지의 겔화성과의 관계는 요소(멜라민/요소 몰비=0.2)에 대한 포름알데히드의 몰비가 증가할수록 겔화시간이 빨라졌다. 그러나, 요소에 대한 포름알데히드의 몰비가 2.5이상에서는

*1 접수 1998년 9월 22일. Received September, 22, 1998

본 연구는 임업연구원 일반시험사업 연구의 일환으로 실시되었음.

*2 진주산업대학교 Jinju National University, Jinju, 660-758, Korea

수지중의 유리포름알데히드량이 KS기준에 합격하지 못하므로 속경화를 위해 수지 합성시 포름알데히드의 첨가량을 높이는 것은 어려울 것으로 생각된다. 또한, 요소에 대한 포름알데히드의 몰비를 3.4로 고정한 UMF수지에 있어서 요소에 대한 멜라민의 몰비가 0.3에서 0.6으로 증가할 수록 수지의 겔화시간은 다소 단축되었으나, 0.6이상에서는 다시 증가하였다. UMF수지의 겔화성과 접착강도는 경화제로서 염화암모늄과 *p*-톨루엔설폰산, 증량제로서 소맥분과 콘글루텐의 병용에 의해 크게 향상되었다.

1. 서 론

요소수지는 값이 싸고 비교적 양호한 상태 접착성능으로 인하여 합판, PB 및 MDF의 제조시 대량 사용되고 있다. 그러나, 현실적으로 내수, 내구성능의 향상과 포름알데히드 방출량의 최소화라는 큰 문제에 직면하고 있어 최근에는 멜라민과 복합화한 요소·멜라민수지가 주로 사용되고 있다. 특히, 국내의 합판 생산량의 대부분을 점하고 있는 콘크리트 거푸집용 합판의 제조에는 거의 대부분 요소·멜라민(UMF)수지가 사용되고 있다. 그러나, 최근 성능적인 측면에서는 보다 고내수 및 고내수 성능이 요구되고, 자원적인 측면에서는 저질, 소경화와 더불어 침엽수재 이용으로의 전환, 환경적인 측면에서는 포름알데히드 방출량에 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 성능 개선에 관한 연구가 필요하다. 특히, 업계에서는 원가절감과 생산성의 향상을 위해 충분한 접착성능을 유지하면서 열압시간을 단축할 수 있는 속경화 기술에 관한 요구가 증대되고 있는 실정이다.

목재용 수지 접착제의 경화시간 단축에 관한 연구로는 구조용 합판의 제조에 주로 사용되고 있는 페놀수지 접착제에 대해서는 다수의 연구보고(伊藤(1982), Higuchi(1990), Tohmura(1992), 노(1995))가 있으나, UMF수지에 관한 보고는 거의 없다.樋口(1979, 1986, 1991, 1994)등은 요소수지 접착제의 개질에 관한 연구 결과, 요소수지 경화물에 존재하는 산촉매를 완전히 중화 제거하면 내수성을 비약적으로 향상시킬 수 있으며, 트리에틸렌테트라요소나 헥사메틸렌디요소 등과 같이 유연성이 우수한 분자구조의 화합물로 3차원 망상구조의 생성을 촉진하면 겔화속도의 촉진과 더불어 내수성이 크게 향상된다

고 하였다. 또한, 멜라민을 첨가하면 멜라민의 염기성에 의해 경화수지의 산성도를 저하시켜 수지의 가수분해를 억제시키기 때문에 내수성이 향상된다고 하였다. 1단법(요소, 멜라민 및 포름알데히드를 반응 초기부터 혼합하여 제조한 수지)이나 혼합법(요소수지와 멜라민 수지를 각각 제조한 후 혼합한 수지)으로 제조한 멜라민·요소·포름알데히드 수지의 경화 거동에는 기본적으로 차이가 없으며, 멜라민부의 겔화가 거의 완료되고 나서 요소부의 겔화가 진행된다고 하였다.

田村(1994)는 열경화성 수지의 속경화기술에 관한 강연에서 접착제의 경화를 촉진시키기 위해서는 열압온도의 상승과 단판의 엄격한 함수율 관리, 분자량의 분포가 광범위한 수지 사용, 압력 제거후 핫스테킹 조작에 의한 여열 이용 및 단백질계 증량제의 병용이 필요하다고 하였다.

국내의 콘크리트 거푸집용 합판 제조시의 열압시간(120~125℃, 6~8분/12mm)은 일본(동일 온도에서 3~4분/12mm)에 비해 거의 2배에 가깝다. 따라서, 요소·멜라민수지의 내수, 내구성능 향상과 더불어 열압시간의 단축에 의한 생산성 향상이 절실하다. 본 연구에서는 요소·멜라민수지의 조성에 의한 속경화의 가능성, 경화촉진제의 첨가에 의한 속경화 및 경화촉진 효과와 접착성능에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 수종

합성한 수지의 접착성능 평가는 3-ply 합판을 제조하여 평가하였으며, 합판의 제조에 사용한 공시단판은 표리판에는 1.2mm 크루인(*Dipterocarpus grandiflours* V.SL)단판을 심판에는 2.4mm 말라스(*Homallium foetidum* Bth.) 단판을 사용하였다.

2.2 요소·멜라민수지 접착제

수지 접착제는 실험실에서 합성한 요소·멜라민수지와 현재 업계에서 사용하고 있는 타입 I 수지를 분량 받아 사용하였다.

요소·멜라민수지는 현재 국내의 업계에서 이용하고 있는 요소, 멜라민, 포름알데히드를 처음부터 동시에 반응시켜 합성한 동시반응(UMF) 수지와, 메틸올화 요소에 멜라민을 첨가하거나 일본 등에서 사용하고 있는 메틸올화 멜라민에 요소를 첨가하는 분리반응에 의해 합성한 수지를 사용하였다. UMF는 요소에 대한 멜라민의 몰비를 0.2로 고정하고, 포름알데히드의 몰비를 1.5~3.0으로 변화하였으며, 또한, 요소에 대한 포름알데히드의 몰비를 3.4로 고정하고 멜라민의 몰비를 0.3~0.8로 변화시켜 합성하였다. 합성한 수지는 pH를 9.0으로 조절하였고, 수지의 고형분은 48~55%였다. 요소:멜라민:포름알데히드의 몰비를 1:0.6:3.4로 고정하고 메틸올화 멜라민에 요소를 첨가하여 제조한 분리반응 수지(MFU)는 점도 75cp (25℃), 고형분 55.3%였으며, MFU와 동일한 몰비에서 메틸올화 요소에 멜라민을 첨가하여 반응시킨 수지는 보존안정성이 불량하여 본 시험에서는 제외하였다.

2.3 수지의 겔화시간

각 요소·멜라민수지 100부에 대해 염화암모늄 1부(10% 수용액)를 조합한 수지 1ml를 직경 8mm, 길이 10cm의 유리관에 넣고 봉입한 후, 일정온도를 유지하는 항온 유욕조내에서 봉입한 유리관을 반전하면서 수지가 유동하지 않을 때까지의 시간을 측정하여 겔화시간으로 하였다.

2.4 수지중의 유리포름알데히드량 측정

KS M 3735에 규정되어 있는 방법에 의해 2회 측정 후, 그 평균값으로 유리포름알데히드 함량을 구하였다.

2.5 합판의 제조 및 접착성능 평가

합수율 11%로 조정된 30×30cm의 단판으로 3-ply 합판을 제조하였다. 단판의 구성은 크루인 1.2mm+말라스 2.4mm+크루인 1.2mm로 하였다. 접착조건은 도포량 222g/m²(편면), 냉압 10kgf/cm²에서 10분간 행하였으며, 열압은 120℃, 10kgf/cm²에서 25초/mm로 하였다. 합판의 접착강도는 KS M 3735에 규정된 상태 인장전단 접착강도 및 목부파단율과 4시간 끓

임 → 60℃, 20시간 건조 → 4시간 끓임 처리(반복 끓임)한 후의 내수접착강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 포름알데히드 몰비의 영향

현재 국내의 업계에서는 요소, 멜라민 및 포름알데히드를 처음부터 동시에 반응시키는 동시반응법에 의해 UMF수지를 제조하고 있다. 따라서, 먼저 UMF수지의 요소에 대한 포름알데히드의 몰비가 수지의 겔화 및 수지중의 유리포름알데히드량에 미치는 영향을 조사하였다. 요소에 대한 멜라민의 몰비를 0.2로 고정시키고 포름알데히드의 비율을 1.5에서 3.0으로 변화시켜 합성한 UMF의 겔화시간 및 수지 중의 유리포름알데히드량은 Fig. 1과 같다. 수지에 대해 염화암모늄을 1부 첨가하여 80℃에서 측정된 UMF의 겔화시간은 요소에 대한 포름알데히드 몰비가 증가할수록 빨라졌으며, 수지 중의 유리포름알데히드량도 증가하였다. 이것은 수지 합성시 포름알데히드의 비율이 높을 경우 수지중의 유리포름알데히드량의 증가로 인해 경화제로서 첨가하는 염화암모늄과 미반응의 유리포름알데히드가 반응하여 생성되는 염산이 증가하여 수지계의 pH가 보다 산성으로 전환되기 때문이라고 사료된다. 그러나, 몰비가 2.5 이상이 되면 수지 중의 유리포름알데히드량이 KS기준(KS M 3735, 1.5%이하)을 초과하므로 포름알데

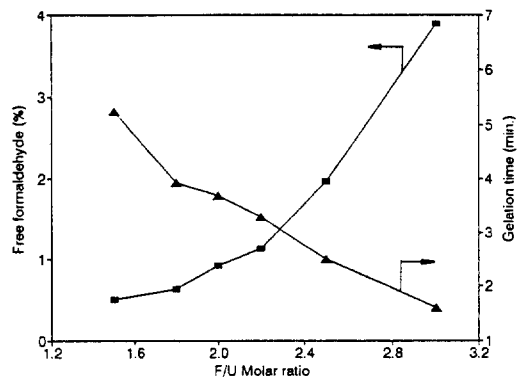


Fig. 1. Effect of formaldehyde to urea molar ratio on gelation time and free formaldehyde of UMF resin(M/U molar ratio = 0.2).

Notes ; Gelation temp. : 80℃, Addition level of NH₄Cl : 1 parts.

히드의 물비 조절에 의해 겔화시간을 단축하는 것은 제한이 있을 것으로 사료된다. 따라서, 멜라민의 비율이 증가하면 수지 중의 유리포름알데히드의 양도 변화할 것으로 사료되어 멜라민의 비율에 따른 겔화시간을 측정하였다.

3.2 멜라민 물비의 영향

요소에 대한 포름알데히드 물비를 3.4로 고정된 후 멜라민의 물비를 0.3에서 0.8로 변화시켜 제조한 요소·멜라민수지의 고형분, 유리포름알데히드량 및 겔화시간은 Table 1과 같다. 멜라민 첨가량이 증가할수록 고형분은 증가하며, 수지 중의 유리포름알데히드량은 감소하였다. 그러나, F/U=3.4에서 요소에 대한 멜라민의 물비가 0.3인 수지의 유리포름알데히드량은 KS 기준에 합격하지 못하였다.

요소·멜라민수지의 경화와 관련한樋口(1991)등의 결과에 의하면 먼저 멜라민부의 경화가 우선적으로 진행되고 이어서 요소부의 경화가 진행된다고 하였다. 따라서 멜라민의 비율이 높으면 겔화가 빨라질 것으로 생각되나, 수지에 대해 염화암모늄을 1부 첨가하여 80℃에서 측정된 UMF수지의 겔화시간은 물비 0.3에서 0.6까지는 단축되었으나, 물비 0.6에서 0.8까지는 다시 연장되었다. 이것은 수지 중의 유리포름알데히드량이 적어 수지계의 pH가 강산성계로 전환되지 않았기 때문이라고 사료된다. 즉, UMF수지의 겔화시간 단축을 위해서는 요소에 대한 포름알데히드와 멜라민의 물비에 따른 수지의 겔화시간 및 유리포름알데히드 함량에서 나타난 바와 같이, 요소에 대한 포름알데히드의 물비를 높이고 적절한 멜라민이 첨가되어야만 한다. 그러나, 물비가 높으면 속경화는 가능하지만, 수지중의 유리포름알데히드가 KS기준에 합격하지 못하는 서로 상반되는 결과를

나타낸다. 따라서 수지 중의 유리포름알데히드량을 적게 하면서 속경화가 가능한 최적의 수지조성에 대한 보다 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한, 수지중의 유리포름알데히드의 함량이 적은 수지의 pH를 산성으로 전환하기 위해 경화제로서 염화암모늄과 유기산의 병용도 고려할 수 있어 유기산의 겔화 촉진시험을 실시하였다.

3.3 유기산의 겔화시간 단축효과

아미노계 수지의 염화암모늄 첨가량과 겔화시간의 관계는 수지 중의 유리포름알데히드와 밀접한 관계가 있으며, 수지 중의 유리포름알데히드량은 요소와 멜라민에 대한 포름알데히드의 물비에 좌우된다. 그러나, 최근 포름알데히드 방출량에 대한 규제가 점점 강화되고 있기 때문에 요소와 멜라민에 대한 포름알데히드의 물비는 점점 낮아지고 있으며 이로 인해 수지 중의 유리포름알데히드의 양 또한 적어질 수밖에 없다. 따라서, 염화암모늄의 첨가량 조절에 의한 겔화시간 단축은 크게 기대하기 어려울 것으로 사료되므로 다른 방법에 의한 pH의 조절이 필요하다. 요소:멜라민:포름알데히드의 물비 1:0.6:3.4의 동시반응 수지(UMF)와 분리반응 수지(MFU)를 사용하여 유기산의 겔화 촉진 효과를 검토하였다.

Fig. 2에 50% 파라-톨루엔설폰산, 50% 파라-페놀설폰산 및 18% 염산 수용액과 염화암모늄의 병용에 따른 겔화시간을 나타내었다. UMF 및 MFU수지 모두 경화제로서 염화암모늄 단독 사용 보다 염산의 병용에 의해 35~38%, 파라-톨루엔설폰산 19~20% 및 파라-페놀설폰산에 의해 10~16%의 겔화시간 단축 효과가 있었다. 그러나, 겔화 촉진효과는 염산이 가장 우수하나 수지의 겔화가 너무 빠르면 충분한 가사시간을 갖지 못하므로, 가능한 한 수지

Table 1. Effect of melamine to urea molar ratio on amount of free formaldehyde and gelation time in UMF resin

Molar ratio of melamine to urea	Solid content (%)	Amount of free formaldehyde (%)	Gelation time (80℃, min.)
0.3	48.7	2.89	2.22
0.5	51.6	1.47	2.11
0.6	52.6	1.22	2.00
0.7	54.1	0.55	2.07
0.8	54.6	0.45	2.10

Note : F/U molar ratio = 3.4

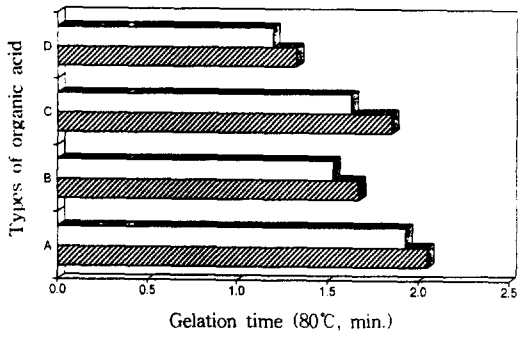


Fig. 2. Effect of organic acids on gelation time of UMF and MFU resin.

Legend ; □ : UMF, ▨ : MFU

Notes ; Resin compositions ; U:M:F molar ratio = 1:0.6:3.4

- A : NH₄Cl 1 parts,
- B : NH₄Cl 1 parts+50% *p*-toluene sulfonic acid aqueous sol. 0.5 parts
- C : NH₄Cl 1 parts+50% *p*-phenol sulfonic acid aqueous sol. 0.5 parts
- D : NH₄Cl 1 parts+18% Hydrochloric acid aqueous sol. 0.5 parts.

중의 유리포름알데히드의 양을 줄이고 경화제로서 염화암모늄과 파라-톨루엔설포산을 병용하여 요소·멜라민수지의 속경화를 기하는 것이 효과적일 것으로 사료된다.

Table 2에 UMF 3.6(U:M:F 몰비=1:0.6:3.6), MFU 및 A사의 UMF수지를 사용하여 파라-톨루엔설포산 첨가제와 미첨가제의 접착강도를 나타내었다. 경화제로서 염화암모늄을 단독으로 사용한 것 보다 파라-톨루엔설포산을 소량 첨가하므로 인해 상태 접착성능에는 거의 차이가 없으나, 내수접착성능은 다소 향상되었다. 또한, 수지의 합성법에 따른 접착성능은 요소에 대한 포름알데히드의 첨가 비율이 낮아도 불구하고 동시반응에 의해 제조한 UMF나 A사 UMF 보다는 메틸올화 멜라민에 요소를 첨가하여 반응시킨 MFU수지가 우수하였다.

3.4 단백질계 증강제에 의한 요소·멜라민수지의 접착성능 향상

일본의 경우 국내보다 단시간에 합판을 제조할 수 있는 요인 중의 하나로 단백질계 증강제를 요소·멜라민수지에 첨가하여 사용하고 있기 때문이

Table 2. Effect of *p*-toluene sulfonic acid on glue-joints strength of various UMF resin-bonded plywoods

Formulations(parts)	Types of resin ¹⁾	Glue-joint strength(kgf/cm ²) () : wood failure(%) ²⁾					
		UMF		MFU		A Co. UMF	
		Dry	Wet ³⁾	Dry	Wet	Dry	Wet
• Resin	100						
• Wheat flour	15						
• Ammonium chloride	1	14.9(74)	0	15.4(86)	5.6(0)	11.9(85)	3.3(0)
• Water	4.5						
• Resin	100						
• Wheat flour	15						
• Ammonium chloride	0.75	13.0(98)	4.8(0)	15.7(93)	6.0(5)	12.6(79)	4.4(0)
• <i>p</i> -toluene sulfonic acid	0.13						
• Water	5						

Notes ; 1) Resin compositions - UMF resin ; U:M:F molar ratio = 1:0.6:3.6
MFU resin ; U:M:F molar ratio = 1:0.6:3.4

- 2) Adhesion conditions - Amount of resin spread : 222g/m²
- Pressure : 10kgf/cm²
- Press time : 25sec/mm, - Press temp. : 120°C

3) Repeated boiling test condition : boiling for 4hrs→drying for 20hrs at 60°C→boiling for 4hrs

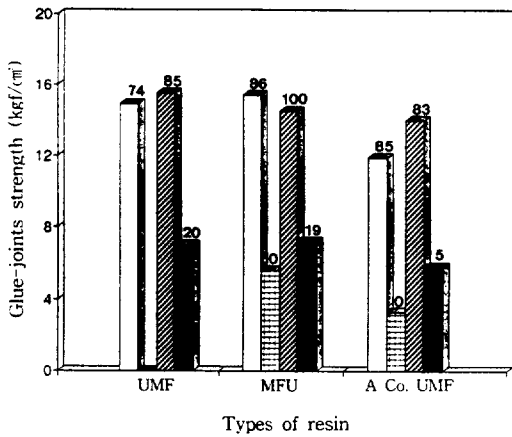


Fig. 3. The fortifying effect of corngluten on bonding strength of various UMF resin.

Legend ; □ : Control(Dry)

▨ : Control(Wet)

▩ : Corngluten(Dry)

■ : Corngluten(Wet)

Notes ; 1) Resin compositions; UMF ; U:M:F molar ratio = 1:0.6:3.6

MFU resin ; U:M:F molar ratio = 1:0.6:3.4

2) Glue formulations ; Control : Resin 100 + Wheat flour 15 + NH₄Cl 1 parts

Corngluten : Resin 100 + Wheat flour 10 + Corngluten 5+ NH₄Cl 1 parts

3) Adhesion conditions and repeated boiling test condition are the same as those in Table 2.

4) The numerical values show the percentage of wood failure.

라고 판단되어, 옥수수기름을 짜고 난 찌꺼기인 콘글루텐(사료에 이용됨)을 입수하여 강도 증강효과를 검토하였다.

UMF와 MFU의 수지를 사용하여 소맥분과 콘글루텐 첨가제의 젤화시간을 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다. 소맥분과 콘글루텐을 각각 첨가했을 때 요소·멜라민수지의 젤화시간은 소맥분 첨가제가 콘글루텐 첨가제 보다 짧았다. 또한, 소맥분에 5부의 콘글루텐을 병용하면 소맥분 단독 사용계 보다 젤화시간이 다소 단축되어 이 결과가 접착강도에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 3에 증량제의 첨가량을 15 부로 고정하고, 소맥분 단독계와 소맥분-콘글루텐 병용계의 접착강도를 비교하여 나타내었다. 3-ply합판으로 비교한 결과, UMF, MFU 및 A사 UMF의 3수지 모두 콘글루텐을 5부 첨가함으로 인해 특히 내수 접착강도가 미첨가계 보다 크게 향상되었다. 또한, 분리반응에 의해 합성한 MFU수지의 경우 동시반응의 UMF나 A사의 UMF보다 접착강도 및 목부파단율이 모두 우수하였다. 따라서, 현재 분리반응 요소·멜라민 수지의 합성법과 접착성능에 관하여 검토 중에 있다.

4. 결 론

요소·멜라민수지의 조성에 의한 속경화의 가능성, 경화촉진제의 첨가에 의한 경화촉진 효과 및 접착성능에 대하여 검토하였다.

수지조성과 동시반응에 의해 제조한 UMF 수지의 젤화성과의 관계는 요소(멜라민/요소 몰비=0.2)에 대한 포름알데히드의 몰비가 증가할수록 젤화시간이 빨라졌다. 그러나, 요소에 대한 포름알데히드의 몰비

Table 3. Gelation time of UMF resin-additives system

Type of additives	Gelation time(80°C, min)	
	UMF	MFU
Control	2.05	1.93
Wheat flour (10 parts)	1.03	0.97
Corngluten (10 parts)	1.52	1.48
Wheat flour(10)+Corngluten(5 parts)	0.83	0.83

Note ; U:M:F molar ratio = 1:0.6:3.4

가 2.5이상에서는 수지중의 유리포름알데히드량이 KS기준에 합격하지 못하므로 속경화를 위해 수지 합성시 포름알데히드의 첨가량을 높이는 것은 어려울 것으로 생각된다.

또한, 요소에 대한 포름알데히드의 몰비를 3.4로 고정된 UMF수지에 있어서 요소에 대한 멜라민의 몰비가 0.3에서 0.6으로 증가할 수록 수지의 겔화시간은 다소 단축되었으나, 0.6이상에서는 다시 증가하였다.

UMF수지의 겔화성과 접착강도는 경화제로서 염화암모늄과 *p*-톨루엔설펜산, 증량제로서 소맥분과 콘글루텐의 병용에 의해 크게 향상되었다.

참 고 문 헌

- 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 condensation. *Mokuzai Gakkaishi* 36(3): 86-192.
- Higuchi. M., J.K. Roh, S.Tajima, H.Irita, T.Honda, I.Sakata. 1994. Polymeric Structures of Melamine-Based Composite Adhesives. *Forest Products Society Proceedings* No. 4735: 429~449
- Tohmura S. I., M. Higuchi and I. Sakata. 1992. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives (II). Kinetics of the curing reaction(1). *Mokuzai Gakkaishi* 38(1): 59-66.
- 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.
- 樋口光夫, 坂田功. 1979. ユリア樹脂接着劑の改質に關する研究(第1報). 耐水性改善の可能性について. *木材學會誌* 25(7):496~502.
- 樋口光夫, 下川英志, 坂田功. 1979. ユリア樹脂接着劑の改質に關する研究(第2報). ユリア樹脂接着劑の耐水性におよぼす或3種のユリア誘導體およびメラミン添加の影響. *木材學會誌* 25(10): 630~635.
- 樋口光夫. 1986. 粉末狀高縮合度レゾールによるアミノ樹脂系接着劑の強化(第1報). 粉末狀レゾールの硬化舉動および各種アミノ樹脂に對する強化效果. *木材學會誌* 32(5):331~336.
- 樋口光夫, 田島誠太郎, 入田 一, 盧 正官, 坂田功. 1991. メラミン・ユリア・ホルムアルデヒド樹脂接着劑の硬化舉動とポリマ-構造. (第1報). 硬化過程の解析方法. *木材學會誌* 37(11):1041~1049.
- 樋口光夫, 田島誠太郎, 入田 一, 盧 正官, 坂田功. 1991. メラミン・ユリア・ホルムアルデヒド樹脂接着劑の硬化舉動とポリマ-構造(第2報). 樹脂合成時における共縮合の有無ならびにユリア樹脂-メラミン混合系の硬化舉動. *木材學會誌* 37(11): 1050~1055.
- 樋口光夫, 本田貴久, 田島誠太郎, 坂田 功. 1991. メラミン・ユリア・ホルムアルデヒド樹脂接着劑の硬化舉動とポリマ-構造(第3報). 酸加水分解舉動から見たポリマ-構造. *木材學會誌* 38(4): 374~381.
- 노정관. 1995. 합판용 페놀수지 접착제의 속경화. *목재공학* 23(3):33~39.
- 林業研究院(田村). 1994. 木質材料의 新接着技術. 林業研究院 研究資料. 第 97號 : 26~38, 44~45.