

탄닌접착제의 화학과 응용

김수민·김현중[†]

Application & Chemistry of Tannin-based Adhesives

Sumin Kim and Hyun-Joong Kim[†]

1. 서론

1970년대 석유파동 이후 유가상승 뿐만 아니라 석유를 이용한 석유계 자원 전반에 있어서 가격 상승을 가져왔고, 제한된 석유 매장량을 고려한 대체에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 대체물질의 근원으로서 목재 자원으로부터 추출한 리그닌, 탄닌 그리고 CNSL (cashew nut shell liquid)과 같은 페놀성 물질에 관심을 갖게 되었다.^[1-3] 폴리후라보노이드인 탄닌의 응용은 경제적인 측면에서 뿐만 아니라 C-C interflavonoid 결합의 안정성, 물에 대한 높은 용해도, 알데히드와의 높은 반응성 등 때문에 외국에서 이미 연구가 시작되었고 접착제 수지에서 phenolic 물질을 위한 가능성 있는 대체물질로서 각광을 받게 되었다.^[4-8] 이러한 탄닌의 활용은 지금까지 주로 파티클보드 (particleboard), 합판 (plywood), 중밀도 섬유판 (Medium Density Fiberboard) 그리고 외장용 핑거조인트 (finger jointing exterior grade) 등과 같은 목재용 접착제로 성공적으로 사용되고 있다. 특히, 내수성이 떨어지는 PF (phenol-formaldehyde) resin 이나 UF (urea-formaldehyde) resin에 비해 구두나 가죽의 무두질에 사용되어진 탄닌은 내수성이 우수하며, 포름알데히드와의 빠른 반응성으로 인해 UF resin에 비해 포름알데히드 방산이 현저히 적은 환경친화형 접착제로 각광 받고 있다.^[9,10]

본고에서는 탄닌에 대한 기존의 연구와 문헌을 통해 기본 특성을 설명하며 목재의 수피로부터 추출한 탄닌접착제의 화학과 응용에 대해 소개하고자 한다.

2. 탄닌의 개요

2.1. 가수분해형 탄닌과 축합형 탄닌

탄닌접착제의 원재료인 탄닌은 페놀성 화합물로서 주로 나무의 심재나 수피로부터 추출된다.^[4,11] 탄닌 추출물은 크게 가수분해형 탄닌 (hydrolyzable tannin)과 축합형 탄닌 (condensed tannin)으로 나눌 수 있다. 가수분해형 탄닌은 chestnut, myrobolans, dividivi 등에서 추출되며 pyrogallol, gallic acid, ellagic acid 등의 단분자 페놀성 화합물로서 페놀수지 제조시 페놀의 부분 대체 재료로 사용되어왔다.^[13-15] 이러한 가수분해형 탄닌은 포름알데히드와의 낮은 반응성과 한정된 수급 등 경제적, 화학적인 부분에서 축합형 탄닌에 비해 접착제용 탄닌으로서는 부적합하다. 이에 반해 축합형 탄닌은 상업적인 탄닌의 90%를 차지하며, 연간 350,000톤의 양이 대규모로 생산되고 있다. 대부분의 목재가 수피와 목질에 탄닌을 함유하고 있지만 그 함유량은 매우 적은 편이다. 하지만 mimosa wattle (*Acacia mollissima*), que-

• 2002년 6월 20일 접수(received)

• 서울대학교 생물자원공학부 바이오복합재료 및 접착 연구실(Lab. of Adhesion & Bio-Composites, School of Biological Resources & Materials Engineering., Seoul National University)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: hjokim@snu.ac.kr

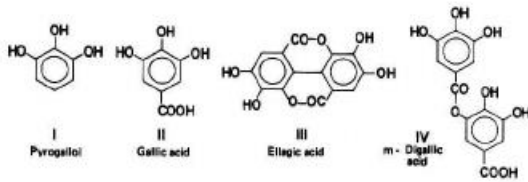


Figure 1. Simple molecules of hydrolizable tannin.^[4]

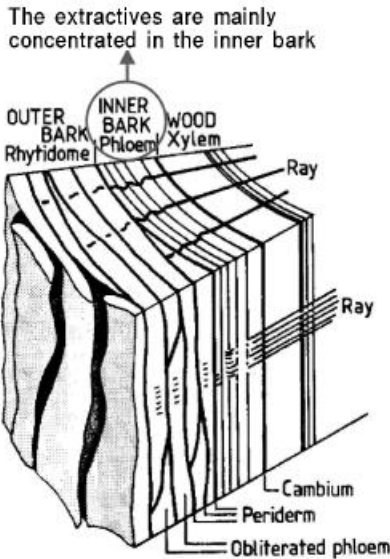


Figure 2. Scheme of the outer part of a stem with the various tissues.^[12]

bracho(*Schnopsis sp*) 그리고 radiata pine (*Pinus radiata*)과 같은 일부수종은 수피에 상당한 양의 탄닌을 함유하고 있다. 일반적으로 wattle의 경우 전진 수피의 중량으로 비교할 때 1톤의 전진수피에서 약 180 kg의 탄닌을 추출할 수 있다.^[4,10]

2.2. 축합형 탄닌의 종류와 생산

축합형 탄닌의 종류도 크게 pine 탄닌과 wattle 탄닌으로 나눌 수 있다. Pine 탄닌은 포름알데히드와의 반응성이 wattle 탄닌보다 빠르기 때문에 높은 점도를 나타내며 gel time과 pot life가 wattle 탄닌보다 짧다. 이러한 반응성의 차이는 pine 탄닌과 wattle 탄닌의 구조적인 차이에 의해서 발생한다. Figure 4에서와 같이 pine 탄닌은 phloroglucinol A-ring 구조를 가지고 있기

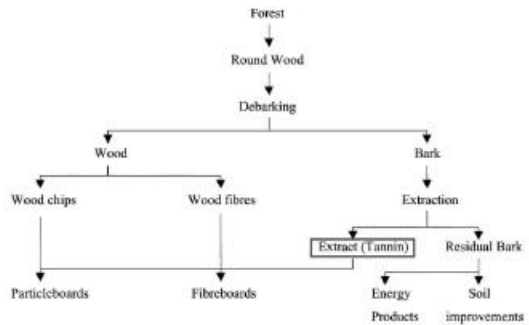


Figure 3. Closed loop from Forest to tannin.^[11]

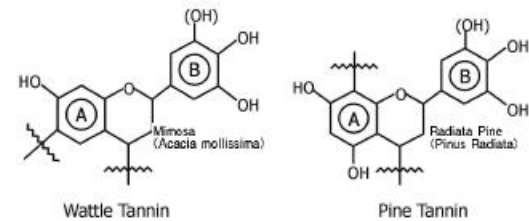


Figure 4. Chemical structure of wattle tannin and pine tannin.

때문에 포름알데히드와의 반응성이 빠르다.^[4,16-19]

Radiata pine에서 주로 추출되는 pine 탄닌은 호주와 뉴질랜드와 같이 radiata pine이 주로 식재되어 있는 오세아니아 지역에서 생산되며, wattle 탄닌은 mimosa와 Quebracho가 많이 생산되는 아프리카와 남아메리카 지역에서 대량으로 생산되고 있다.^[11]

3. 탄닌의 추출과 접착제의 제조

3.1. 탄닌의 추출

탄닌의 추출과정은 먼저 원재료인 목재의 수피와 심재를 두께 1 cm 이하로 삭편한 후 함유율 15% 이하의 조건으로 건조한다. 건조된 수피와 심재는 1 mm 이하로 곱게 갈고 추출공정과 농축공정을 거쳐 탄닌성분으로 제조하여 수용성화 및 페놀계 접착제와 공축합시키는 방법으로 열경화성 접착제를 제조한다. 이러한 탄닌수지가 상업용으로 만들어지는 과정 중 가장 중요한 부분은 원래의 탄닌 추출물이 물에 녹지 않는 성분이기

Table 1. Comparisons of Wattle Tannin and Pine Tannin

	Wattle tannin	Pine tannin
Species	Mimosa wattle(<i>Acacia mollissima</i>) Quebracho(<i>Schnopsis sp</i>) Mangrove	Radiata(<i>Pinus radiata</i>) Pecan nut
Place of production	Africa, South America	Oceania
Color	Brown	Dark Brown
Hardener	Paraformaldehyde	Hexamethylenetetramine
Reactivity to formaldehyde	10 times of Phenol	50 times of Phenol
Viscosity	Low	High
Gel time	Long	Short
Pot life	Long	Short
Type of A-ring	Resorcinol	Phloroglucinol

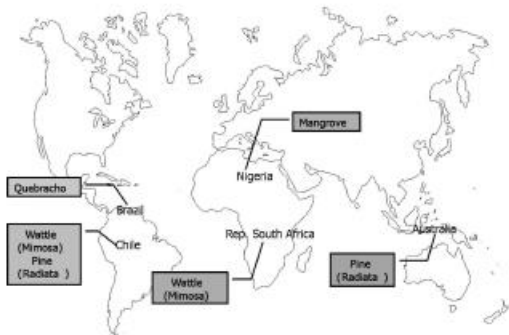


Figure 5. Place of production of various tannin.

때문에 그것을 수용성화 시키는 부분과 수피로부터 탄닌을 추출할 때 물에 의한 추출, 알카리 추출, 에테르 추출, 에탄올 추출 그리고 1% NaOH를 이용한 추출 등 다양한 방법으로 최대한

많은 탄닌성분을 추출해야 하는 것이 중요한 제조 기술이다.^(10,20)

3.2. 접착제의 제조

목재나 수피로부터 추출되어 상업적으로 유통되는 탄닌은 황갈색의 분말상이다. 액체의 탄닌은 저장안정성에서 많은 문제를 야기하므로 분말상으로 존재하게 되는데 접착제를 적용하는데 있어서 물은 필수 요건이다. 연구된 바에 의하면 탄닌 분말을 물과의 비율 40:60으로 혼합하여 점성을 나타내는 수용액을 만들고 이에 경화제를 첨가하여 목질보드 제조 등에 사용된다. 탄닌의 종류와 사용되는 환경 등에 따라 40~50%의 수용액상태로 제조한다.^(10,21,22)

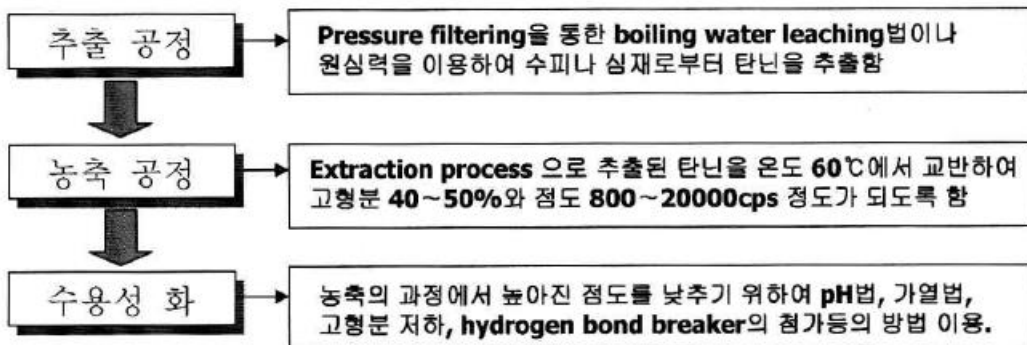


Figure 6. Extraction process of tannin.

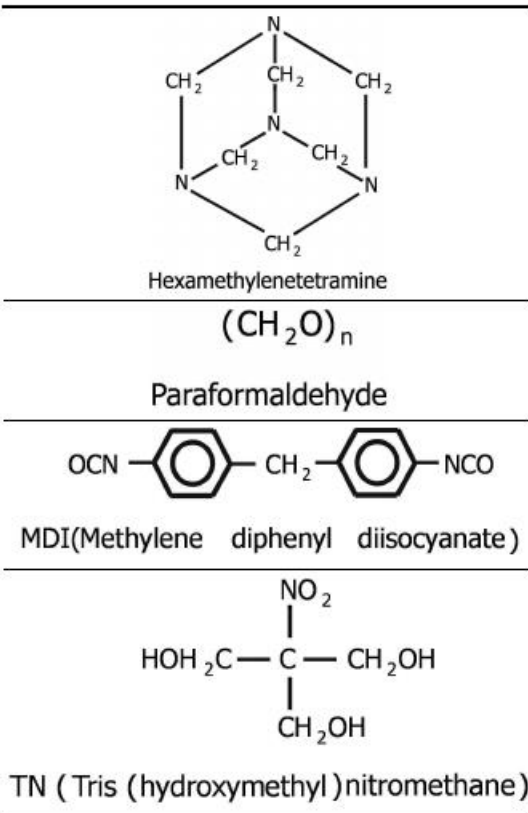


Figure 7. Hardeners for tannin-based adhesive.

4. 탄닌접착제의 경화

4.1. 경화제

4.1.1 포름알데히드 계

탄닌접착제의 경화제는 페놀이나 요소수지와 같은 열경화성 접착제에 사용되는 포름알린(formaldehyde), 파라포름알데히드(paraformaldehyde) 그리고 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine, 이하 헥사민)과 같은 포름알데히드계 경화제가 주로 사용되고 있다. 포름알데히드계 경화제는 탄닌과 탄닌사이 혹은 탄닌과 목재사이의 methylene bridge(-CH₂-)를 형성하여 condensation이 일어나며 헥사민과 같은 경우는 탄닌과 결합하여 methylene bridge 뿐만 아니라 benzylamine bridge 또한 형성한다고 보고되어 있다.^[18, 22-25]

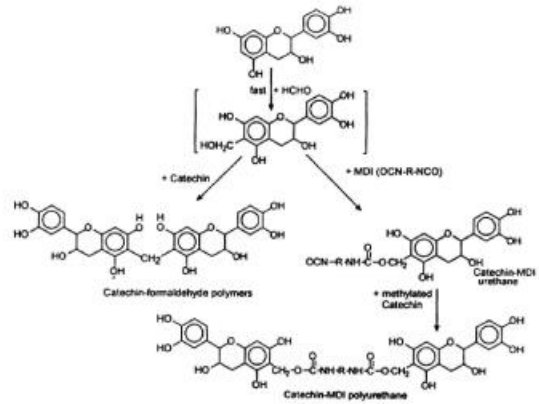


Figure 8. Reaction scheme of tannin with formaldehyde and MDI.^[16]

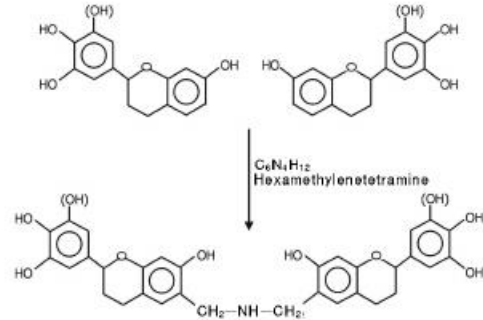


Figure 9. Reaction scheme of tannin with hexamethylenetetramine.^[23]

4.1.2. 비 포름알데히드 계

비 포름알데히드계로서 탄닌에 적용된 경화제로 MDI (methylene diphenyl diisocyanate)을 들 수 있다. MDI는 탄닌과 반응하여 우레탄 결합을 이루며 포름알데히드계 수지와 혼합하여 사용이 가능하다고 연구되어 있다.^[26-29] 또한, 유리 포름알데히드 방산이 거의 없는 E₀형 목질보드 제조를 위한 경화제로 TN(tris(hydroxymethyl)nitromethane)이 적용된 사례도 있다.^[30]

4.2. 경화에 영향 인자

4.2.1. 온도

탄닌접착제는 열경화성으로 온도는 경화과정에 큰 영향을 미친다. 축합형 탄닌 접착제는 물과의 연계에 의한 반응을 나타내므로 물이 증발하는

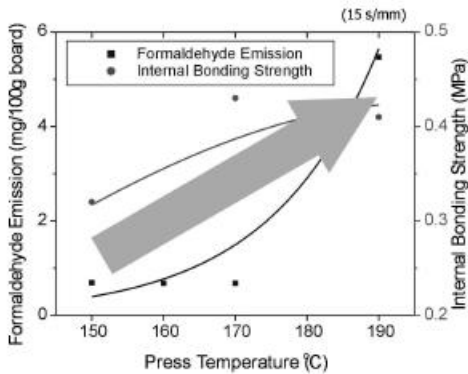


Figure 10. Internal bonding properties of wood-based panel at different press temperature.^[31]

100℃ 이상의 온도에서 경화반응이 나타난다. 목질보드 제작용으로 적용된 적절한 온도는 약 170℃로 알려져 있고, Figure 10에서 보는 것과 같이 열압온도에 따른 목질보드의 물성을 통해 온도가 높을수록 박리강도가 올라가는 것을 볼 수 있다. 그러나 pine 탄닌은 빠른 반응성으로 인해 열압에 의한 경화뿐 아니라 상온 조건하에서도 경화가 일어난다.^[25,31,32]

4.2.2. 시간

열압시 시간은 보통 제조하는 목질보드의 두께에 대한 시간으로 나타내게 되는데 일반적으로 탄닌접착제는 페놀수지보다 경화시간이 짧다.^[10] 탄닌의 경우는 mm당 15초의 시간이 필요하다고 보고되어 있다.^[22,25,33,34]

4.2.3. 경화제 첨가량

경화제의 첨가수준에 대해서는 탄닌의 종류와 경화제의 종류에 따라 다르다. 그러나 경화제는 수지 고형분 비 약 6~12%을 첨가하며 Figure 11에서와 같이 일정수준까지 첨가량에 따라 물성이 향상되는 경향을 나타낸다.^[16,25,30]

4.2.4. pH

탄닌접착제는 열경화성 접착제이지만 pH의 조절만으로 경화가 이루어지기도 한다. 각 탄닌과 탄닌접착제의 pH에 대한 겔타임(gel time) 변화에 대한 그래프를 통해 알 수 있듯 알카리 조건

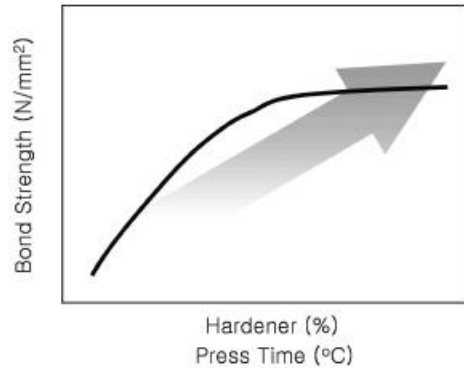


Figure 11. Bonding strength of wood-based panel by quantity of hardener press time.^[25]

일수록 겔타임이 줄어드는 경향을 볼 수 있다.^[4] 일부 연구에서는 pine 탄닌의 경우, 열경화성 뿐 아니라 resorcinol을 대체할 상온 경화형으로도 적용하여 효과적인 물성을 나타낸다고 보고하고 있다.^[25,34-36]

5. 포름알데히드 방산

5.1. 유리포름알데히드

포름알데히드 계 접착제인 요소수지를 이용한 목질 판상제품의 제조 과정 중 포름알데히드는 목질원료와 접착제의 혼합과정부터 시작하여 열압공정까지 방산이 일어나는데, 이때 방산되는 포름알데히드는 접착제 제조시 요소와 반응하지 않고 유리 상태로 남아있던 유리 포름알데히드와 경화과정 중 접착제의 dimethylene ether 결합이 dimethylene 결합으로 진행되면서 방산되는 포름알데히드이다. 이러한 포름알데히드는 제조 과정 중에만 방산되는 것이 아니라 사용 중인 제품에서도 경화된 접착층에서 메틸렌 결합의 산 가수분해 $[RNH-CH_2-OCH_2-HNR \rightarrow RNH-CH_2-NHR + HCHO]$ 에 의해 접착층이 깨지면서 서서히 포름알데히드가 방산된다.^[37-39]

이러한 문제를 해결하기 위하여 F/U물비를 조절하거나 페놀이나 MDI 수지로의 대체 등을 통해 해결할 수 있지만 이에 따른 접착물성의 저하나 경제성 등을 고려할 때 쉬운 일이 아니다.^[22]

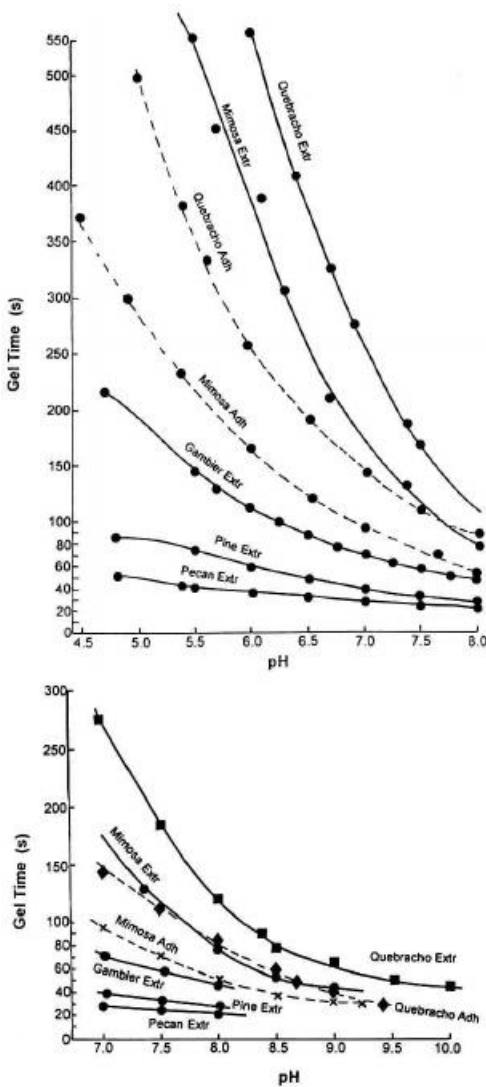


Figure 12. Gel time as a function of pH of various tannin extracts and modified tannin adhesive.^[16]

5.2. 방산량 측정

5.2.1. 데시게이터 법 (desicator method)

일본의 JIS와 우리나라의 KS로 규정된 포름알데히드 측정 방법으로 데시게이터에 시편과 증류수를 넣고 일정시간동안 포름알데히드가 포집된 증류수를 아세트알 아세톤과 아세트산 암모늄을 사용하여 적정한 후 분광 광도계를 이용하여 포름알데히드량을 검량한다.^[40]

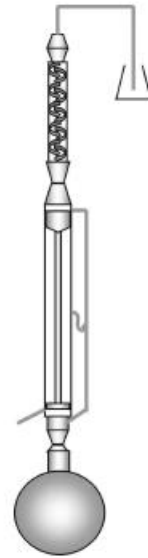


Figure 13. Diagram of perforator apparatus.

5.2.2. 퍼포레이터 법 (perforator method)

주로 유럽에서 사용하는 방법으로 Figure 13에 있는 초자기구를 이용하여 측정한다. 탄닌접착제의 유리 포름알데히드 방산량을 퍼포레이터법으로 측정한다. 약 110 g의 시편을 600 mL의 톨루엔과 함께 둥근 바닥 플라스크안에 넣고 약 1,000 mL의 증류수를 perforator 속에 충전시킨다. 시편의 포름알데히드를 흡착한 톨루엔 기체가 perforation 동안 1분당 70~80 방울의 속도로 회수되도록 조절하여 2시간 동안 유지시킨다. 데시게이터와 같은 방법으로 포름알데히드가 포집된 증류수의 흡광도를 측정하고 검량선을 작성하여 포름알데히드의 양을 구한다.^[41]

5.2.3. GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)를 이용한 방법

GC-MS는 시료를 Gas Chromatography로 분리하고 분리된 시료의 Mass Spectrometry를 통해 분자량을 측정하는 정성·정량 분석법이다. 최근 휘발성 유기화합물(VOC, volatile organic compound)의 분석으로 목질 판상재료 부분에서 연구가 진행되고 있다.^[42-44] 앞서 언급한 데시게이터 법과 퍼포레이터 법을 통해 얻어진 포름알데히드가 포집된 증류수를 GC-MS로 분석하여 포름알데히드의 양을 구하는 방법으로 측정한다.^[45,46]

5.3. 저 유리포름알데히드 방산의 탄닌접착제

탄닌접착제는 앞서 언급한 것과 같이 포름알데히드 계 경화제와 빠른 반응성을 나타낸다. 요소수지의 경우와는 달리 디메틸렌 에테르 결합이 없이 바로 수분이 빠져 나오면서 Resol과 같이 메틸렌 브리지를 형성하여 유리되는 포름알데히드양이 적으며 또한 경화 후에 산에 의한 가수분해 발생이 없기 때문에 구조적으로 유리되는 포름알데히드의 양이 적은 것을 알 수 있다. 또한, 파라포름알데히드와 헥사메틸렌테트라민과 같은 포름알데히드 계 경화제 보다 TN 이나 MDI와 같은 비 포름알데히드 계 경화제를 사용시 방산량이 현저히 낮아지는 경향을 나타낸다.^[22,30]

으로 radiata pine에서 추출한 pine 탄닌의 적용으로 목질 판상재료 제조에 더욱 폭 넓게 적용되었다.^[48] 또한, 지속 생산이 가능한 대체 에너지로써 탄닌은 자국의 환경에 맞는 수종에서 추출하기 시작하여, 나이지리아의 mangrove,^[49] 중국의 중국산 wattle^[25,50] 과 larch,^[51,52] 독일의 spruce^[11] 그리고 우리나라의 소나무와 리기다소나무^[53,54] 등 목질 판상재료를 위한 접착제로 많은 연구가 진행되고 있다.

최근, 고내수성·저포름알데히드 방산이란 특징에 부합되는 실내의 인테리어 자재용 접착제로도 각광받고 있다. 예를들어, 박물관용 수장고에 사용되는 목질 판상재료나 학교용 마루판등에 탄닌접착제가 적용되고 있다.

6. 탄닌접착제의 응용

6.1 목질 판상재료

남아프리카 공화국에서 최초로 개발된 탄닌접착제는 처음부터 목질재료 용도로 개발되었다.^[10] 1960년 목질 판상재료에 적용되기 시작하여, 1971~1973년에 외장용 particleboard의 생산을 시작하였고 1974년엔 변성페놀 합판 접착제, 1976년엔 요소수지의 첨가로 변성되어 합판에 적용되었다. 1980년대 이후엔 오세아니아 지역을 중심

6.2. 상온경화형 집성재

Pine 탄닌과 같은 빠른 반응성을 이용하여 목질 판상재료를 위한 열경화형 접착뿐 아니라 목재표면의 liminating과 레소시놀을 대체할수 있는 핑거 조인트 (finger joint)나 집성재 (glulam) 등을 위한 상온경화형 목재용 접착제로의 사용도 확대되고 있다.^[35,55] 집성재란 두께 20 mm 정도의 만판(挽板: 톱으로 커넨 판)을 쌓아 접착시켜 제조하여 구조용이나 인테리어 자재용으로 사용되는 공학목재를 말한다. 종류로는 단판적층재 (LVL, laminated veneer lumber), 퍼러램

Table 2. Comparisons of Standard of Formaldehyde Emission between Decicator Method and Perforator Method

Type of board	Decicator method	Perforator method
E ₀	Under 0.5 mg/L	Under 2 mg/100 g panel
E ₁	Under 1.5 mg/L	Under 8 mg/100 g panel
E ₂	Under 5 mg/L	Under 20 mg/100 g panel



Figure 14. Application of tannin-based adhesive to wood-based panel.



Figure 15. Application of tannin-based adhesive to cold-set glulam.

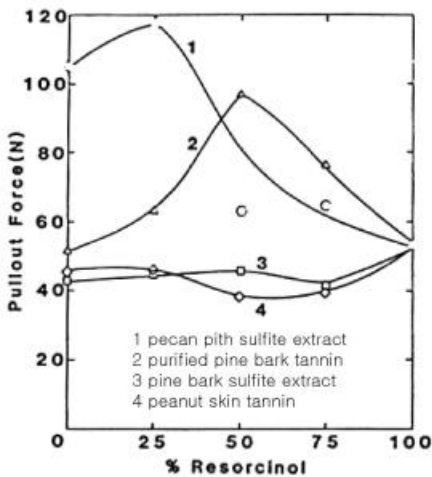


Figure 16. Pullout forces of polyester cords for various tannin-containing adhesive dips as a function of percent resorcinol.^[57]

(parallel: PSL, parallel strand lumber) 그리고 배향성 스트랜드럼버 (OSL, oriented strand lumber) 등이 있다.^[56] 목질 판상재료의 경우와 마찬가지로 저 포름알데히드 방산이란 특징에 유리한 인테리어 자재에 적합하다.

6.3. 고무산업

타이어 산업에서 고무와 섬유의 접착을 위해 다량의 레소시놀이 사용된다. 석유자원 고갈에 대한 대비책으로서 접착제의 원료로 사용되는 석유계 수지를 대체하기 위한 대체물질로서 탄닌은 bridging agent로서 레소시놀을 사용하여 공중합체를 합성하는데 이를 통해 고기능성 고무복합체의 접착제의 개발이 성공을 거두었다.^[57]

7. 결 론

탄닌접착제(tannin-based adhesive)는 천연에서 얻을 수 있는 지속적인 생산이 가능한 폴리페놀릭 (polyphenolic) 물질이라는 점에서 석유 자원의 고갈과 고유가 시대인 현재 석유계 페놀의 대체자원으로 각광받고 있다. 끊임없는 연구를 통해 탄닌이란 물질을 접착제에 적용할 수 있었으며 현재 인테리어 목질판상 재료용 접착제로 폭넓게 쓰이고 있으며, 점차 그 사용영역을 확대해 나가고 있다. 또한, 단순한 대체용 접착제뿐 아니라 고내수성·저포름알데히드 방산이라는 고유의 특징을 통해 고부가가치 용도로 사용되고 있다. 이와 같은 장점을 지닌 환경친화형 탄닌접착제의 사용은 앞으로 더욱 확대되리라 전망된다.

References

1. M. H. Alma and S. S. Kelly, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 413 (2000).
2. S. Kim, Y-K. Lee, H-J. Kim, and Y. G. Eom, *Mokchae Konghak*, **30(3)**, In Press (2002).
3. M. A. E. Santana, M. G. D. Baumann, and A. H. Conner, *Holzforchung*, **49**, 146 (1995).
4. A. Pizzi, *Wood Adhesive : Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York (1983).
5. R. W. Hemingway and G. W. McGraw, *J. Liquid Chrom.*, **1**, 163 (1978).
6. P. Kiatgrajai, J. D. Wellons, L. Gollub, and J. D. White, *J. Org. Chem.*, **47**, 2913 (1982).
7. L. K. Dalton, *J. Appl. Sci.*, **1**, 54 (1950).
8. A. Pizzi and H. O. Scharfetter, *J. Appl. polym.*

- Sci.*, **22**, 1745 (1978).
9. R. W. Hemingway, International Symposium on Wood Science and Technology, 23 Seoul (1997).
 10. 강석구, 박사학위 논문, 충남대학교, 대전 (2002).
 11. E. Roffael, B. Dix, and J. Okum, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **58**, 301 (2000).
 12. D. Fengel and G. Wegener, *Wood*, New York (1983).
 13. J. M. Garro Galvez, M. Fechtal, and B. Riedl, *Thermochimica Acta*, **274**, 149 (1996).
 14. J. M. Garro Galvez, B. Riedl, and A. H. Conner, *Holzforschung*, **51**, 235 (1997).
 15. J. M. Garro Galvez and B. Riedl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 399 (1997).
 16. A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York (1994).
 17. A. Pizzi and A. Stephanou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 2109 (1994).
 18. A. Pizzi and P. Tekely, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1645 (1995).
 19. E. von Leyser and A. Pizzi, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **48**, 25 (1990).
 20. T. Sellers, Jr., G. D. Miller, Jr., and A. P. Barbosa, *Proceeding 1997 Forest Product Society Annual Meeting Vancouver*, 34 (1997).
 21. A. Pizzi, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **52**, 229 (1994).
 22. A. Pizzi, J. Valenzuela, and C. Westermeyer, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **52**, 311 (1994).
 23. F. pichelin, C. Kamoun, and A. Pizzi, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **57**, 305 (1999).
 24. A. Pizzi and P. Tekely, *Holzforschung*, **50**, 277 (1996).
 25. L. Zhao, B. Cao, F. Wang, and Y. Yazaki, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **52**, 113 (1994).
 26. A. Pizzi, E. P. von Leyser, J. Valenzuela, and J. G. Clark, *Holzforschung*, **47**, 168 (1993).
 27. B. Dix and R. Marutzky, In: *Adhesives from Renewable Resources* (Eds. R. Hemingway, A. Conner and S. Branham), *American Chem. Soc. Series*, No. **385**, 229 (1989).
 28. A. Pizzi, *Holz Roh-Werkstoff*, **40**, 193 (1982).
 29. A. Pizzi, J. Valenzuela, and C. Wetermeyer, *Holzforschung*, **47**, 68 (1993).
 30. A. Trosa and A. Pizzi, *Holz und Roh- und Werkstoff*, **59**, 266 (2001).
 31. H. Heinrich, F. picheli, and A. Pizzi, *Holz Roh-Werkstoff*, **54**, 262 (1996).
 32. A. Pizzi, *Holz Roh-Werkstoff*, **52**, 286 (1994).
 33. S. Wang and A. Pizzi, *Holz Roh-Werkstoff*, **55**, 174 (1997).
 34. A. Pizzi and A. Stephanou, *Holz Roh-Werkstoff*, **52**, 218 (1994).
 35. D. Gornik, R. W. Hemingway, and V. Tisler, *Holz Roh-Werkstoff*, **58**, 23 (2000).
 36. A. Pizzi, F. Orovan, and F. A. Cameron, *Holz Roh-Werkstoff*, **46**, 67 (1988).
 37. R. Marutzky and R. Margosian, *Proceeding No. 7301, 1995 Forest Product Society Annual Meeting, Madison*, 62 (1995).
 38. 조재성, 박사학위 논문, 고려대학교, 서울 (2001).
 39. B. Meyer, B. A. Kottes Andrews, and R. M. Reinhardt, *Formaldehyde Release from Wood Products*, *American Chem. Soc.*, Washington (1986).
 40. 한국표준협회, 파티클보드, 한국산업규격, KS F3104 (1997).
 41. European Committee for Standardization, *Perforator Method*, EN 120 (1991).
 42. F. E. Carlson, E. K. Phillips, S. C. Tenhaeff, and W. D. Detlefsen, *Forest Prod. J.*, **45**(3), 71 (1995).
 43. W. Wang and D. J. Gardner, *Proceeding TAPPI International Environmental Conference*, Tappi Press, 935 (1999).
 44. A. Barry, R. Lepine, R. Lovell, and S. Raymond, *Forest Prod. J.*, **49**(1), 49 (1999).
 45. M. G. Baumann, L. F. Lorenz, S. A. Batterman, and G. Z. Zhang, *Forest Prod. J.*, **50**(9), 75 (2000).
 46. W. Wang, D. J. Gardner, and M. G. Baumann, *Forest Prod. J.*, **52**(4), 24 (2002).
 47. A. Pizzi, In: *Adhesives from Renewable Resources* (Eds. R. Hemingway, A. Conner and S. Branham), *American Chem. Soc. Series*, No. **385**, 254 (1989).
 48. Y. Yazaki and P. J. Collins, *Holz Roh-Werkstoff*, **52**, 185 (1994).
 49. S. Sowunmi, R. O. Ebewe, A. H. conner,

- and B. H. River, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 577 (1996).
50. L. Zhao, B. Cao, F. Wang, and Y. Yazaki, *Holz Roh-Werkstoff*, **53**, 117 (1995).
51. Y. Lu, Q. Shi, and Z. Gao, *Holz Roh-Werkstoff*, **53**, 205 (1995).
52. Y. Lu and Q. Shi. *Holz Roh-Werkstoff*, **53**, 17 (1995).
53. 송홍근, 이학주, 조성택, 침엽수 수피 축합타닌과 페놀수지의 공축합에 의한 목재접착제 개발, 임업연구원보고, **40**, 105 (1990).
54. 송홍근, 노정관, 침엽수 수피 축합타닌과 베타올화 페놀 혼합계의 접착성능. 임업연구원보고, **43**, 52 (1991).
55. J. Gonzalez and A. Pizzi, *Holz Roh-Werkstoff*, **54**, 389 (1996).
56. 엄영근, 목재의 비밀, WIT 컨설팅, 서울 (1999).
57. G. Hamed, K. H. Chung, and R. Hemingway In: *Adhesives from Renewable Resources* (Eds. R. Hemingway, A. Conner and S. Branham), *American Chem. Soc. Series*, No. **385**, 242 (1989).