

혈장변성접착제를 사용한 내수합판의 특성*¹

강 석 구*² · 이 화 형*³†

Properties of Water Resistant Plywood made with Modified Serum Protein Adhesive*¹

Seog Goo Kang*² · Hwa Hyoung Lee*³†

요 약

ABSTRACT

This study was carried out to examine properties of water resistant plywood by using serum protein adhesive which is natural, environment-friendly and human-friendly. For the preparation of the serum protein adhesive, pig blood from slaughterhouse was centrifuged and serum was separated from corpuscles and concentrated to 30% by dry weight basis. This concentrated serum protein was modified with PF resin (50% NVC) with the ratio of 9 : 2.5. Plywood made by this modified serum protein gave 1.21 N/mm² of dry bonding strength, 0.80 N/mm² of wet boil bonding strength, 0% of cyclic delamination test value, and 0.025 ppm of HCHO emission, which met the excellent super E₀ grade and water resistant plywood.

Keywords: serum protein adhesive, phenol-formaldehyde resin (PF resin), plywood, water resistance

*¹ 접수 2010년 8월 13일, 채택 2010년 10월 12일

*² 충남대학교 환경소재공학과 겸임교수. Department of Bio-based Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*³ 충남대학교 환경소재공학과. Department of Bio-based Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 이화형(E-mail: hhlee@cnu.ac.kr)

1. 서 론

현재 실내공기질 오염방지를 위한 각국의 정책은 크게 두가지 제도를 운영하고 있으며 첫째는 건축자재 품질인증제도와 둘째로 자재에 국한하지 않는 총체적인 건물의 환경인증 방법으로 국민의 건강을 보호하고 있다. 세계보건기구(WHO, 2002)는 해마다 240만명이 공기오염으로 죽어가며 이중에서 150만명은 실내공기오염으로 죽는다고 보고하였다. 이러한 통계는 하루 24시간 중 80% 이상을 실내에서 생활하고 있는 현대인에게 건물 외부의 공기질도 중요하지만 실내공기질이 더욱 중요하다는 것을 나타낸다. 따라서 쾌적하고 건강한 실내공기질의 확보는 재실자의 건강과 생산성과 일의 능률을 향상시키고 삶의 질을 높이는 데 무엇보다 중요하다고 할 수 있다. 우리나라에서는 2004년 5월 30일부터 실내공기질 관리법이 실시되고 병든주택증후군(sick-house syndrome) 등이 대두됨에 따라 실내 환경에 국민들이 많은 관심을 갖게 되었다. 그 중에서도 건축자재나 가구에서 발생하는 오염물질로서 휘발성유기화합물과 포름알데히드가 특히 문제시 되면서 최근들어 원유값의 상승과 더불어 이들 목질재료(합판, PB, MDF, 집성재 등)의 제조시 합성수지계 접착제보다는 내수성과 접착성이 우수하고 포름알데히드 문제가 전혀 없는 천연계 접착제에 관심을 갖게 되었다. 그런데 국내 도축장에서 발생하는 도축혈액은 폐기처리비용이 비싸고 그 처리에 많은 어려움을 갖고 있으므로 이러한 도축혈액을 이용하여 환경친화적이고 인체친화적이며 경제적으로 사용할 수 있는 접착제를 개발한다면 일석이조가 되는 셈이다.

지금까지 도축혈액을 사용하는 방법은 크게 세가지로 구분되는데 첫째는 소, 돼지 등 도축혈액을 그대로 접착제로 사용하는 방법(渡辺, 1962)과 둘째로 분분건조시킨 수용성분말을 제조하여 이용하는 방법(Eichhol, 1907) 그리고 세번째 방법으로서 건조시키지 않고 침전시키는 침전혈장방법(이, 2003)을 들 수가 있다. 半井(1961)은 예전부터 소, 돼지 등 도축혈액을 그대로 결합제로 이용한 기록이 있으며 목재용 접착제로서는 1910년경 러시아에서 사용되기 시

작하였으며 그 후 구소련, 핀란드, 일본에서 제2차세계대전말까지 사용되었다고 보고하였다. 渡辺(1962)은 구소련 발틱제국들이 신선한 혈액을 그대로 합판제조에 사용하였으나 너무나 잘 변질되기 때문에 일본에서는 크레졸의 첨가를 통한 개량형을 사용하게 되었다고 보고하였다. 제2차세계대전전에 혈분 접착제가 유용하게 사용된 것은 크게 두 가지 이유 때문이었다. 첫째 혈액을 물에 녹을 수 있는 수용성분말로 건조시키는 방법(Eichholz, 1907)이 개발되었고 둘째 제1차세계대전시 비행기 생산에 사용되는 내수성 합판의 제조용으로써는 혈분접착제를 이용, 열경화시키는 방법이 최상의 방법이었기 때문이었다. 제2차세계대전 후 단백질 접착제 원료와 기술의 발전에 힘입어 고알칼리 제조방식에 따라 1980년대까지 일부 사용되었는데 외장용 내수 합판의 생산용의 공기 주입 저비중 석탄산수지 제조를 위한 발포제로써 접착제 가격을 25%까지 절약하기 위한 방법으로 이용되었던 것을 그 예로 들 수가 있다. 그러나 접착캔드북(Skeist 1977)에 의하면 1899년에 페놀수지 제품으로 Arthur Smith가 첫특허를 낸 후 페놀수지의 대부인 Leo H Baekeland가 Bakelite 회사를 1910년에 차리면서 유럽에 페놀포름알데히드 필름 접착제가 발달되는 1931년경부터, 그리고 H.John (1928)이 요소수지를 발명하여 첫 상업화(1928년)를 하고 미국에서 메라민수지가 1939년에 상업적으로 제조되면서부터 혈액접착제는 공정상 혈액의 채취, 분리 및 건조가 까다롭고 특히 건조비가 많이 들어 가격 면에서 요소수지의 6배, 석탄산수지의 1.5배 정도로 비싸기 때문에(Detlefsen, 1989) 내구성과 내수성이 좋고 작업이 간단하며 값이 저렴한 합성수지에 차츰 밀려 현재에는 거의 사용되지 않게 되었다. 또한 Yamashita and Turukichi (1987, 미국 특허 4666725)에 의하면 혈액을 건조할 때 탈수공정에서 많은 시간과 에너지가 드는 것은 혈장 안의 피브리노겐(fibrinogen)이 공기와 접촉하면 물에 녹지 않는 불용성피브린의 망상조직으로 응집되면서 덩어리를 형성하게 됨으로써 그 내부에 갇힌 수분의 건조에 힘이 많이 들며 또한 혈장 내에 있는 수분이 많이 제거될수록 혈장 내의 당류와 용해 단백질이 덩어리의 외곽으로 스며 나와

표면층에 농축됨으로써 건조에 장애가 된다고 보고하였다.

침전혈장방법은 국내에서 에너지가 적게 들어가는 방법으로 개발되었으며 혈액을 건조하지 않고 도축 혈액을 원심 분리하여 얻어진 혈장(serum)을 TCA (Trichloroacetic acid) 또는 HCl로 처리하여 혈장 단백질을 침전시킨 침전 혈장 또는 이를 건조시킨 혈장 건조분말을 알카리형 석탄산수지와 공축합시켜 합판, PB, MDF, 집성재 등의 제조에 적용하였으나 준내수접착력 정도를 보이는 것으로 보고되었다(김과이, 1996; 이와 송, 1995; 이 등, 1996; 이와 한, 1997, 1998; Cho 등 1999; Park 등 1996).

따라서 앞서 언급하였듯이 혈액의 채취, 분리 및 물에 녹을 수 있는 분말로의 건조 방법은 고가의 비용이 들게 되므로 이 문제점을 극복하기 위하여 혈액 전체를 건조하여 분말화하는 것보다는 접착성이 보다 좋은 혈장만을 원심 분리시킨 다음 접착에 효과적인 적당한 농도로 농축시키는 혈장 제조법을 이용하면 경비가 훨씬 절약될 것으로 사료된다. 이러한 농축 혈장에 포름알데히드 방산 문제가 없는 접착제인 알카리형 석탄산수지를 소량 혼합하여 변성 공축합시킨 혈장변성접착제를 제조하여 내수인장접착력과 유리포름알데히드 방산량을 중점적으로 구명함으로써 포름알데히드 방산 문제가 전혀 없이 완전내수용 합판의 제조가 가능한지를 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

2.1.1. 표판 및 중판용 단판

합판 제조용 표판 및 중판은 인천 소재 D사에서 분양 받은 비중 0.6의 파푸아뉴기니아산 *Malas (Homallium feotidium)* 단판으로 두께 2.4 mm인 것을 사용하였다.

2.1.2. 도축 혈액

혈액접착제의 제조를 위한 도축 혈액은 논산의 B사가 처리한 혈장 접착제를 분양받아 사용하였다.

2.1.3. 합성수지계 접착제

석탄산수지는 석탄산 : 포름알데히드 몰비가 1 : 1.63인 것으로 실험실에서 제조한 것을 사용하였는데 고형분 함량 50%, pH 10.86, 점도 119 cp였다. 대조 실험을 위하여 현재 마루판 회사에서 사용하는 에틸렌비닐아세테이트수지(EVA : 고형분 52%, pH 5~6)와 요소메라민수지(UMF : 고형분 54%, pH 7.5) 및 아이소시아네이트수지(polymeric methylene bis phenylisocyanate : PMDI, 고형분 99%)는 경기도 부천시 T사로부터 분양받아 사용하였다.

2.1.4. 포름알데히드 방산량 시험용 시약

포름알데히드 방산량 시험용 시약으로 초산암모늄, 빙초산, 아세틸아세톤을 사용하였으며, 포름알데히드 표준 원액의 검정에는 0.1 N 요오드용액, 1 N 수산화칼륨, 1 N 황산수용액, 0.1 N 티오황산나트륨을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 합판 제조

25 × 25 cm² 크기의 3매합판을 각 조건별로 4반복 제조하여 총 20매 제조하였다. 접착제 도포량은 일면 도포 기준으로 30 g/30.3 × 30.3 cm²이었다. 실험실용 열압기를 사용하여 열압체를 실시하였는데 온도 140°C, 압력 10 kg/cm², 시간 120초를 적용하여 합판을 제조하였다. Fig. 1은 합판 제조에 사용된 열압기와 열압체 후의 제조된 합판 시편을 보여주고 있다.

2.2.2. 도축 혈액을 이용한 혈액접착제 및 합판의 제조

도축된 돼지의 혈액을 원심분리기를 이용하여 혈장과 혈구를 분리한 후 분리된 혈장을 고형분 함량이 30%가 되도록 농축하였다. 예비실험을 통해 조합된 농축된 액체 혈장과 석탄산수지를 9 : 2.5로 혼합하여 혈장변성접착제(modified serum protein adhesive)를 제조하여 사용하였다. 대조구로 EVA 비닐수지와

Table 1. Physical and mechanical properties of plywood

Adhesive	MC ± SD (%)	Density (±SD) (g/cm ²)	Dry strength (±SD) (N/mm ²) ^{*4}	Wet strength (±SD) (N/mm ²) ^{*5}	Wet strength (±SD) (N/mm ²) ^{*6}
CON ^{*1}	6.73 ± 1.32	0.75 ± 0.004	2.017 ± 0.073	0.017 ± 0.012	0
CON ^{*2}	5.99 ± 0.25	0.76 ± 0.015	1.11 ± 0.077	0.672 ± 0.266	0.764 ± 0.112
Serum-PF ^{*3}	6.21 ± 0.81	0.76 ± 0.015	1.21 ± 0.069	0.894 ± 0.208	0.796 ± 0.165

* 1 : CON¹ : EVA : UMF : PMDI = 9 : 2.5 : 1.

* 2 : CON² : Phenol formaldehyde resin.

(NVC (nonvolatile content) : 50%, pH : 10.86, viscosity : 119 cp).

* 3 : Serum protein (concentration 30% dry weight basis) : PF = 9 : 25 (dry weight basis).

* 4 : Standard of KS F 3101 : over 0.75 (N/mm²).

* 5 : wet bonding strength after 4 hrs boiling

* 6 : wet boil bonding strength by KS F 3101 (boil-dry-boil test).

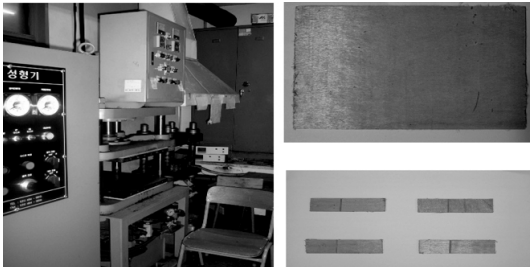


Fig. 1. Hot press, manufactured plywood and specimens for bonding strength.

UMF 수지, PMDI를 9 : 2.5 : 1로 혼합한 혼합접착제(EVA + UMF + PMDI)를 사용하였다. 준비된 혼합접착제에 소맥분 12%를 섞어 접착제를 조제한 후 합판 제조용으로 사용하였다.

2.2.3. 합판의 내수인장전단접착력 및 침지박리접착력시험

KS규격(KS F 3101-2006)에 따라 내수인장전단접착력 시험을 실시하였다.

2.2.4. 포르말데히드 방산량 측정

KS규격(KS F 3101-2006)에 따라 열장변성접착제로 제조된 합판의 포르말데히드 방산량을 측정하였다.

2.2.5. 합판의 물리, 기계적 성질 측정

제조된 합판의 비중, 함수율과 같은 물리적 성질과

기계적 성질은 KS F 3101 (보통합판)에 준하여 4반복 측정하여 통계처리하였다.

상태접착강도와 내수접착강도는 영국 Houndsfield사의 만능강도시험기 QMAT를 사용하여 측정하였다.

2.2.6. 포르말데히드 흡광도 측정

포르말데히드 방산량은 KS F 3101 (보통합판)에 준하여 Shimadzu사의 UV-spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

2.2.7. 점도 측정

점도 측정은 Brookfield Viscometer를 사용하여 19.6°C에서 2.5~60 rpm의 적정 레인지로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합판의 물리, 기계적 성질

제조된 합판의 밀도는 Table 1과 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 0.75~0.76으로 접착제의 종류에 따른 차이는 없었다. 함수율은 석탄산수지의 경우가 다소 낮았으나 마루판 오버레이용 혼합접착제(EVA + UMF + PMDI)와 열장-석탄산수지 변성접착제로 제조된 합판의 함수율은 별 차이가 없었으며 합판의 함수율은 모두 5% 이상에서 13% 이하로 KS규격을 모

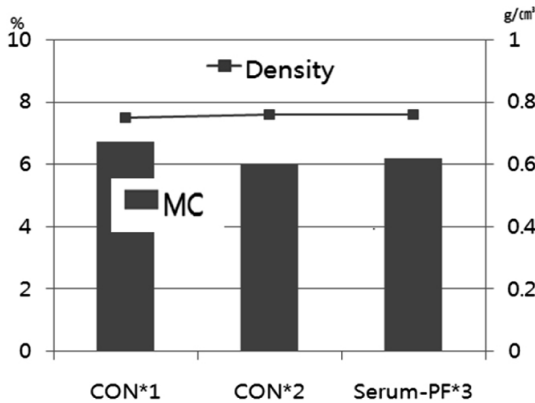


Fig. 2. Moisture content and density of plywood.

두 만족시켜 주고 있었다.

Fig. 3과 Table 1에서 알 수 있듯이 현재 사용되고 있는 마루판 오버레이용 혼합접착제(EVA + UMF + PMDI)의 상태접착력은 2.017 N/mm²로 매우 좋았으나 내수인장전단접착력은 0 N/mm²로서 아주 낮은데 비하여 혈장-석탄산수지 변성접착제의 상태접착력은 1.21 N/mm², 4시간 끓임 내수접착력은 0.89 N/mm², KS규격 내수인장전단접착력은 0.80 N/mm²로서 석탄산수지만으로 제조한 것보다 더 내수접착력이 더 높았으며 KS 내수 규격을 만족시켰다. 석탄산수지의 내수접착력은 단판의 수종, 두께, 압제 압력 및 온도와 석탄산수지의 제조 방법 및 조건과 성질에 따라 다른데 합판제조에 있어서 폐놀수지가 완전경화하려면 Baldwin (1075)에 의하면 내측 접착층 라인의 온도가 104°C에서 2분간 유지하는 것이 가장 좋은데 이러한 완전 경화조건에서는 오(1998)는 내수접착력이 1.56~2.4 N/mm², 이등(1984)은 2.41 N/mm²를 나타낸다고 보고하였으며 Hse (1971)는 여러 조건에서 0.8~2.22 N/mm²의 내수접착력을 갖고 있다고 발표하였으나 속경화를 유도하거나 열압 시간을 단축하는 경우는 이보다는 다소 낮게 보고하고 있다. 즉 노(1995)는 130°C의 열압온도에서 10 kgf/cm², 4분의 열압조건으로 내수접착력이 0.64~0.87 N/mm²로 보고하고 있는데 본 실험은 온도 140°C, 압력 10 kg/cm², 시간 120초에서 이와 비슷한 0.8 N/mm²의 내수접착력을 보이고 있으므로 열압시

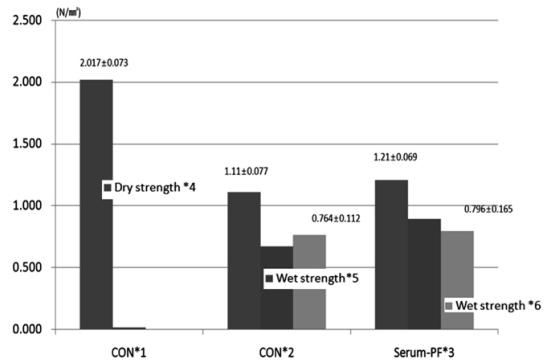


Fig. 3. Dry and wet bonding strength of plywood.

간을 매우 단축하면서도 KS규격을 만족시켜주는 내수접착력을 나타내는 장점을 갖추고 있었다. Lambuth (1977)는 혈분만의 준내수접착력이 116°C, 압력 10 kg/cm², 열압시간 2.75분에서 가장 좋다고 하였으며 이등(1995)은 TCA침전혈장접착제에서도 준내수접착력이 120°C, 압력 10 kg/cm², 열압시간 3분이 이와 비슷하게 가장 좋은 것으로 보고하였다. Takashima 등(1960)은 말의 혈장분말을 이용하여 혈장분말과 요소수지를 1 : 1로 혼합하여도 합판의 준내수접착력은 0 N/mm²였다고 보고하였다, 이에 비하면 본 연구 결과는 혈장과 석탄산수지의 건량중량비로 2.16 : 1로 훨씬 많은 양의 혈장비율을 갖고 있는데도 석탄산수지 단독이상의 내수접착력을 유지하고 있는 우수한 결과를 보여주고 있다.

3.2. 합판의 내수 침지박리 접착력 시험

KS에 따르면 75 mm의 길이 중 50 mm가 접착되어 있어야 하므로 박리를 33% 이하일 때 합격한 것으로 취급한다. 혈장-석탄산수지 변성접착제는 박리율이 0%로서 박리된 것이 하나도 없이 석탄산수지의 경우와 동일하게 매우 우수하였다. 석탄산수지와와의 비교를 위하여 석탄산수지로 접착된 합판을 대판으로 그리고 무늬단판을 혈장-석탄산수지 변성접착제로 오버레이한 제품을 상태 및 내수처리 조건에서 파티클보드(PB)처럼 박리강도를 측정하였더니 양쪽 오버레이한 부분이 떨어지는 것이 아니고 석탄산수지

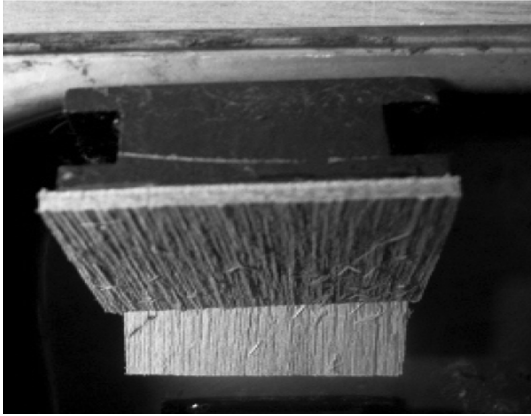


Fig. 4. Wood failure by internal bonding test in fancy veneer overlaid engineered wood flooring.

로 제조된 합판의 목질 중심 부위가 목과되는 현상 (Fig. 4 참조)이 생겨 매우 단단히 결합된 것을 알 수 있었다.

3.3. 합판의 포름알데히드 방산량

혈장-석탄산수지 변성접착제가 인체에 얼마나 친화적인가를 알아보기 위하여 포름알데히드 방산량 측정 시험을 실시해 본 결과 Table 2와 같이 KS의 SE₀라는 매우 우수한 결과를 나타냈다. 현재 사용되고 있는 마루판 오버레이용 혼합접착제(EVA + UMF + PMDI)의 포름알데히드 방산량은 0.756 ppm으로 E₁급인데 본 연구에서 사용한 혈장-석탄산수지 변성접착제는 포름알데히드 방산량이 매우 낮아 0.025 ppm을 나타내 인체 친화적이고 우수한 친환경제품 제조에 사용할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 이(2003)의 TCA 침전혈장 PF 공결합접착제의 합판 적용시 0.028 ppm보다 더 적은 포름알데히드 방산량을 나타내고 있었다. 이와 같이 유리포름알데히드가 낮아지는 이유는 조 등(1999)이 보고한 혈장단백질이 접착제가 함유한 유리포름알데히드와 화학반응하여 폴리펩타이드의 가교결합을 하는 것에 기인된다고 생각한다.

Table 2. Formaldehyde emission of plywood

Adhesive	Formaldehyde emission (mg/L)	Grade ³
UMF resin	0.832	E1
CON 1	0.756	E1
Modified Serum Protein adhesive with PF	0.025	SE ₀
Serum protein (cons : 30%)	0.018	SE ₀

CON 1 : Adhesive mixed with EVA : UMF : PMDI (= 9 : 25 : 1)
³ : SE₀ : super E₀ grade, below 0.3 ppm of HCHO emission by Korean Standard.

Table 3. Viscosity of adhesive

Adhesive	Serum protein (cps)	Modified serum protein adhesive (cps)
Serum (conc. 30%)	551.9	7,990

3.4. 혈장-석탄산 변성접착제의 점도 및 도포성

Lambuth (1977)는 혈액접착제의 적정 점도가 5,000~15,000 cps라고 보고하였는데, 현재 사용되고 있는 마루판오버레이용 요소-멜라민공축합수지(UMF)의 점도는 6829.0 cps이며 석탄산수지(PF)는 119.0 cps, 혈장 30% 접착제는 551.9 cps로서 혈장에 석탄산수지를 첨가하여 제조한 혈장-석탄산수지 변성접착제는 상호작용에 의하여 7,990 cps까지 상승하여 적정의 점도와 도포성을 갖는 것으로 나타났다.

4. 결 론

실내공기질의 오염원 중에 하나인 건축자재나 가구에서 발생하는 휘발성유기화합물과 포름알데히드가 문제가 되면서 최근들어 원유값의 상승과 더불어 이들 목질재료(합판, PB, MDF, 집성재 등)의 제조에 필수불가결한 접착제가 합성수지보다는 내수기능과 접착이 우수하고 포름알데히드문제가 전혀 없는 인체친화적인 천연접착제에 관심을 다시 갖게 되었으

며 특히 도축장에서 폐기비용이 크고 환경문제를 야기시키고 있는 도축혈액을 이용하여 혈장만을 원심분리시킨 다음 접착에 효과적인 적당한 농도로 농축시킨 농축 혈장에 포름알데히드 방산 문제가 없는 접착제인 알카리형 석탄산수지를 소량 혼합하여 변성공축합시킨 혈장변성접착제를 제조하여 내수인장접착력과 유리포름알데히드 방산량을 구명함으로써 포름알데히드 방산 문제가 전혀 없는 완전내수용 합판의 제조가 가능한지를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 내수합판을 제조하기 위한 적정혈장농축 농도는 30%이었다.
- 2) 변성을 위한 농축혈장(30% : NVC)과 페놀수지(50% : NVC)의 적정혼합비는 9:2.5였다.
- 3) 데시케이터법에 의한 포름알데히드 방산량 시험결과 0.025 ppm으로 KS규격의 SE₀를 나타내었다.
- 4) 상태접착력은 1.21 N/mm², 내수인장전단접착력은 0.80 N/mm²로서 KS규격인 0.7 N/mm² 이상을 만족시켰다.
- 5) 침지박리시험에서 박리율은 0%로서 KS 규격을 완전하게 만족시켰다.

참 고 문 헌

1. 김영식, 이화형. 1996. 페놀수지와 TCA 침전혈분의 혼합접착제가 합판의 성질에 미치는 효과. 한국가구학회지 7(1,2): 87~94.
2. 노정관. 1995. 합판용 페놀수지 접착제의 숙경화. 목재공학 23(3): 33~39.
3. 오용성. 1998. 충전제의 종류가 합판용 페놀수지 접착제에 미치는 효과. 목재공학 26(3): 48~52.
4. 이화형. 2003. Eo 등급 목질재료제조를 위한 도축혈분의 산처리 침전혈장과 페놀합성수지와와의 공결합접착제에 관한 방법. 특허 제100391829호.
5. 이화형, 송경빈. 1995. TCA 침전 혈액접착제의 합판제조에 관한 연구. 한국가구학회지 6(1,2): 53~58.
6. 이화형, 이종신, 장상식. 1996. 합판용 페놀수지 접착제에 대한 TCA침전 혈액분말의 첨가 효과. 목재공학 24(2): 15~19.
7. 이화형, 한기선. 1997. TCA혈분-페놀수지가 파티클보드의 성질에 미치는 영향. 한국가구학회지 8(1,2): 1~7.

8. 이화형, 한기선. 1998. HCl로 침전처리한 혈액으로부터의 혈분수지 제조 배합비에 따른 점도변이와 합판 접착력에 미치는 영향. 한국가구학회지 9(2): 33~39.
9. 이화형, 홍승도. 1984. 요소멜라민, 페놀공축합수지가 합판의 재질에 미치는 영향. 목재공학 12(1): 38~43.
10. 한국산업규격 2006. 보통합판 KS F 3101. 한국표준협회.
11. Baldwin, R. F. 1975. Plywood Manufacturing Practices. miller Freeman Pub. 260p.
12. Cho, Y., H. H. Lee, and K. B. Song. 1999. "Preparation of Blood Glue from Procine Plasma Protein and Cross-linking Reaction of Protein with Formaldehyde". Agric. Chem. Biotechnol 42(2): 81~84.
13. Eichholz, W. 1907. German Patent 199,903 (Aug. 16, 1907).
14. Detlefsen, W. D. 1989. Blood and casein adhesives for bonding wood. p. 451, Cp. 31 of Adhesives from Renewable Resources. Editor. R. W. Hemingway *et al.* Americal Chemical Society. 1989.
15. Hse, C. Y. 1971. Properties of phenolic adhesives as related to bond quality in southern pine plywood. Forest Products Journal 21(1): 44~52.
16. John, H. 1920. U.S. Patent 1,355,834.
17. Lambuth, A. L. 1977. Blood glues. p. 190. Handbook of Adhesives. Cp. 11. Blood glues. Editor: I. Skeist, VNR Co. 2nd ed.
18. Park, E., H. H. Lee, and K. B. Song. 1996. Characterization of plasma proteins from bloods of slaughtered cow and pig and utilization of the proteins as adhesives. Agricultural Chemistry and Biotechnology 39(2): 123~126.
19. Skeist, I., 1977. Handbook of Adhesives (2nd edition) VNR Co.
20. Takashima, T., K. Ariga, and M. Chubachi. 1960. Research on blood glue. VIII. On mixed glue of urea formaldehyde resin and blood glue. Mokuzai Gakkaishi 6(4): 165~170.
21. WHO. 2002. Estimated deaths & DDALYs attributable to selected environmental risk factors. Department of Public Health & Environment.
22. Yamashita, S. and Y. Turukichi. 1987. Process for producing blood powder. United States Patent 4666725.
23. 半井勇三, 森北出版. 1961. 木材の接着と接着劑.
24. 渡辺治夫, 森北出版, 1962. 合板の製造.