

유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제를 사용한 합판의 접착특성*1

양 인*2 · 한 규 성*2 · 최 인 규*3 · 김 용 현*4 · 안 세 희*5 · 오 세 창*5†

Properties of Plywood Bonded with Adhesive Resins Formulated with Enzymatically-Hydrolyzed Rapeseed Flour*1

In Yang*2 · Gyu-seong Han*2 · In-gyu Choi*3 · Yong-hyun Kim*4 ·
Sye Hee Ahn*5 · Sei Chang Oh*5†

요 약

본 연구는 현재 사용되고 있는 석유화학계 접착제를 대체하기 위하여 바이오 디젤 부산물인 유채박을 세 종류 (cellulase, pectinase, protease)의 효소를 단독 또는 조합하여 개량한 후 phenol formaldehyde (PF) prepolymer와 혼합하여 접착제를 제조하였으며, 이렇게 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 접착능 및 포름알데히드 방산량을 조사함으로써 유채박의 합판용 접착제를 위한 원료화 가능성을 확인하고자 하였다. 유채박 접착제는 효소의 종류와 PF prepolymer의 몰비에 따라 6.26~8.81의 pH와 2,980~4,610 cps 점도를 보였으며, 고형분 함량은 33% 내외인 것으로 조사되었다. 유채박 접착제로 제조된 합판의 접착능 및 포름알데히드 방산량을 조사한 결과, cellulase 또는 cellulase와 pectinase를 이용하여 순차적으로 가수분해한 유채박 가수분해물과 1.8-F/P PF prepolymer로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 건조 및 준내수 인장강도가 가장 높았으며, 그 값은 KS F 3101의 보통합판에 관한 최소 규정치인 0.6 N/mm²를 초과하는 것으로 나타났다. 한편 유채박 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 전반적으로 1.0 mg/l를 초과하지 않았으며, 대조구인 요소수지

*1 접수 2012년 1월 27일, 채택 2012년 5월 16일

*2 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과, Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environments Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

*3 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공, Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

*4 (명) 신흥기업사, Shin Heung Ind. Co., Cheongju 361-480, Korea

*5 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과, Department of Forest Resources, College of Life and Environmental Science, Daegu University, Kyongsan 712-714, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 오세창(e-mail: osc@daegu.ac.kr)

접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량(2.69 mg/ℓ)과 비교하여 상당히 낮았다. 본 연구 결과로부터 유채박 접착제가 합판용 접착제로써 사용될 수 있다는 가능성을 제시할 수 있었으며, 유채박의 가수분해에 사용된 효소의 양 및 가수분해 시간을 조절하거나, 고품분 함량을 증가시켜 열압온도와 시간을 줄이는 방안 등이 유채박 접착제의 상용화를 위하여 향후 추가 연구가 되어야 할 것으로 생각한다.

ABSTRACT

In the present study, rapeseed flour (RSF), which is a by-product from the production of edible oil and biodiesel extracted from rapeseed, was used to develop alternative adhesives for the production of plywood panels. To examine the effects of the enzyme on the adhesive properties and formaldehyde emission of the RSF-based adhesive resins, three enzymes, such as cellulase (CEL), pectinase (PEC) and protease (ALC), were used either separately or together. As a crosslinking agent, PF prepolymers, which were prepared with 1.5, 1.8 and 2.1 mole formaldehyde and 1 mol phenol (1.8-, 2.1- and 2.4-PF), were added into the RSF hydrolyzates. The adhesive resins formulated with CEL- or CEL-PEC-RSF hydrolyzates and 1.8-F/P PF prepolymers exhibited excellent adhesive strengths and formaldehyde emission. The tensile shear strength and formaldehyde emission of the plywood panels bonded with the formulate resins were satisfied with the minimum requirement of the KS standard for ordinary plywood panels (0.6 N/mm²). In addition, formaldehyde emissions of the plywood panels approached to that of E0 specified in the KS standard (0.5 mg/ℓ), and even had much better than those of commercial UF glue mixes. Overall, the use of RSF-based adhesive resins for the production of plywood panels might provide durable adhesive properties and an environmentally friendly substitute for petroleum-based adhesive resins. However, further researches - the increase of solid content of RSF-based adhesives for reducing press time and the microscopic observation of plywood specimen for identifying the relationship between tensile shear strength and the penetration of adhesives into wood structure - are required to commercialize the RSF-based adhesives.

Keywords: rapeseed flour, environmentally friendly wood adhesives, plywood, tensile shear strength, formaldehyde emission

1. 서 론

단백질을 이용한 천연계 접착제는 1960년대 초반까지 합판 제조에 주로 사용되었으나, 낮은 접착력과 내수성 그리고 가격 불안정으로 석유화학계 합성수지 접착제에 의해 대체되기 시작하여 현재 합판, 파티클보드, 중밀도섬유판, 복합 마루판재 등과 같은 목질계 판상재의 제조에 합성수지 접착제인 요소, 석탄산, 멜라민 수지와 같은 포름알데히드계 접착제가 대부분 사용되고 있다(Kuo *et al.*, 2001; Riebel *et al.*, 1997; Steele *et al.*, 1998). 그러나 유가의 상

승에 따른 합성수지 접착제의 가격 불안정, 포름알데히드계 접착제 사용에 따른 새집증후군의 발병, 기후 변화 협약과 같이 환경에 대한 관심 등이 이슈화되면서 1990년대 말부터 천연계 접착제에 대한 관심과 연구가 다시 시작되었다. 이를 위한 원료로 단백질, 탄수화물, 리그닌, 탄닌 등을 이용하는 방안이 시도되고 있으나, 합성수지 접착제와 비교하여 낮은 접착력, 내수성 그리고 가격경쟁력으로 산업폐기물인 리그닌과 탄닌을 원료로 이용한 접착제만이 원료 확보가 용이한 일부 나라에서 상용화되어 있는 실정이다. 최근 목재 접착제로써 전분(Kuo *et al.*, 1994), 대

두박(Yang *et al.*, 2005; 2006a; 2006b)과 같은 농작물을 이용하는 연구가 다시 진행되고 있는데, 이 접착제는 천연계 접착제의 문제점인 접착력 및 내수성을 향상시킬 목적으로 석유화학계 접착제와 천연물 원료를 가교결합시킨 것으로 일부 성공적인 결과를 보여주었다. 그러나 전분과 대두박은 국내에서 전량 수입에 의존해야 하는 관계로 구매비용이 높고 원료의 수급이 불안정하여 목재 접착제의 원료로써 사용하기에는 문제점이 많다. 따라서 오 등(2008), 양 등(2009), Yang *et al.* (2009)은 무상 또는 매우 낮은 비용으로 구입하여 접착제 원료로 사용할 수 있는 두부 생산 폐기물인 두부비지를 원료로 접착제를 조제하였으며, 합판과 무늬목 접착에 사용하였다. 그러나 두부비지 접착제는 점도가 높고 고형분 함량이 낮아 석유화학계 접착제와 비교하여 경화를 위한 긴 열압 시간과 높은 열압온도가 요구되었다. 이와 같은 문제점은 두부비지의 높은 탄수화물 함량과 낮은 단백질 함량에 기인한 것으로, 양 등(2010a; 2010b)은 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 두부비지에 비해 단백질 함유량이 많고 향 후 바이오 디젤을 국내에서 생산할 경우 용이하게 원료 확보가 가능한 유채박을 이용하여 접착제를 조제하였고, 이 접착제를 합판 제조에 적용하는 실험을 수행하였다. 이 접착제는 페놀수지와 유채박을 반응시켜 조제하고, 페놀수지와 유채박 간의 가교 반응을 최대화시키기 위하여 유채박을 산, 알칼리, 염을 이용하여 가수분해하였다. 그러나 유채박의 화학적 가수분해는 가수분해 장비의 부식, 산과 알칼리의 사용에 따른 안전성 문제, 그리고 무작위로 유채박의 전섬유소과 단백질 결합을 절단함으로써 분자량이 일정치 않아 정확한 반응기작을 파악할 수 없는 등의 문제점을 야기할 수 있다.

이러한 문제점은 효소를 이용한 가수분해로 해결이 가능할 것으로 생각되는데, 그 이유는 장비 및 안전성 문제를 최소화시킬 수 있으며, 일정 분자량 또는 특이성을 보유한 가수분해물을 얻을 수 있기 때문이다(Kim *et al.*, 1990). 또한 효소를 이용한 가수분해는 접착제 제조에 필요한 성질인 용해, 발포, 유화 특성을 개선시킬 수 있는 장점도 가지고 있다 (Deeslie and Cheryan, 1988; Wu *et al.*, 1998). 따라서 He-

ttiarachchy *et al.* (1995)과 Kalapathy *et al.* (1995)는 대두박의 효소 가수분해물을 사용하여 접착제를 제조하였으며, 그 접착제의 접착력과 내수성이 효소 가수분해물의 사용으로 향상되었다는 연구 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 세 종류의 효소(탄수화물, 섬유소, 단백질 가수분해 효소)를 단독 또는 조합하여 유채박을 가수분해하고, 그 가수분해물을 이용하여 접착제를 조제한 후, 이를 합판 제조에 적용하였다. 이렇게 제조된 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도와 포름알데히드 방산량을 측정한 결과를 토대로 유채박 효소 가수분해물을 이용한 접착제가 합판용 접착제로 사용이 가능한지 확인하고, 최상의 접착 특성을 보인 가수분해 효소가 어떤 것인지 제시하기 위하여 본 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에서 접착제의 주원료로 사용된 유채박은 (주)대영 TMS (경기, 평택)에서 중국 및 인도에서 수입한 것으로 유기질 비료의 원료로 사용되고 있는 것을 구입하여 사용하였다. 구입한 유채박은 먼저 가정용 믹서를 이용하여 분쇄하고 표준체를 이용하여 선별하여 60 mesh 이하의 분말을 접착제의 원료로 사용하였다. 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소는 Celluclast 1.5L FG (주로 cellulose, 이하 celluclast), Pectinex 5XL (주로 pectinase, 이하 pectinex)와 Alcalase 2.4L (주로 protease, 이하 alcalase)로써 엔자임텍(경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다. 한편 Phenol-formaldehyde (PF) prepolymers를 조제하기 위하여 사용된 페놀, 포르말린, 수산화나트륨 등은 화학실험용 시약을 덕산화학(경기, 용인)에서 구입하여 사용하였다.

합판 제조를 위한 단판은 (주)이건산업(인천)에서 라디에타 파인(*Pinus radiata* D. Don) 원목에서 절삭된 것(2.7 mm × 2,550 mm × 1,280 mm)을 구입하여 사용하였다.

Table 1. Characteristics of enzymatic-hydrolyzed rapeseed flour and the adhesive resins formulated with the rapeseed flour hydrolyzates

Type	RH/PF ^a	Viscosity (cps)	pH	Solid content (%)	
Rapeseed flour hydrolyzates	DW ^c	100/0	1,250	5.49	26.17
	CEL ^c	100/0	820	5.12	27.13
	PEC ^c	100/0	890	4.96	27.22
	ALC ^c	100/0	1,520	7.65	26.89
	CEL-PEC ^d	100/0	730	5.08	27.29
	CEL-ALC ^d	100/0	790	7.67	27.08
	PEC-ALC ^d	100/0	820	7.74	26.98
	CEL-PEC-ALC ^d	100/0	690	7.69	27.26
Rapeseed flour-based adhesive resins ^b	DW	70/30	4,050	6.72	32.21
	CEL	70/30	3,420	6.45	33.07
	PEC	70/30	3,280	6.41	33.82
	ALC	70/30	4,610	8.71	33.12
	CEL-PEC	70/30	3,690	6.29	34.19
	CEL-ALC	70/30	3,120	8.81	33.87
	PEC-ALC	70/30	2,980	8.78	33.81
	CEL-PEC-ALC	70/30	3,230	8.72	34.62
Urea-formaldehyde glue mixes		730	5.87	65.17	
Phenol-formaldehyde glue mixes		660	8.31	68.42	

^aRH/PF means adhesive resins formulated with enzymatic-hydrolyzed rapeseed flour and phenol-formaldehyde prepolymer.

^bThese rapeseed flour-based adhesive resins were formulated with enzymatic-hydrolyzed rapeseed flour and 1.8-F/P PF prepolymer.

^cDW : distilled water; CEL : celluclast, PEC : pectinex; ALC : alcalase.

^dThese mean the enzymes order used for the hydrolysis of rapeseed flour.

2.2. 접착제 조제

유채박 접착제는 유채박과 PF를 반응시켜 조제하였으며, 유채박은 PF와 반응시키기 전에 효소로 가수분해하였다. 가수분해 효소의 종류에 따른 접착능과 포름알데히드 방산량의 차이를 확인하기 위하여 세 종류의 효소(celluclast, pectinex, alcalase)를 단독 또는 조합하여 가수분해를 실시하였으며, 접착제 제조를 위하여 준비된 유채박 가수분해물의 종류는 Table 1과 같다. 우선 500 ml의 증류수에 190 g의 유채박 분말을 첨가하여 충분히 교반시킨 후, 그 분산액을 각 효소별 최적 pH/온도(celluclast: 4.8/50°C, pectinex: 4.5/50°C, alcalase는 8.0/60°C)로 조절하고 유채박의 전건무게 대비 전체 1%의 효소를 첨가

하여 가수분해를 수행하였다. 대조구로 증류수만을 이용하여 70°C에서 60분간 반응시킨 가수분해물도 접착제 제조에 사용하였다.

유채박 가수분해물에 대해 가교제로 사용된 PF는 1몰의 페놀(P)과 1.5몰의 포름알데히드(F)를 냉각기가 설치된 반응기에 넣고 75 ± 2°C에서 90분간 교반하면서 반응시킨 후, 95 ± 2°C에서 60분간 추가적으로 반응시켜 1.5-F/P PF를 조제하였다. 1.8- 및 2.1-F/P PF도 페놀과 포름알데히드의 몰비를 조절하여 1.5-F/P PF와 동일하게 조제하였으며, 각 PF는 1몰의 페놀에 대해 0.1몰의 수산화나트륨을 첨가한 resole type으로 조제하였다. 조제된 PF의 최종 고형분 함량은 50% 내외였으며, 점도는 F/P의 몰비에 따라 30~150 cps로 측정되었다. 최종적으로 고

형분 함량을 기준으로 70%의 유채박 가수분해물과 30%의 PF를 혼합한 후, 70°C에서 10분간 충분히 교반하면서 유채박 접착제를 조제하였다.

유채박 접착제의 접착능과 포르말데히드 방산량을 비교를 위한 대조구로서 요소수지와 폐놀수지로 조제된 접착제를 합판 제조에 이용하였다. 요소수지(65% 고행분 함량, 250 cps)와 석탄산수지(50% 고행분 함량, 200 cps)는 각각 (주)한솔홈데코(익산, 전북)와 이원산업(인천)에서 공급받아 사용하였으며, 밀가루(wheat flour, WF)와 옥수수심 분쇄물(corn cob powder, CCP)을 각각 충전제와 증점제로 사용하여 요소수지 및 석탄산수지 접착제를 조제하였다. 각 대조구용 접착제는 80% 요소 또는 석탄산수지, 10% WF, 10% CCP의 비율로 조제하였으며, 요소수지 접착제의 경우 접착제 적용에 앞서 경화제로 5 ml의 NH₄Cl (농도 10%)을 첨가하여 접착제 제조를 완료하였다.

2.3. 합판의 제조 및 물성 실험

라디에타 파인 단판을 450 mm × 450 mm의 크기로 재단한 후, 합판 제조에 앞서 건조기에서 재단된 단판의 함수율은 5%로 조절하였다. 조제된 유채박 접착제를 재단된 단판에 일반 도포용 붓을 이용하여 도포량이 200 g/m² 되도록 조절하여 양면에 도포하였다. 단판을 적층하기 전에 5분의 개방집결시간과 5분의 폐쇄집결시간을 실시하였으며, 140°C의 온도에서 5분간 12 kg/cm²의 압력으로 3매 합판을 각 조건별로 3장씩 제조하였다. 제조된 합판은 시편 재단에 앞서 항온항습실에서 온도 20°C, 상대습도 65% 조건으로 함수율 12%에 도달할 때까지 조습처리를 하였다.

유채박 접착제의 접착특성은 각 유채박 접착제로 제조된 합판의 인장 전단접착력과 포르말데히드 방산량으로 측정하였으며, 인장 전단접착력은 12%의 평형상태에 도달한 합판을 KS F 3101에 제시된 방법에 의거하여 규정 크기의 시편으로 재단한 후, 그 시편에 대해 만능강도 시험기를 이용하여 1 mm/min의 하중속도로 건조 및 준내수 상태에서 접착력 테스트

를 실시하였다. 먼저 10개의 시편에 대해 건조 상태에서 테스트를 수행하였으며, 나머지 10개의 시편은 70°C 온수에 2시간 침지시킨 후, 순차적으로 60°C 오븐에서 3시간 건조시킨 다음 건조 인장 전단강도 측정과 같은 방법에 따라 준내수 인장 전단강도를 측정하였다. 또한 두 조건의 상태에서 각 시편에 대한 목파율을 5% 단위로 육안으로 산정하여 측정하였다. 포르말데히드 방산량은 KS M 1994-4의 규정에 따라 24시간 데시케이터법에 의하여 측정하여 조사하였다.

2.4. 실험설계 및 통계학적 분석

본 연구를 위한 실험 설계는 3 × 3 다원변량분석(factorial design) 방법을 사용하였으며, 사용된 인자(factor)로는 세 종류의 PF 제조에 사용된 F와 P 몰비와 세 종류의 유채박 가수분해물로 구성되어 있다. 측정된 데이터는 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의해 통계학적 분석이 수행되었으며, 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다. 접착능과 포르말데히드 방산량에 대한 각 인자의 영향은 분산분석에 의해 조사되었으며, 통계학적으로 p < 0.05 수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant difference : 최소유의차) 검정을 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 실시하여 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유채박 가수분해물과 유채박 접착제의 물성

Table 1은 유채박 가수분해물(이하 RSFH) 그리고 RSFH와 phenol-formaldehyde prepolymer (이하 PF)로 조제한 유채박 접착제의 성질을 조사한 결과이다. 먼저 RSFH의 고행분 함량은 26.17~27.29%의 범위에 있었으며, pH는 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소의 최적 소화조건에 따라 4.96~7.74로 나타났다. Pectinex (이하 PEC)의 경우 최적 소화

Table 2. Type of rapeseed flour-based adhesive resins formulated in this study and adhesive strength of plywood bonded with formulated adhesives

Adhesives formulation				PFb	Dry tensile shear strength (N/mm ²)	Wet tensile shear strength (N/mm ²)
Hydrolysis conditions of rapeseed						
CEL ^a (%)	PEC ^a (%)	ALC ^a (%)	Time (h)			
0	0	0	1	15	276 (1.69) ^c	0.98 (10/0) ^d
				18	388 (282)	1.74 (10/0)
				21	481 (214)	5.08 (10/0)
1	0	0	4	15	0.55 (0.23)	0.26 (5/5)
				18	0.64 (0.11)	0.37 (8/2)
				21	0.78 (0.42)	0.65 (7/3)
0	1	0	4	15	0.66 (0.33)	0 (0/10)
				18	0.70 (0.24)	0.75 (1/9)
				21	0.42 (0.18)	0.22 (2/8)
0	0	1	4	15	0.31 (0.16)	0.27 (7/3)
				18	0.41 (0.15)	0.47 (1/9)
				21	0.46 (0.19)	0.43 (5/5)
0.5	0.5	0	8	15	0.80 (0.23)	0.31 (2/8)
				18	1.03 (0.54)	0.45 (10/0)
				21	1.12 (0.12)	0.81 (3/7)
0.5	0	0.5	8	15	0.39 (0.15)	0.05 (1/9)
				18	0.40 (0.16)	0.29 (1/9)
				21	0.66 (0.14)	0.22 (4/6)
0	0.5	0.5	8	15	0.36 (0.19)	0.32 (3/7)
				18	0.18 (0.11)	0 (0/10)
				21	0.23 (0.11)	0 (0/10)
0.33	0.33	0.33	12	15	0.47 (0.15)	0 (0/10)
				18	0.60 (0.17)	0.39 (2/8)
				21	0.53 (0.17)	0 (0/10)
Urea-formaldehyde glue mixes					0.91 (0.16)	0.57 (4/6)
Phenol-formaldehyde glue mixes					1.03 (0.12)	0.82 (10/0)

^aCEL : celluclast, PEC : pectinex, ALC : alcalase.

^bPF means the phenol-formaldehyde prepolymers prepared with the mole ratio of formaldehyde and phenol.

^cNumber in parenthesis is a standard deviation of means of dry adhesive strength.

^dx/x means the number of specimens, which were tested and detached after exposed at wet conditions, respectively.

를 위해 pH를 4.5로, alcalase (이하 ALC)는 pH를 8.0으로 조절해야 하는 관계로 PEC와 ALC로 반응시킨 RSFH의 pH는 각각 4.96과 7.65로 측정되었다. 한편 RSFH의 점도를 보면, celluclast (이하 CEL)와 PEC를 단독으로 사용한 CEL- 및 PEC-RSFH의 점

도는 증류수를 이용하여 가수분해시킨 유채박 가수분해물(이하 DW-RSFH)보다 낮았으며, ALC-RSFH의 점도는 DW-RSFH보다 높았는데, 이와 같은 결과는 ALC가 유채박 내에 존재하는 단백질의 peptide 결합을 절단하나, 최적 소화 조건으로 맞추기 위하여

pH를 8.0으로 조절하면서 섬유소 간의 수소결합 절단과 함께 팽윤됨으로써 점도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 두 종류의 효소를 순차적으로 반응시켜 준비한 가수분해물(CEL-PEC, CEL-ALC, PEC-ALC), 그리고 세 효소를 이용하여 순차적으로 반응시킨 유채박 가수분해물(CEL-PEC-ALC)의 점도는 DW-RSFH와 비교하여 크게 감소하는 것으로 조사되었다.

유채박 접착제의 물성을 보면, resole 타입의 PF와 반응으로 pH는 6.29~8.81로 RSFH와 비교하여 상승하였으며, 50% 이상의 고형분 함량을 보유한 PF를 RSFH에 첨가함으로써 유채박 접착제의 고형분 함량 역시 증가하였다(Table 1). 유채박 접착제의 점도는 RSFH와 PF의 가교반응으로 전체적으로 상승하였는데, 예를 들면 ALC-RSFH와 PF로 조제한 접착제의 점도가 4,610 cps로 가장 높았고, CEL-RSFH/PF와 CEL-PEC-RSFH/PF의 점도가 각각 3,420 cps 그리고 3,690 cps로 다음으로 측정되었으며, 나머지는 2,980~3,280 cps로 ALC-RSFH/PF, CEL-RSFH/PF, CEL-PEC-RSFH/PF에 비해 낮은 점도를 가진 것으로 조사되었다. 이와 같이 효소 가수분해 방법에 따른 유채박 접착제의 점도의 차이는 PF와 RSFH의 가교결합 정도의 차이에 의해 발생하는 것으로 추측되며, 이 추론을 증명하기 위하여 각 유채박 접착제의 분자량을 측정하여 점도와 분자량과의 관계를 밝히는 연구를 향후 수행해야 할 것으로 생각된다. 한편 요소수지 및 페놀수지로 조제한 접착제는 유채박 접착제와 비교하여 높은 고형분 함량에도 불구하고 낮은 점도를 가진 것으로 측정되었다(Table 1).

3.2. 유채박 접착제의 접착능

Table 2는 유채박 접착제를 적용하여 제조한 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도 결과를 보여준다. 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 건조 및 준내수 상태 인장강도는 DW-RSFH/PF로 제조한 합판과 비교하여 크게 낮은 것으로 조사되었는데, 이는 유채박의 가수분해를 위하여 많은 양의 효소를 사용함으로써 유채박의 분자량이 크게 감소하고 결과적으로 경화과정에서 접착제가

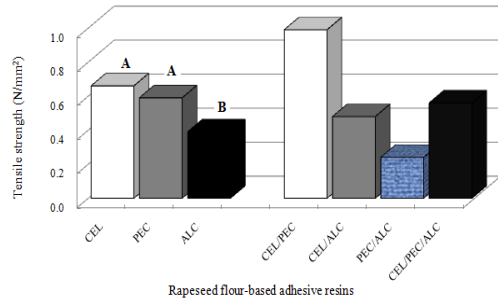


Fig. 1. Dry tensile shear strength of plywood panels fabricated with rapeseed flour-based adhesive resins. Different capital letters over columns indicate significant difference at $p = 0.05$ (least significant, difference test).

목재 조직 내로 과도하게 침투됨으로써 발생한 결과라 생각한다. 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제가 고형분 함량에서 DW-RSFH/PF와 차이가 거의 없으나 점도가 낮았다는 결과로부터 나온 것으로 보인다. 그러나 향후 연구에서는 이와 같이 유채박 접착제의 목재 내의 침투 정도와 접착능과의 관계를 확인하기 위하여 RSFH/PF로 제조된 합판의 접착층의 미세구조에 관한 현미경적 관찰이 필요할 것으로 생각된다.

3.2.1. 효소의 영향

유채박의 가수분해를 위하여 사용된 효소의 종류에 따른 유채박 접착제의 접착능 차이를 Fig. 1에 나타내었다. CEL-RSFH/PF로 제조한 합판의 건조 인장전단 강도는 PEC-RSFH/PF로 제조한 합판의 인장전단강도와 통계학적으로 차이가 없는 것으로 조사되었다($p = 0.22$). 그러나 ALC-RSFH/PF로 제조한 합판의 건조 인장전단강도는 CEL-RSFH/PF와 PEC-RSFH/PF로 제조한 합판의 인장전단강도보다 낮았다($p = 0.01$). 이와 같은 결과는 상기에 언급한 바와 같이 CEL-RSFH/PF, PEC-RSFH/PF 그리고 ALC-RSFH/PF의 분자량 차이에서 기인하는 것으로 생각한다(Table 1). 즉 ALC에 의한 유채박의 가수분해는 PF와 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기를 노

출시킴으로써 ALC-RSFH/PF의 분자량은 CEL-RSFH/PF, PEC-RSFH/PF과 비교하여 크고, 따라서 경화시에 목재조직으로 접착제의 침투가 CEL-RSFH/PF, PEC-RSFH/PF에 비해 적게 일어남으로써 발생하는 것으로 추정된다.

한편 두 종류 이상의 효소를 순차적으로 이용하여 가수분해 시킨 유채박 가수분해물을 접착제 제조에 사용했을 때 사용된 효소의 종류에 따라 접착성능에서의 시너지 효과를 확인할 수 있었다(Fig. 1). CEL과 PEC를 이용하여 순차적으로 가수분해시킨 유채박 (CEL-PEC-RSFH)으로 조제한 접착제로 제조한 합판의 건조 인장전단강도는 CEL-RSFH/PF 또는 PEC-RSFH/PF로 제조한 합판에 비해 높았다. 이와 같은 시너지 효과는 CEL과 PEC를 순차적으로 이용한 유채박의 가수분해를 통해 많은 관능기가 노출되고 그 관능기와 PF가 적절하게 가교반응을 함으로써 접착제의 분자량이 상승하고, 따라서 접착제가 목재 내로 과도하게 침투하지 않은 결과에서 초래한 것으로 생각되며, Table 1에서 보는 바와 같이 CEL-PEC-RSFH/PF의 점도 측정 결과에서 상기 추론을 확인할 수 있었다.

그러나 CEL-ALC-RSFH/PF 및 PEC-ALC-RSFH/PF와 같이 최종적으로 ALC를 이용하여 가수분해한 RSFH로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 건조 인장전단강도는 CEL 또는 PEC만을 단독으로 사용한 유채박 가수분해물로 조제한 접착제로 제조한 합판의 인장전단강도에 비해 크게 낮았는데, 이는 CEL 또는 PEC와 함께 ALC의 사용이 유채박의 급격한 분자량의 감소를 가져오고 결과적으로 경화과정에서 목재 조직으로 접착제가 과도하게 침투되어 발생한 결과로 생각한다. CEL-PEC-ALC-RSFH/PF로 제조한 합판의 건조 인장전단강도는 CEL-PEC-RSFH/PF보다 낮았으나, CEL-ALC-RSFH/PF 또는 PEC-ALC-RSFH/PF보다는 높았는데, 이 결과는 CEL-PEC-RSFH의 시너지 효과에서 언급한 바와 같이 CEL과 PEC를 이용한 유채박의 가수분해물이 PF와 용이하게 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기를 노출시키고 결과적으로 접착제의 분자량이 증가하여 접착제가 목재 내로 과도한 침투를 하지 못함으로써 발

생한 것으로 생각하며, Table 1에서 CEL-PEC-ALC-RSFH/PF의 점도 측정치에서 이와 같은 결론을 얻게 되었다. 상기 결과들을 토대로 유채박 접착제 제조에 있어 CEL과 PEC를 순차적으로 이용한 유채박 가수분해물을 사용하는 것이 접착성능 향상의 측면에서 최적의 유채박 가수분해 조건이라고 생각된다.

유채박 접착제로 제조한 합판을 준내수 조건에 노출시킨 후, 측정된 인장전단강도 결과를 Table 3에 나타내었다. 전체적으로 유채박 접착제는 낮은 내수성을 보였으며, 특히 2개 또는 3개의 효소를 이용하여 순차적으로 유채박을 가수분해시킨 반응물을 함유한 접착제의 경우 준내수 조건에서 많은 시편에서 박리되는 것을 확인할 수 있었는데, 이와 같은 결과는 접착제의 경화정도와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, CEL-PEC-RSFH, CEL-ALC-RSFH, PEC-ALC-RSFH, CEL-PEC-ALC-RSFH과 PF로 조제한 접착제의 경우, 가수분해를 통해 생성된 많은 저분자량의 가수분해물과 PF 간의 가교결합을 통한 완전 경화에는 많은 에너지가 필요할 것으로 생각되며, 본 연구에서 접착제의 경화를 위해 적용된 열압 조건이 접착제의 완전 경화를 위하여 충분치 않아 발생한 것이라고 보여진다. 이에 반해 CEL-RSFH/PF와 ALC-RSFH/PF로 제조한 합판 시편의 일부는 인장 전단강도의 측정이 가능하였는데, 이는 CEL-PEC-RSFH/PF, CEL-ALC-RSFH/PF, PEC-ALC-RSFH/PF, CEL-PEC-ALC-RSFH/PF보다 CEL-RSFH/PF와 ALC-RSFH/PF의 분자량이 크고 결과적으로 PF와 가교결합을 위한 노출된 관능기의 수가 상대적으로 감소됨으로써 경화를 위한 에너지양이 적게 필요하고 따라서 동일한 열압조건에서 경화정도가 향상된 결과에서 기인한 것으로 생각된다. 이 결과를 종합하면 유채박 접착제의 분자량과 경화정도는 서로 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되며, 향후 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 생각한다.

3.2.2. Phenol-formaldehyde prepolymer의 영향

유채박 접착제에서 가교제로 사용된 PF의 포름알데히드(F)와 페놀(P)의 몰비에 따른 합판의 건조 인장강도는 1.5-F/P PF, 1.8-F/P PF, 2.1-F/P PF에서

Table 3. Delamination rate^{a,b} of plywood bonded with rapeseed flour-based adhesive resins formulated with enzymatic-hydrolyzed rapeseed flour

	15-F/P ^c	18-F/P ^c	21-F/P ^c
DW ^d	10/0	10/0	10/0
CEL ^d	5/5	8/2	7/3
PEC ^d	0/10	1/9	2/8
ALC ^d	7/3	1/9	5/5
CEL/PEC ^c	2/8	10/0	3/7
CEL/ALC ^c	1/9	1/9	4/6
PEC/ALC ^c	3/7	0/10	0/10
CEL/PEC/ALC ^c	0/10	2/8	0/10
Urea-formaldehyde glue mixes		4/6	
Phenol-formaldehyde glue mixes		10/0	

^aWet bond quality of the plywood specimens was visually checked.

^bx/x means the number of specimens, which veneer was attached or detached.

^cIt means the mole ratio of formaldehyde (F) and phenol (P) in phenol-formaldehyde prepolymer.

^dDW: distilled water; CEL: celluclast, PEC : pectinex; ALC : alcalase.

^eThese mean the enzymes order used for the hydrolysis of rapeseed flour.

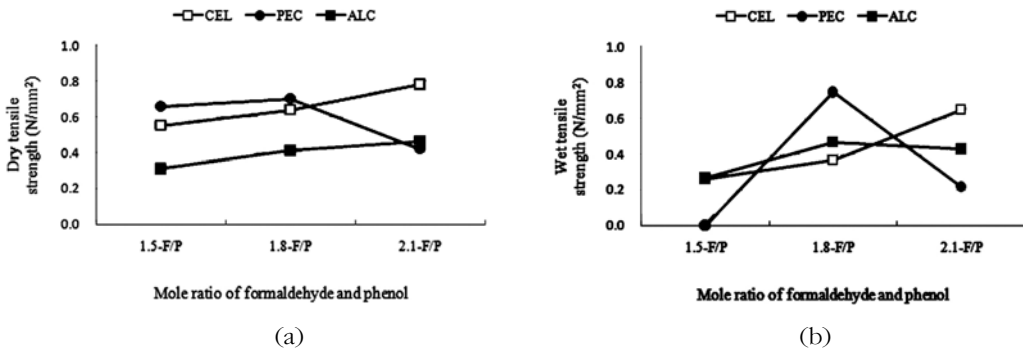


Fig. 2. Interaction effect of enzyme type and PF prepolymer type on the dry (a) and wet (b) shear strength of plywood panels fabricated with rapeseed flour-based adhesive resins.

각각 0.51, 0.56, 0.60 N/mm²로, 1.5-F/P와 1.8-F/P (p = 0.09) 그리고 1.8-F/P와 2.1-F/P (p = 0.16) 간의 건조 인장강도에는 차이가 없었으나, 1.5-F/P와 2.1-F/P 간에는 통계학적으로 차이가 있는 것으로 조사되었다(p = 0.01). F/P 몰비 값의 증가는 많은 포르말데히드가 접착제 내에 함유되어 있다는 것을 의미하며, 따라서 경화 과정에서 RSFH와 PF 간의 가교결합 정도가 증가되어 인장 전단강도가 상승한 것으로 생각한다. 한편 준내수 인장전단강도의 경우

PF에 의한 구체적인 경향을 보이지 않았으나, 전반적으로 1.8-F/P로 조제한 유채박 접착제를 적용시킨 합판에서 준내수 조건에 노출시킨 후도 박리되지 않은 시편이 가장 많았으며, 1.5-F/P 및 2.1-F/P로 조제한 접착제의 경우 1.8-F/P로 조제한 접착제보다 낮은 내수성을 보유한 것으로 조사되었다. 이와 같이 1.5-F/P와 2.1-F/P PF를 사용하여 조제한 유채박 접착제가 낮은 내수성을 보이는 이유는 각각 가교결합 및 경화 정도의 부족에 의한 것으로 생각된다.

Table 4. Formaldehyde emission of the plywood panels bonded with enzymatic-hydrolyzed rapeseed flour and PF prepolymer (unit : mg/ℓ)

	1.5-F/P ^a	1.8-F/P ^a	2.1-F/P ^a
DW ^b	0.29	0.40	0.93
CEL ^b	0.77	0.83	0.84
PEC ^b	0.86	0.87	0.93
ALC ^b	0.78	0.85	0.94
CEL/PEC ^c	0.74	0.81	0.87
CEL/ALC ^c	0.84	0.88	0.87
PEC/ALC ^c	0.91	0.87	0.99
CEL/PEC/ALC ^c	0.99	1.01	1.16
Urea-formaldehyde glue mixes		2.69	
Phenol-formaldehyde glue mixes		0.55	

^bIt means the mole ratio of formaldehyde (F) and phenol (P) in phenol-formaldehyde prepolymer.

^cDW: distilled water; CEL : celluclast, PEC : pectinex; ALC : alcalase.

^dThese mean the enzymes order used for they hydrolysis of rapeseed flour.

3.2.3. 유채박 가수분해를 위한 효소와 PF의 상호 영향

유채박 접착제로 제조한 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도에 대한 PF의 포름알데히드와 페놀의 몰비 그리고 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소의 상호 효과를 Fig. 2에 나타내었다. 건조 인장전단강도의 경우, CEL-RSFH와 ALC-RSFH는 F/P 몰비의 증가와 함께 증가한 반면, PEC-RSFH는 PF의 F/P 몰비를 1.5에서 1.8로 올렸을 때 건조 인장 전단강도가 증가하였으나 2.1-F/P에서는 건조 인장 전단강도가 감소하였다. 이와 같은 결과는 접착제의 분자량과 접착제의 목재 조직 내로의 침투와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각한다. 예를 들면 PEC-RSFH와 2.1-F/P PF로 조제한 접착제의 경우 분자량이 1.5-F/P 또는 1.8-F/P PF로 조제한 접착제보다 크기 때문에 열압 과정 중에 적절한 침투가 일어나지 않아 인장 전단강도가 낮은 것으로 추측되며, 반대로 CEL- 또는 ALC-RSFH는 F/P 몰비의 향상과 함께 분자량이 적절하게 증가하여 접착제의 과도한 침투를 억제시킴으로써 인장전단강도가 상승한 것으로 판단된다.

준내수 인장 전단강도의 경우, PF의 F/P 몰비가 1.5에서 1.8로 증가함에 따라 효소 가수분해물의 종류와 상관없이 모두 증가하였다. 그러나 2.1-F/P PF

를 사용한 경우 CEL-RSFH를 제외하고 PEC-RSFH와 ALC-RSFH로 조제한 접착제로 제조한 합판의 준내수 인장 전단강도는 감소하였으며, 특히 PEC-RSFH/2.1-F/P PF로 제조한 합판의 준내수 인장 전단강도는 크게 감소하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 PEC-RSFH는 저분자량의 가수분해물로 PF와 가교결합을 할 수 있는 많은 관능기가 노출되어 있으며, 따라서 RSFH와 PF의 가교결합을 위해 많은 에너지가 필요할 것으로 예상되나 본 연구에서의 열압 조건이 충분치 않은 에너지를 공급함으로써 경화 부족에 의해 나타난 결과라 판단된다. 이 결과를 토대로 본 연구에서 유채박 접착제의 경화를 위하여 사용되었던 열압온도와 시간에 대한 추가연구가 필요할 것으로 생각된다.

한편, 대조구인 요소 및 페놀수지 접착제로 제조된 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도 결과는 Table 2와 같다. 전반적으로 유채박의 효소 가수분해물로 조제한 접착제의 접착성능은 요소 및 페놀수지 접착제와 비교하여 낮았으며, 일부 유채박 접착제로 제조된 합판의 인장강도는 KS F 3101의 품질 기준인 0.6 N/mm²에 미치지 못하였다. 그러나 CEL-PEC-RSFH로 제조한 합판의 인장 전단강도는 요소수지 접착제로 제조한 합판의 인장 전단강도와 차이

가 없거나 상회하였으며, 심지어 CEL-PEC-RSFH/1.8- 또는 2.1-F/P PF를 적용시킨 합판의 준내수 인장 전단강도 값은 페놀수지 접착제를 적용시킨 합판의 준내수 인장 전단강도 측정치에 접근하였다. 이 결과는 CEL-PEC-RSFH와 1.8- 또는 2.1-F/P PF로 조제한 유채박 접착제가 합판용 접착제로써 사용될 수 있다는 가능성을 보여 주었다.

3.3. 포름알데히드 방산

유채박 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 먼저 유채박의 가수분해를 위하여 사용된 효소에 따른 포름알데히드 방산량의 영향을 보면, CEL-RSFH로 조제한 접착제를 적용시킨 합판의 포름알데히드 방산량이 0.81 mg/l로 PEC- 및 ALC-RSFH의 0.89 및 0.86 mg/l과 비교하여 낮았으며($p = 0.01$), PEC-RSFH와 ALC-RSFH 간의 포름알데히드 방산량에는 차이가 없는 것으로 조사되었다($p = 0.24$). 한편 CEL-PEC-, CEL-ALC-, PEC-ALC- 및 CEL-PEC-ALC-RSFH 접착제를 적용한 합판 시편에서 각각 0.81, 0.86, 0.92 및 1.05 mg/l의 포름알데히드가 방산되는 것으로 조사되었는데, 상기 결과를 종합하면 CEL 또는 CEL-PEC로 반응시킨 유채박 가수분해물의 경우 PF prepolymers와 가교결합이 가능한 많은 관능기가 노출됨으로써 접착제 내에 존재하는 포름알데히드와의 가교결합이 증대된 데에 기인하는 것으로 보인다.

다음으로 유채박 접착제로 제조한 합판에서 포름알데히드 방산량에 대한 PF prepolymers의 F/P 몰비의 영향을 조사한 결과를 보면, 1.5-, 1.8-, 2.1-F/P PF prepolymers를 이용하여 조제한 접착제를 적용시켜 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 각각 0.84, 0.88, 0.94 mg/l로 F/P의 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량이 증가하였다. 그러나 1.5-F/P와 1.8-F/P 간의 포름알데히드 방산량에는 차이가 없었으며($p = 0.12$), 1.8- 과 2.4-F/P PF prepolymers를 함유한 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량 간에 차이가 있는 것으로 조사되었다(p

= 0.02). 이와 같은 결과는 PF prepolymer의 F/P 몰비가 높을수록 경화 과정에서 유채박 가수분해물과 가교결합하지 못한 유리 포름알데히드의 양이 많아지고, 결과적으로 포름알데히드 방산량이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 유채박 효소가 분해물을 이용한 접착제 제조시 적절한 F/P 몰비의 PF prepolymer를 이용, 열압시간의 연장 또는 목재 표면에 열화가 일어나지 않는 범위에서 열압온도를 조절하는 방안 등이 포름알데히드 방산량 감소에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

한편 본 연구에서의 유채박 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 전반적으로 1.0 mg/l를 초과하지 않았으며, 대조구인 요소수지 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량(2.69 mg/l)과 비교하여 상당히 낮았으며 페놀수지 접착제로 제조한 합판의 포름알데히드 방산량(0.55 mg/l)과의 비교에서도 크게 차이가 나지 않는 것으로 나타났다. 따라서 유채박 효소 가수분해물로 조제한 접착제가 현재 합판제조에 사용되고 있는 요소수지 접착제를 대체할 수 있을 것으로 판단되나, KS 규격에 규정된 E0 급의 포름알데히드 평균 방산량(0.5 mg/l)에 접근하기 위하여 1.5-F/P보다 낮은 몰비의 PF prepolymers로 접착제를 조제하거나, 높은 F/P 몰비의 PF를 유채박 접착제 제조에 사용할 경우 유리 포름알데히드를 최소화하기 위한 최적 유채박 개량 방안, 그리고 접착층 내에 존재하는 유리 포름알데히드의 최소화를 위한 접착제 경화와 열압조건과의 상관 관계에 대한 추가 실험이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

유채박 효소 가수분해물과 phenol-formaldehyde prepolymers로 조제한 유채박 접착제의 특성 및 합판 제조에 적용한 결과는 다음과 같다.

1) 유채박 접착제는 효소의 종류와 PF의 F/P 몰비에 따라 6.26~8.81의 pH와 2,980~4,610 cps 점도를 보였으며, 고형분 함량은 33% 내외인 것으로 조사되었다.

2) 건조 인장 전단강도는 CEL-RSFH와 PEC-

RSFH로 조제한 접착제에서 높게 나타났으며, CEL-PEC를 순차적으로 사용한 가수분해물로 조제한 접착제에서 CEL-RSFH 또는 PEC-RSFH로 조제한 접착제보다 우수한 접착능을 보여 두 효소의 사용이 인장 전단강도 향상에 시너지효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

3) 준내수 조건에서 합판의 인장 전단강도는 전체적으로 매우 낮거나 시편에서 접착층간에 박리가 일어나 유채박 효소 가수분해물을 이용한 유채박 접착제의 내수성 향상에 대한 추가적인 연구가 필요하며, 그 해결 방안으로 유채박의 가수분해를 위해 사용되었던 효소의 농도를 줄이는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4) 가교제로 사용된 PF에서 F/P 몰비의 증가와 함께 인장 전단강도는 증가하였으며, 특히 통계학적으로 1.5-F/P PF와 2.1-F/P PF 간에 차이가 있는 것으로 조사되었다.

5) PF의 F/P 몰비와 유채박의 가수분해를 위해 사용된 효소에 따른 인장 전단강도의 상호 영향 결과를 보면 효소의 종류와 상관없이 F/P의 몰비가 1.5에서 1.8로 증가함에 따라 인장전단강도는 증가하였으나, PEC-RSFH/2.1-F/P PF로 제조한 합판의 건조 및 준내수 인장 전단강도는 크게 감소하였다.

6) CEL- 및 CEL-PEC-RSFH/PF를 적용시킨 합판의 포름알데히드 방산량이 가장 낮았으며, PF pre-polymer의 F/P 몰비가 증가함에 따라 포름알데히드 방산량도 증가하였고 유채박 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량은 전반적으로 1.0 mg/l를 초과하지 않았으며, 대조구인 요소수지 접착제로 제조된 합판의 포름알데히드 방산량(2.69 mg/l)과 비교하여 상당히 낮게 나타났다.

사 사

본 연구는 농림수산식품부의 농림수산식품기술기획평가원의 지원에 의해 수행하였다. 한편 접착제의 조제, 합판의 제조, 물성실험, 시편 준비, 포름알데히드 방산량 측정 등에 긴 시간 수고한 충북대학교 목재종이과학과의 이아람 학생과 대구대학교 산림자

원학과의 박대학, 손중선, 황재현, 손명기, 정기원 학생에게 감사로 드립니다.

참 고 문 헌

1. Kuo, M. L., Z. Liu, and J. L. Jane. 1994. Corn starch as copolymer in plywood phenolic adhesives. in Proc. Corn Utilization Conference V., St. Louis, MO.
2. Yang, I., M. L. Kuo, and D. J. Myers. 2005. Physical properties of hybrid poplar flakeboard bonded with alkaline phenolic soy adhesives. *J. of the Wood Science and Technology* 33 (5): 66~75.
3. Yang, I., M. L. Kuo, and D. J. Myers. 2006. Bond quality of soy-based phenolic adhesives in southern pine plywood. *JAOCS* 83(3): 231~237.
4. Yang, I., M. L. Kuo, D. J. Myers, and A. B. Pu. 2006. Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. *J. of Wood Science* 52(6): 503~508.
5. 오세창, 안세희, 최인규, 정한섭, 윤영호, 양인. 2008. 두 부비지를 이용한 합판용 접착제의 개발 및 적용. *목재공학회지* 36(3): 30~38.
6. 양인, 안세희, 최인규, 최원실, 김삼성, 오세창. 2009. 두 부비지 가수분해물과 페놀수지로 조제한 마루판 화장용 접착제의 접착성능. *목재공학회지* 37(4): 388~396.
7. Yang, I., S. H. Ahn, I. G. Choi, H. Y. Kim, and S. C. Oh. 2009. Adhesives formulated with chemically modified okara and phenol-resorcinol-formaldehyde for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard. *J. of Industrial and Engineering Chemistry* 15(3): 398~402.
8. 양인, 정재훈, 전명진, 한규성, 안세희, 최인규, 김용현, 오세창. 2010. 바이오디젤 생산 부산물인 유채박을 이용한 친환경 접착제의 개발. *한국폐기물자원순환학회지* 27(3): 234~242.
9. 양인, 정재훈, 한규성, 최인규, 사공문, 안세희, 오세창. 2010. 유채박 가수분해물을 이용한 합판용 친환경접착제의 개발. *목재공학회지* 38(4): 392~401.
10. Kim, S. Y., S. W. Park, and K. C. Rhee. 1990. Functional properties of proteolytic enzyme modified soy protein isolate. *J. Agric. Food Chem.* 38(3): 651~656.
11. Deeslie, W. D. and M. Cheryan. 1988. Functional properties of soy protein hydrolysates from a

- continuous ultrafiltration reactor. *J. Agric. Food. Chem.* 36(1): 26~31.
12. Wu, W. U., N. S. Hettiarachchy, and M. Qi. 1998. Hydrophobicity, solubility, and emulsifying properties of soy protein peptides prepared by papain modification and ultrafiltration. *JAOCS* 75: 845~850.
 13. Hettiarachchy N. S., U. Kalapathy, and D. J. Myers. 1994. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties. *JAOCS* 72: 1461~1464.
 14. Kalapathy, U., N. S. Hettiarachchy, D. J. Myers, and M. A. Hanna. 1995. Modification of soy proteins and their adhesive properties on wood. *JAOCS* 72: 507~510.
 15. 한국산업규격. 2006. 보통합판 KS F 3101. 지식경제부 기술표준원.
 16. 한국산업규격. 2005. 포름알데히드 방산량 측정방법. KS M 1998-4. 지식경제부 기술표준원.