

## 高质量分数甲醛增强冷固型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂性能

席雪冬, 雷 洪, 杜官本, 吴志刚, 曹 明, 廖晶晶

(西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室, 云南 昆明 650224)

**摘要:** 为探究高质量分数甲醛对共缩聚合成三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)性能的影响, 以高质量分数甲醛(50%)为原料合成树脂(MUF-H), 在自制混合固化剂作用下, 通过常温(20℃左右)冷压制备胶合木, 对比了高质量分数甲醛与普通甲醛合成树脂的物理力学性能, 并借助动态热机械性能(DMA), 红外光谱(FT-IR)和核磁共振(<sup>13</sup>C-NMR)等分析手段诠释两者间的差异。结果表明: 相对于以普通甲醛制备的MUF树脂, 以高质量分数甲醛替制备MUF-H树脂能有效提高树脂的固体含量和黏度, 缩短固化时间, 胶合木干状剪强度增幅为60%, 耐水性能和剥离率测试皆能满足相关国家标准; 动态热机械性能测试结果表明: 高质量分数甲醛制备MUF-H树脂能大幅度增强树脂的弹性模量; 核磁共振分析表明: 以高质量分数甲醛合成的MUF-H树脂具有较高含量的三聚氰胺与尿素共缩聚产物亚甲基醚键, 说明体系有较高的缩聚程度和交联度。图5表5参15

**关键词:** 林业工程; 高质量分数甲醛; 共缩聚合成三聚氰胺-尿素-甲醛; 常温固化; 物理力学性能

**中图分类号:** TQ433.4      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2095-0756(2016)02-0300-06

## Cold-setting MUF resin adhesive prepared with concentrated formaldehyde

XI Xuedong, LEI Hong, DU Guanben, WU Zhigang, CAO Ming, LIAO Jingjing

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood Adhesives and Glued Products, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China)

**Abstract:** To research the influence of high formaldehyde concentrations on synthetic copolycondensation of melamine urea-formaldehyde (MUF) resin performance, resins from a high formaldehyde concentration (MUF-H) of 50% and standard concentration (MUF) of 37% were compared. Then glulam was prepared at room temperature (20 °C) to test its physical and mechanical properties. Also, structural characteristics and thermal mechanical properties of resins were studied using <sup>13</sup>C-NMR (nuclear magnetic resonance), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Results showed that the high formaldehyde concentrations enhanced solid content and viscosity of the MUF-H adhesive, shortened curing time, and improved shear strength for 60%. The DMA test results revealed that the MUF-H resin also greatly enhanced the adhesive elastic modulus. Additionally, the <sup>13</sup>C-NMR analysis indicated that the methylene and ether bonds of MUF-H resin were higher than MUF. Thus, the MUF-H system had a higher reaction rate and crosslinking degree which improved the mechanical properties of the resin. [Ch, 5 fig. 5 tab. 15 ref.]

**Key words:** forest engineering; high concentration of formaldehyde; MUF; room temperature curing; physical and mechanical properties

长期以来, 脲醛(UF)树脂以其良好的胶接性能和低廉的价格等优势, 占据着中国木材工业尤其是人造板工业用胶中的主导地位。但其耐水性差、甲醛释放高, 极大地限制了UF树脂的应用。近年来,

收稿日期: 2015-03-22; 修回日期: 2015-05-11

基金项目: 国家林业局引进国际先进农业科学技术计划(“948”计划)项目(2013-4-13); 国家林业公益性行业科研专项(201304505); 云南省中青年学术带头人后备人才(2011HB024)

作者简介: 席雪冬, 从事木材胶黏剂和木质复合材料研究。E-mail: xuedongjx@163.com。通信作者: 雷洪, 副教授, 博士, 从事木材胶黏剂和木质复合材料研究。E-mail: lfxgirl@163.com

相关专家学者为改善 UF 树脂综合性能、降低甲醛释放开展了大量研究工作，并取得喜人的成果<sup>[1-5]</sup>。其中以三聚氰胺共聚改性合成三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)共缩聚树脂的改性方法最为常用<sup>[6-7]</sup>。三聚氰胺能够与脲醛树脂中的亲水性基团发生反应，提高树脂的耐水性能；三聚氰胺呈碱性可以中和胶层中的酸，提高树脂的耐水解老化性能；三聚氰胺具有稳定的环状结构，提高树脂的水解活化能，在一定程度上防止和降低树脂的水解速度和热降解<sup>[8-9]</sup>。高质量分数甲醛是指质量分数在 42% 以上的甲醛。在物质摩尔比相同的情况下，与传统的脱水 UF 相比，高质量分数甲醛制备脲醛预缩液(UFC)合成的 UF 具有固化反应活性高，固化时间短，游离甲醛含量低，板材综合性能好等优点<sup>[10]</sup>。本研究分别以高质量分数甲醛(50%)和普通甲醛(37%)制备 MUF 树脂，旨在探究高质量分数甲醛对合成树脂的性能影响，并试从结构、机制上进行分析。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

尿素，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；三聚氰胺，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；甲醛，分析纯，质量分数 37%，天津市致远化学试剂有限公司；高质量分数甲醛，甲醛质量分数 50%，云南省新飞林人造板有限公司；甲酸，分析纯，天津市化学试剂工厂；氢氧化钠(NaOH)，分析纯，天津市化学试剂工厂；橡胶木，西双版纳沧江木业有限公司，含水率在 15% 以下，密度大于  $0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

### 1.2 胶黏剂合成

研究中合成了 2 种 MUF 树脂，在同样的摩尔比及合成工艺条件下，一种以普通甲醛(37%)为原料合成，记为 MUF，另一种以高质量分数甲醛为原料合成树脂，记为 MUF-H。MUF 合成工艺：在带有搅拌器的三口烧瓶中加入适量甲醛 F(37%)，调 pH 9.2，升温至  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ，加第 1 次尿素( $U_1$ )，第 1 次三聚氰胺( $M_1$ )；升温至  $92 \text{ }^\circ\text{C}$ ，调节 pH 值至 5.2~5.3，反应至一定程度，调节 pH 值至 8.7~8.9，加第 2 次三聚氰胺( $M_2$ )，保温反应至水混合性 100%，立即调 pH 值至 9.0，降温至  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时，添加第 2 次尿素( $U_2$ )，保温 10 min 后在 pH 8.0~8.5 条件下放料保存。

MUF-H 合成工艺：按甲醛质量分数计算，以高质量分数甲醛替代普通甲醛，其余合成工艺与 MUF 相同。

### 1.3 性能与表征

1.3.1 树脂的基本性能 参照 GB/T 14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》，测试树脂的基本性能，如固含量、黏度、固化时间、储存期等。

1.3.2 物理力学性能测试 按 GB/T 26899-2011《结构用集成材》，测试胶合木耐水剥离率，测试方法见 1.3.2.2；采用万能力学试验机进行胶层剪切强度测定(压缩速率  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )。

1.3.2.1 剪切试件制作 参照国家标准，选取橡胶木边材按图 1 准备试样材料。胶合木采用常温加压方式制备，将  $30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  规格的试片涂胶后于室温陈放 10 min，之后放入压机加压固化。试样制备的具体工艺参数如下：涂胶量  $260 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  (双面)，手工涂胶。胶合面积： $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。固化剂及添加量：自制混合固化剂，添加量为胶黏剂固体含量的 3%。压力为 1.5 MPa。加压时间为 1 h。养生时间为 72 h。

1.3.2.2 剥离率试件制作 采用常温加压方式制备，将  $400 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  规格的板材双面涂胶后闭合于室温陈放 10 min，之后放入压机加压固化，施胶量、压力及加压时间等参数同 1.3.2.1。参照 GB/T 26899-2011《结构用集成材》，分别进行冷水、沸水剥离实验，试件尺寸及制作参照标准进行。

1.3.3 核磁共振( $^{13}\text{C}$ -NMR)分析 仪器型号：Bruker Avance 高分辨超导超频核磁共振仪。样品处理：用氘代二甲亚砜(DMSO-d<sub>6</sub>)作为溶剂，取样品 100  $\mu\text{m}$ ，溶剂 300  $\mu\text{m}$  注入核磁管中溶解摇匀。测定参数：脉冲序列 zgig，内标为 DMSO-d<sub>6</sub>，累加次数 500~800 次，测量谱宽 39 062.5 Hz。定量分析参见文献[11]。

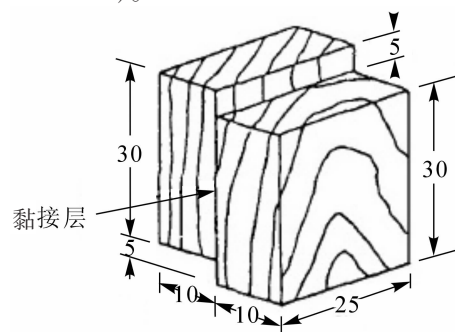


图 1 试件胶合示意图

Figure 1 Bonding test picture of samples

1.3.4 红外光谱(FT-IR)分析 仪器:美国瓦里安傅立叶变换红外光谱仪 Varian 1000;测试条件:溴化钾压片法,扫描范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;扫描次数:32次。

1.3.5 动态热机械性能(DMA)分析 测试仪器:NETZSCH DMA-242;分析软件:NETZSCH Proteus;测试条件:试验采用三点弯曲模式,升温速率为 5  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围为 40~280  $^{\circ}\text{C}$ ,频率为 20 Hz,动态力为 1.5 N;试件规格:50 mm  $\times$  10 mm  $\times$  3 mm,杨木片,涂胶量为 0.125 g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高质量分数甲醛对 MUF 树脂基本性能影响

表 1 是高质量分数甲醛制备 MUF 树脂与普通甲醛制备树脂的基本性能对比。①高质量分数甲醛较普通甲醛制备的 MUF 树脂,其黏度和固含量显著提高,且在可操作范围内,更适于胶合木的生产操作;②高质量分数甲醛较普通甲醛制备的 MUF 树脂,其固化时间缩短,有利于缩短胶合木固化时间,提高生产效率;③高质量分数甲醛较普通甲醛制备的 MUF 树脂,其游离甲醛质量分数有所降低,降幅为 30%。

表 1 高质量分数甲醛对树脂基本性能影响

Table 1 Influence of high concentration formaldehyde to the basic performances of resins

胶种	黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	固化时间/s	固含量/%	游离甲醛/( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	存储期/d
MUF	50	89	54.1	2.9	>60
MUF-H	465	63	68.0	2.0	>60

### 2.2 高质量分数甲醛对 MUF 树脂物理力学性能影响

表 2 是高质量分数甲醛对胶合木剪切强度影响。从实验结果可以看出:①以高质量分数甲醛为原料替代普通甲醛合成树脂能有效提高胶合木干状剪切强度,增幅为 60%,而对于胶合木的冷水湿强度及其沸水湿强度没有很明显的改善;②就高质量分数甲醛制备 MUF-H 树脂而言,相对于干强度其湿强度有大幅度的下降,说明 MUF-H 树脂具有水不稳定性,更易发生水解而致使胶合强度降低,但值的强调的是,即便如此,其湿强度仍能满足国家结构集成材标准要求。

表 2 高质量分数甲醛对胶合木剪切强度影响

Table 2 Influence of high concentration formaldehyde to glulam shear strength

胶种	干强度/MPa	木破率/%	24 h 冷水湿强度/MPa	木破率/%	2 h 沸水强度/MPa	木破率/%
MUF	5.12(1.29)	20	6.08(0.58)	100	5.93(0.34)	100
MUF-H	8.18(1.00)	70	5.90(0.35)	40	6.20(0.47)	90

说明:表中括号内数字为实验数据标准差。

表 3 是对胶合木的冷水、沸水剥离试验。结果表明:合成 MUF 树脂具有良好的耐水性能,所制胶合木冷水剥离率和沸水剥离率都为 0。结合表 2 中数据分析可知,尽管高质量分数甲醛合成的 MUF-H 树脂在水环境中易水解而使胶合强度下降,但仍能确保胶合木的胶层不发生剥离;而对比胶合木干状剪切强度和剥离剩余强度可看到:部分经冷水或沸水处理后试样的剩余剪切强度甚至高于干状剪切强度,说明本研究中所制胶黏剂尽管效果良好,但仍未完全固化,其性能还存在改进提升空间。

表 3 高质量分数甲醛对胶合木剥离率的影响

Table 3 Influence of high concentration formaldehyde to delamination rate

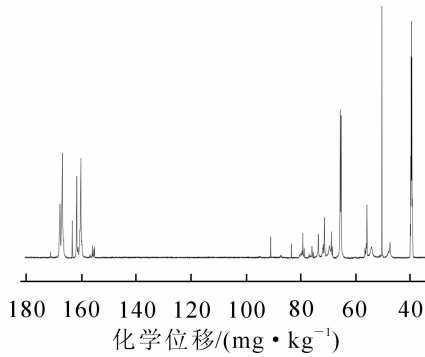
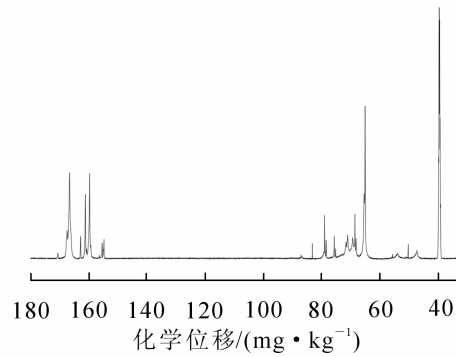
胶种	24 h 冷水剥离/%	剩余强度/MPa	4 h 沸水剥离/%	剩余强度/MPa
MUF	0	5.02(0.30)	0	7.86(0.98)
MUF-H	0	8.63(0.75)	0	8.22(1.20)

说明:表中括号内数字为实验数据标准差。

### 2.3 核磁共振( $^{13}\text{C}$ -NMR)分析

根据不同化学位移处的积分面积,核磁共振碳谱可对样品分析,推算不同基团在样品中所占比例。图 2 和图 3 分别为以普通甲醛制备 MUF 的定量  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图和高质量分数甲醛制备 MUF-H 的  $^{13}\text{C}$ -NMR

谱图。以乙二醇( $83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )为基准峰, 对所有吸收峰进行积分, 并计算各类化学键积分值占总亚甲基积分值的百分含量, 参照相关文献<sup>[12,14-15]</sup>, 得归属峰和计量分析结果见表 4。

图 2 MUF 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图Figure 2  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of sample MUF图 3 MUF-H 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图Figure 3  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of sample MUF-H

羟甲基为加成反应产物, 是树脂分子链增长、交联反应的基础。而亚甲基桥键和醚键的相对含量体现的是树脂的缩聚程度, 比例越高, 树脂缩聚程度越深, 树脂的强度越高。由表 4 可知: 以高质量分数甲醛合成的 MUF-H 树脂中羟甲基质量分数为 58.44%, 亚甲基桥键 8.73%, 亚甲基醚键 32.01%, 其中三聚氰胺与尿素共缩聚产生的醚键 9.97%, 缩聚程度达到 40.74%。以普通甲醛合成的 MUF 中羟甲基含量为 55.90%, 亚甲基桥键 17.21%, 亚甲基醚键 24.72%, 其中共缩聚产生的醚键 13.61%, 缩聚程度达到 41.93%。比较两者发现, MUF-H 的醚键含量是桥键的近 4 倍, 而 MUF 的桥醚键含量比较接近, 说明甲醛质量分数高有利于醚键缩聚, 这是因为起始甲醛质量分数高有利于多羟甲基化平衡反应, 有利于缩聚成醚键。MUF-H 的共缩聚产物含量较 MUF 低, 说明甲醛质量分数太高不利于共缩聚的发生, 可能原因是甲醛质量分数高使得三聚氰胺与尿素充分羟甲基化, 而共缩聚需要的活化能要比自缩聚高, 导致选择性的产生自缩聚产物。同时 MUF-H 的羟甲基含量较 MUF 高, 这有利于后期固化交联。

## 2.4 红外光谱(FT-IR)分析

2 种三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的红外分析图谱见图 4。参照文献<sup>[13-15]</sup>对各吸收峰相应官能团归属

表 4 MUF 树脂  $^{13}\text{C}$ -NMR 定量分析结果Table 4  $^{13}\text{C}$ -NMR quantitative analysis results of MUF resins

树脂结构	化学位移/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	积分面积		
		MUF-H	MUF	
三嗪环	$\begin{array}{c}   \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2-)_- \\   \\ \text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_2- \end{array}$	167.0~167.6		
		166.4~166.6		
		165.4~166.5		
尿素	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	161.0~162.0		
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2-)$	159.2~159.8		
	$(\text{CH}_2-)\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2-)$	158.0~158.6		
乙二醇(聚甲醛)	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_3$	89.0~90.0		
	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	86.2~86.3	0.82	2.17
	$\text{HOCH}_2\text{OH}$	82.4~82.5		
共缩聚	$\text{M}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{U}$	77.0~78.0	9.97	13.61
	$\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{U}$	74.0~75.0		
甲基醚	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$	72.0~73.0		5.73
二亚甲基醚	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2(\text{NH}-/\text{-OH})$	67.0~70.0	22.04	11.11
羟甲基	$\text{M}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} / \text{U}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$	63.0~65.0	58.44	55.90
亚甲基	$-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{CH}_2-\text{NH}-$	54.0~56.0	3.93	9.24
	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	46.0~48.0	4.80	7.97
甲醇	$\text{CH}_3\text{OH} / -\text{CH}_2\text{OCH}_3$	49.0~50.0		

表5。2种合成树脂工艺、原料配比均相同，而原材料中普通甲醛与高质量分数甲醛的差异，实质在于甲醛质量分数的差别，故MUF-H与MUF在红外图谱上形状相似，仅是一些峰的强弱差异，说明2种合成树脂在官能团上相同，仅是量上存在差异。

表5 MUF树脂的红外谱峰归属

Table 5 FT-IR spectrum peaks belonging

$\sigma/\text{cm}^{-1}$	归属	$\sigma/\text{cm}^{-1}$	归属
3 300~3 500	N—H 及 O—H 伸缩振动	1 396	CH <sub>3</sub> 面内弯曲振动
2 979	CH <sub>2</sub> 伸缩振动	1 324	C—N 伸缩振动
2 364	C—N 三键伸缩振动	1 186	C—O 伸缩振动
1 675	羰基(C=O)伸缩振动	1 010	C—O—C 伸缩振动
1 577	N—H 弯曲振动		

## 2.5 动态热机械性能(DMA)分析

图5是2种合成树脂的动态热机械性能分析。曲线MUF表示以普通甲醛为原料制备树脂的DMA图，曲线MUF-H表示以高质量分数甲醛为原料制备树脂的DMA图。由图5分析可得知：①很显然，以高质量分数甲醛制备的MUF-H树脂的弹性模量较之普通甲醛制备树脂MUF有大幅度提高，反映在宏观上为MUF-H的力学性能较之MUF有很大幅度的增加，这与前面力学性能测试相吻合；②尽管2条曲线的初始固化温度没有太大差异，但通过两者从固化起始温度到达最大模量曲线斜率可以作为判别固化速率的依据，图谱中可以明显看出，固化反应速率为 $V_{\text{MUF-H}} > V_{\text{MUF}}$ ，与固化时间测试结果相吻合；③曲线MUF-H与MUF都随温度变化显现先增大再减小，再保持一段稳定之后开始丧失机械性能的规律，但值得注意的是，虽然MUF-H树脂的弹性模量峰值很大，但是随着温度的提高，弹性模量先急剧减小，降幅为40%，而MUF降幅不到10%。由此说明，高质量分数甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂虽热稳定性差，但依然具有较高力学性能，这与耐沸水性能测试结果相吻合。④MUF-H树脂的模量达到峰值后会急剧降低，与<sup>13</sup>C-NMR分析中醚键量多结果相一致，因醚键不稳定会分解重排。

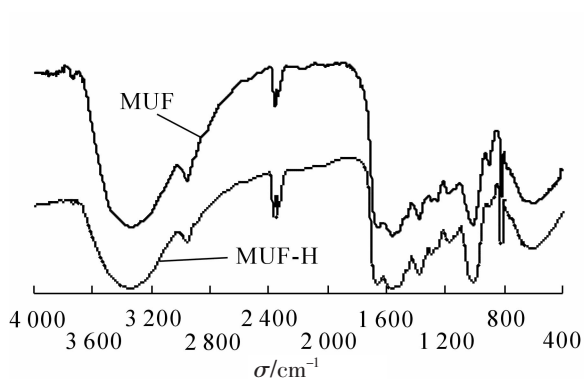


图4 2种MUF树脂的红外谱图

Figure 4 FT-IR spectra of two kinds MUF resins

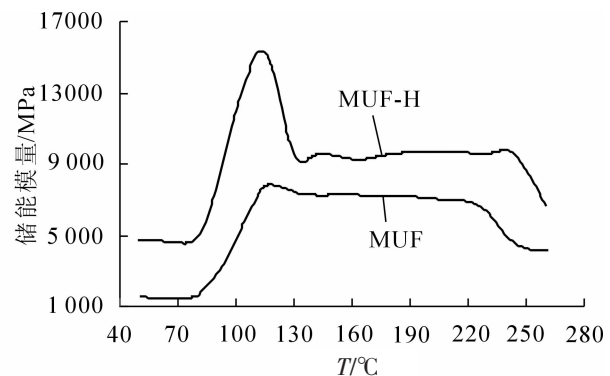


图5 合成树脂动态热机械性能曲线

Figure 5 DMA spectra of synthesis resins

## 3 结论

①采用高质量分数(50%)甲醛替代普通甲醛合成三聚氰胺-尿素-甲醛树脂能有效提高胶黏剂的固体含量、黏度，缩短固化时间，通过制备胶合木测试其胶合强度为8.18 MPa，相比普通甲醛增幅60%，耐水性能、剥离率测试皆能满足相关国家标准。②借助<sup>13</sup>C-NMR分析，可知高质量分数甲醛合成的MUF-H树脂的三聚氰胺与尿素共缩聚产物亚甲基醚键较MUF高，说明MUF-H体系的反应程度和交联度较高，从而解释了力学性能增加的原因。③通过DMA测试实验，得知高质量分数甲醛制备MUF-H树脂能大幅度增强胶的弹性模量，改善胶合产品的热力学性能；由随温度升高模量达到峰值的斜率可推测MUF-H树脂固化速率较MUF快；而当模量达到峰值后会有大幅度急剧降低，但仍较普通甲醛制备MUF树脂较好，与<sup>13</sup>C-NMR分析中MUF-H醚键量高的结果相吻合。

## 4 参考文献

- [1] 严顺英, 顾丽莉. 脲醛树脂的研究现状与研究前景[J]. 华工科技, 2005, **13**(4): 50 – 54.  
YAN Shunying, GU Lili. Present situation and research prospect of the urea-formaldehyde resin [J]. *Sci Technol Chem Ind*, 2005, **13**(4): 50 – 54.
- [2] 薛东. 低游离甲醛脲醛树脂的研制[J]. 化学与粘合, 2003(6): 317 – 318  
XUE Dong. Preparation of UF resin with low formaldehyde content [J]. *Chem Adhes*, 2003(6): 317 – 318
- [3] 俞丽珍, 孙才, 周健, 等. 脲醛树脂木材胶黏剂的改性研究[J]. 新型建筑材料, 2013, **40**(1): 30 – 33.  
YU Lizhen, SUN Cai, ZHOU Jian, *et al.* Study on modification of urea-formaldehyde resin adhesives for wood [J]. *New Build Mat*, 2013, **40**(1): 30 – 33.
- [4] 沈新安, 郑苏. 环保型脲醛树脂胶黏膜剂的合成[J]. 中国胶黏剂, 2011, **20**(4): 10 – 13.  
SHEN Xin'an, ZHENG Su. Synthesis of environment-friendly urea-formaldehyde resin adhesive [J]. *China Adhes*, 2011, **20**(4): 10 – 13.
- [5] 范捷. 脲醛树脂胶黏剂低毒性改性剂研究[J]. 绿色科技, 2013(6): 150 – 151.  
FAN Jie. Study on low toxic urea-formaldehyde resin adhesives modifier [J]. *J Green Sci Technol*, 2013(6): 150 – 151.
- [6] 赵临五, 王春鹏. 脲醛树脂胶黏剂-制备、配方、分析与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 朱海龙, 吴玉章, 孙伟圣. 三聚氰胺脲醛树脂胶黏剂的合成[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2013, **37**(1): 173 – 176.  
ZHU Hailong, WU Yuzhang, SUN Weisheng. Synthesis of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive [J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci Ed*, 2013, **37**(1): 173 – 176.
- [8] 闫文涛, 张永娟, 张雄, 等. 三聚氰胺脲醛树脂胶黏剂的改性[J]. 精细石油化工进展, 2008, **9**(6): 29 – 32.  
YAN Wentao, ZHANG Yongjuan, ZHANG Xiong, *et al.* Modification of melamine urea formaldehyde resin adhesive [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2008, **9**(6): 29 – 32.
- [9] 管仕龙, 李代华, 刘攀攀, 等. 尿素-三聚氰胺-甲醛复合树脂胶黏剂的研制[J]. 武汉工程大学学报, 2008, **30**(4): 12 – 14.  
GUAN Shilong, LI Daihua, LIU Panpan, *et al.* Synthesis of urea-formaldehyde/melamine-formaldehyde composite resin adhesive [J]. *J Wuhan Inst Technol*, 2008, **30**(4): 12 – 14.
- [10] 李建章, 沈丹, 雷得定. 高浓度甲醛与 UFC: 人造板工业用脲醛树脂原料的发展方向[J]. 林产工业, 2007, **34**(1): 48 – 51.  
LI Jianzhang, SHEN Dan, LEI Deding. High concentration formalin and UFC: The trend in the development of UF resin for wood-based panel [J]. *China For Prod Ind*, 2007, **34**(1): 48 – 51.
- [11] 郭晓申, 王辉, 杜官本, 等. 碱性反应阶段摩尔比对脲醛树脂最终结构影响的  $^{13}\text{C}$ -NMR 研究[J]. 中国胶黏剂, 2014, **26**(2): 122 – 126.  
GUO Xiaoshen, WANG Hui, DU Guanben, *et al.*  $^{13}\text{C}$ -NMR study of the effect of molar ratio at alkaline reaction stage on the final structure of UF resin [J]. *China Adhes*, 2014, **26**(2): 122 – 126.
- [12] MERCER A T, PIZZI A.  $^{13}\text{C}$ -NMR analysis method for MUF and MF resin strength and formaldehyde emission from wood particleboard. (II) MF resins [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, **61**(10): 1687 – 1695.
- [13] 杜官本, 雷洪, 方群. PMUF 共缩聚树脂制备过程中分子结构变化特征的研究[J]. 北京林业大学学报, 2006, **28**(6): 132 – 136.  
DU Guanben, LEI Hong, FANG Qun. Structure change of a PMUF co-condensed resin during its preparation [J]. *J Beijing For Univ*, 2006, **28**(6): 132 – 136.
- [14] 金立维, 王春鹏, 储富详, 等. E1 级 MDF 用三聚氰胺改性脲醛树脂的定量  $^{13}\text{C}$ -NMR 结构研究[J]. 林产工业, 2006, **33**(6): 38 – 41.  
JIN Liwei, WANG Chunpeng, CHU Fuxiang, *et al.* The Quantitative  $^{13}\text{C}$ -NMR Analysis of melamine-modified UF resin for E1 type MDF [J]. *China For Prod Ind*, 2006, **33**(6): 38 – 41.
- [15] 赵临五, 王春鹏, 施娟娟, 等. 3 种三聚氰胺改性脲醛树脂胶结构与性能关系的研究[J]. 林产工业, 2011, **38**(1): 16 – 20.  
ZHAO Linwu, WANG Chunpeng, SHI Juanjuan, *et al.* Study on relations between structure and properties of three kinds of melamine-modified UF resins [J]. *China For Prod Ind*, 2011, **38**(1): 16 – 20.