

## 碱性环境下苯酚-尿素-甲醛共缩聚 树脂结构形成研究



LEI Hong

DU Guan-ben

雷洪<sup>1</sup>, 杜官本<sup>1\*</sup>, PIZZI Antonio<sup>2</sup>, 赵伟刚<sup>1</sup>,  
李琴<sup>3</sup>, 方群<sup>1</sup>, 赵超超<sup>1</sup>

(1. 西南林学院 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224;

2. ENSTIB, University of Nancy 1, Epinal 88000, France;

3. 浙江省林业科学研究院, 浙江 杭州 310023)

**摘 要:** 为了解碱性环境中苯酚-尿素-甲醛(PUF)共缩聚树脂结构形成规律, 为 PUF 树脂结构控制提供依据, 使用 <sup>13</sup>C NMR 表征, 采用分次加入苯酚、甲醛

和尿素的技术路线, 定量分析了 PUF 树脂合成过程中各种官能团的变化和聚合物分子链的构成。结果表明, 碱性环境中各种加料方式合成的 PUF 树脂初聚物具有十分相近的化学结构, PUF 树脂也具有十分相近的化学结构, 但结构组分存在差异, 在原料物质的量之比一定的条件下, 最终反应进程基本接近。甲醛分次加入, 减少了醚类的生成, 有利于简化反应进程。初聚物的热机械性能分析表明不同加料方式对酚醛树脂固化性能无显著影响。

**关键词:** 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂; 碱性环境; 结构

中图分类号: TQ32

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)03-0063-06

## Structural Progressing of Phenol-urea-formaldehyde Resin under Alkaline Condition

LEI Hong<sup>1</sup>, DU Guan-ben<sup>1</sup>, PIZZI Antonio<sup>2</sup>, ZHAO Wei-gang<sup>1</sup>, LI Qin<sup>3</sup>, FANG Qun<sup>1</sup>, ZHAO Chao-chao<sup>1</sup>

(1. Department of Wood Science and Interior Decoration, Southwest Forestry College, Kunming 650224, China;

2. ENSTIB, University of Nancy 1, Epinal 88000, France; 3. Forestry Research of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** To find the rule of structural progressing of phenol-urea-formaldehyde (PUF) resin prepared under alkaline condition and to provide theoretical basis for PUF preparation, quantification of main function groups and identification of different linkages formed in PUF prepolymers were analyzed by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy when phenol, formaldehyde and urea were charged by several times during the preparation of PUF. Results showed that PUF prepolymers obtained by different charging methods showed similar chemical structure with almost same type of linkage but showed difference in structural constitution. Under definite materials' ratio in this experiment, the final reaction progresses of synthesizing PUF resins were almost similar. The charging of formaldehyde by several times could decrease the formation of ether and was in favor of simplifying the reaction. Results of thermo-mechanical analysis (TMA) exhibited that curing performance of PUF prepolymers were not much affected by different charging methods.

**Key words:** phenol-urea-formaldehyde (PUF) resin; alkaline condition; structure

人造板工业是一个先分后合的工艺流程, 加工过程依赖木材胶黏剂完成, 胶合环节通常决定产品的质量和生产线效率, 因此木材胶黏剂从来就是人造板工业技术进步的标志之一。通过共缩聚途径实现传统甲醛系列树脂(酚醛树脂、脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂)性能与成本的平衡是进入新世纪以来木

收稿日期: 2008-06-10

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0825); 云南省应用基础研究重点基金(2008CC014)

作者简介: 雷洪(1980-), 女, 湖北新洲人, 博士生, 主要从事木材胶黏剂研究工作

\* 通讯作者: 杜官本, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 木材胶黏剂化学及木质复合材料; E-mail: guanben@swfc.edu.cn。

材胶黏剂的发展趋势之一,目前,三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)共缩聚树脂已在世界范围内实现工业化生产与应用,同时,苯酚-尿素-甲醛(PUF)共缩聚树脂近年在欧洲大陆逐渐向工业化生产与应用过渡,尽管这一过程并非广为人知。由于合成配方具有较高的商业价值,关于合成 PUF 共缩聚树脂技术路线的文献十分有限,Pizzi 等首先发现少量的尿素可以使合成过程中酚醛树脂的相对分子质量迅速增加<sup>[1]</sup>,Tomita 和许忠允报道了酸性条件下合成 PUF 共缩聚树脂的技术路线<sup>[2]</sup>,但大多数文献主要报道碱性条件下合成 PUF 树脂的技术路线<sup>[3-7]</sup>。然而所有文献均未涉及 PUF 共缩聚树脂结构形成与控制研究。传统酚醛树脂化学结构与合成工艺(物质的量、温度、介质环境等)密切相关,大量研究表明,不同合成工艺条件下合成的酚醛树脂结构、化学组成和反应活性等存在明显差异,而尿素的加入使合成工艺体系进一步复杂化。树脂的化学结构决定其最终物理力学性能,配方优化的实质在于优化最终树脂的化学结构,研究结构形成过程旨在发现影响结构的关键因素,为最终结构控制与优化提供依据,因此树脂结构形成与控制一直是化学家的研究热点,特别是近代仪器分析的进步为这一研究提供了强有力的技术保障。<sup>13</sup>C NMR 已成功用于酚醛树脂和 PUF 共缩聚树脂最终结构分析<sup>[8-9]</sup>,并被认为是当前结构研究最有效的方法之一,本研究使用 <sup>13</sup>C NMR 表征,定量跟踪分析研究了碱性环境下、采用分次加入苯酚、甲醛和尿素的技术路线时 PUF 共缩聚树脂结构形成过程,目的在于揭示树脂结构形成规律,为 PUF 树脂结构控制提供依据<sup>[10-11]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

合成用苯酚、甲醛溶液(37%)、尿素、氢氧化钠均为市售化学试剂。

### 1.2 树脂合成与样品收集

合成树脂原料  $n(\text{甲醛}):n(\text{苯酚}):n(\text{尿素})$  为 2.1:1.0:0.48,具体合成步骤和取样方式如下:

树脂 A,苯酚分次加入。0.5 mol 苯酚、2.1 mol 37% 甲醛水溶液以及定量的氢氧化钠水溶液置于反应釜中,反应釜配置加热装置、搅拌装置和回流冷凝装置,开动搅拌装置并快速升温,15 min 后,温度达到 88~90 °C(以下升温过程相同),保温反应 10 min 后,收集样品 A<sub>1</sub>;加入 0.16 mol 尿素,继续保温反应 10 min,收集样品 A<sub>2</sub>;加入第二次苯酚 0.5 mol,再保温反应 10 min 后,收集样品 A<sub>3</sub>;然后加入 0.16 mol 尿素,保温反应 10 min 后加入余下的 0.16 mol 尿素,再保温反应 20 min 后收集样品 A<sub>4</sub>;继续反应 20 min 后收集样品 A<sub>5</sub> 用于热机械性能分析。所有收集的样品迅速冷却后置于冰箱中冷藏备用(下同)。

树脂 B,甲醛分次加入。1 mol 苯酚和定量的尿素与氢氧化钠水溶液置于反应釜中,完成升温过程后,开始加入甲醛水溶液(2.1 mol 37% 甲醛水溶液 40 min 内分次加入),20、25、30 min 时连续收集样品 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>;加料完成并保温 20 min 后收集样品 B<sub>4</sub>;继续反应 20 min 后收集样品 B<sub>5</sub> 用于热机械性能分析。

树脂 C,尿素分次加入。1 mol 苯酚、1.4 mol 37% 甲醛水溶液,以及定量的氢氧化钠水溶液置于反应釜中,完成升温过程后,保温反应 10 min 后,加入 0.24 mol 尿素,继续保温反应 10 min 后,加入第二次尿素 0.24 mol,再保温反应 20 min 后,收集样品 C<sub>1</sub>;然后加入 0.7 mol 37% 甲醛水溶液,保温反应 20 min 后收集样品 C<sub>2</sub>。继续反应 20 min 后收集样品 C<sub>3</sub> 用于热机械性能分析。

### 1.3 核磁共振分析

测定仪器:Bruker 400。试样制备:液体树脂转移至试样管中直接测定。测定条件:为缩短弛豫时间,使用微量 chromium acetylacetonate,试样扫描次数 504。定量分析:定量分析方法参见文献[2,9],以酚羟基碳为积分基准,对各吸收峰进行积分并比较计算。

**1.3.1 总的甲醛量** 所有源于甲醛的化学结构的积分面积总和,即图谱中化学位移( $\delta$ )100 以下所有吸收峰的积分面积求和( $\delta$ 50 处甲醇除外)。

**1.3.2 缩聚程度** 所有亚甲基(羟甲基中的亚甲基除外)积分面积之和与苯酚(酚羟基碳)、尿素积分面积之和的比值,对于亚甲基醚键等,一个连接使用了两个亚甲基,求和过程中,该部分面积减半。

**1.3.3 苯酚的取代程度** 所有与苯环连接的亚甲基(包括 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 及 $-\text{CH}_2-$ )积分面积之和与苯酚(酚羟基碳)的比值,对于亚甲基醚键连接等,一个连接使用了两个亚甲基,求和过程中,该部分面积减半。

**1.3.4 聚合度( $D_p$ )**  $D_p = 1/(1 - R)$ 。

#### 1.4 热机械性能分析(TMA)

测定仪器: Mettler 40。试样制备: 将总质量为 0.03 g 的树脂样品均匀的涂在两片规格均为 21 mm × 6 mm × 0.6 mm 的榉木木片上, 叠加木片, 进行热机械性能分析(TMA)。每个样品重复试验 3 次, 取平均值。

测定条件: 采用非均温变化模式, 温度的变化范围为 25~250 °C, 升温速度 10 °C/min, 压力作用范围为 18 mm, 压力为 0.1/0.5 N, 施压周期为 12 s(6 s/6 s), 应力作用采用三点弯曲模式, 根据弹性模量与挠度之间的关系式(见式(1)), 由挠度的数量值, 通过计算机计算得出弹性测量值。最终得到弹性模量与温度和时间之间的关系。

$$E = [L^3/(4bh^3)] [F/\Delta f]$$

式中:  $E$ —试件的弹性模量, MPa;  $L$ —两支座间距离, mm;  $b$ —试件宽度, mm;  $h$ —试件厚度, mm;  $F$ —试件载荷, N;  $\Delta f$ —挠度, mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $^{13}\text{C}$ NMR 谱峰分析

根据文献对 PUF 树脂  $^{13}\text{C}$  NMR 谱峰进行归属, 主要化学结构的谱峰结果参见文献[2~3]。值得注意的是样品  $\text{PUFA}_1$  和  $\text{PUFA}_2$  (见图 1) 的图谱出现了比较大的变异, 如酚羟基碳, 在其它样品中化学位移( $\delta$ )在 151~160 之间, 但在  $\text{PUFA}_1$  和  $\text{PUFA}_2$  样品中,  $\delta$  移向低场, 在 153~165 之间, 导致这一差异出现的原因在于苯环活性变化, He 等<sup>[6]</sup> 将这一活性差异归因于 pH 值变化。在本研究的所有样品中, 加入的氢氧化钠完全一样, 考虑到单体本身的 pH 值对反应体系的 pH 值影响十分有限, 完全归因于介质环境的 pH 值显然不充分, 用氢氧化钠与苯酚的物质的量比( $n(\text{NaOH}) : n(\text{苯酚})$ )来描述更精确。在样品  $\text{PUFA}_1$  和  $\text{PUFA}_2$  中,  $n(\text{NaOH}) : n(\text{苯酚})$  的比值为 0.7, 在其它样品中, 该比值为 0.35。研究表明, 在更高  $n(\text{NaOH}) : n(\text{苯酚})$  比例的环境中, 苯酚反应活性增强<sup>[6]</sup>。

苯环活性变化所导致的  $\delta$  变化还体现在 2,6-二羟甲基酚中羟甲基碳的  $\delta$  变化, 该碳的  $\delta$  一般为 61~62 之间, 但在  $\text{PUFA}_1$  和  $\text{PUFA}_2$  样品中, 该碳的  $\delta$  为 62.2。

苯环上的碳受取代程度影响, 因此要精确归属这些碳的  $\delta$  是一项很艰巨的工作, 文献中通常并不详细讨论, 但仍然有许多信息值得关注。以酚环为例, 其谱峰数量和位置随反应进程的变化十分明显, 但由于缺乏参考文献, 无法对其展开讨论。

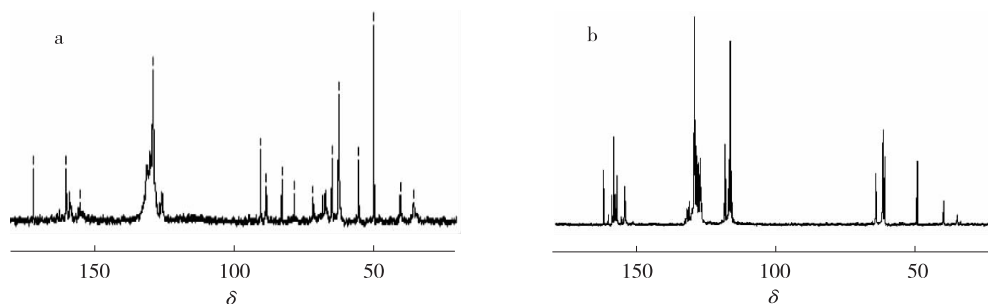


图 1  $\text{PUFA}_2$  (a) 和  $\text{PUFB}_1$  (b)  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

Fig. 1  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\text{PUFA}_1$  (a) and  $\text{PUFB}_1$  (b)

$\delta$  100 以下的结构对应于甲醛与苯酚和尿素的加成缩聚产物, 其中最重要的产物包括两大类: 加成产物羟甲基酚以及低相对分子质量的缩聚产物。缩聚产物所形成的亚甲基的  $\delta$  在 30~40 区间内,  $\delta$  由

于所连接苯环的位置不同而出现差异,邻位-邻位连接时, $\delta$  约为 30,这一连接方式在本研究的范围内没有出现,邻位-对位连接时, $\delta$  约为 35,而对位-对位连接时, $\delta$  约为 40。羟甲基酚中的羟甲基碳所对应的  $\delta$  在 60~65 区间内,其中邻位取代的羟甲基碳的化学位移为 61~62,对位取代的羟甲基碳的  $\delta$  为 64~65,62~63 所对应的结构通常被文献归属为双邻位取代的二羟甲基酚的羟甲基碳,但本研究的结果表明这一归属并不完全合理,这将在随后的讨论中涉及。

羟甲基脲的吸收分别位于  $\delta$  68 附近( $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ )和  $\delta$  72 附近( $-\text{N}-(\text{CH}_2\text{OH})$ ),关于  $\delta$  54~56 之间的归属,不同文献给出的结果略有差异,结合作者最近的研究结果,将  $\delta$  54.5 左右的吸收归属于  $p\text{-Ph}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{OH}$  中连接苯环与氨基的亚甲基,这类结构与共缩聚密切相关。

## 2.2 分次加料对 PUF 树脂结构形成影响的研究

分次加料是甲醛系列树脂合成中普遍采用的技术路线,旨在使反应进行得更彻底。本研究分次加入苯酚、甲醛和尿素,结构形成过程的跟踪研究结果见表 1。

表 1 PUF 树脂  $^{13}\text{C}$  NMR 定量分析结果  
Table 1 Quantitative result of PUF resin by  $^{13}\text{C}$  NMR

	PUFA <sub>1</sub>	PUFA <sub>2</sub>	PUFA <sub>3</sub>	PUFA <sub>4</sub>	PUFB <sub>1</sub>	PUFB <sub>2</sub>	PUFB <sub>3</sub>	PUFB <sub>4</sub>	PUFC <sub>1</sub>	PUFC <sub>2</sub>
苯酚的羟甲基 phenolic methylol group										
$o\text{-Ph}-\text{CH}_2\text{OH}$	0	0	0.15	0.22	0.28	0.3	0.35	0.26	0.41	0.23
$p\text{-Ph}-\text{CH}_2\text{OH}$	0.06	0.45	0.28	0.29	0.26	0.34	0.38	0.36	0.14	0.39
$o,o\text{-Ph}-(\text{CH}_2\text{OH})_2$	1.81	1.46	0.73	0.79	0.49	0.54	0.79	0.84	0.72	0.79
$\text{Ph}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}(n \geq 2)$	0.99	0.59	0.14	0	0	0	0	0.07	0	0.11
尿素的羟甲基 urea methylol group										
$\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	—	—	—	0.05	—	—	—	0.09	—	0.11
苯酚之间的亚甲基 methylene between phenols										
$o,o\text{-Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$o,p\text{-Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}$	0.41	0.34	0.14	0.26	0.08	0.08	0.08	0.17	0.2	0.26
$p,p\text{-Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}$	0.37	0.23	0.22	0.16	0.11	0.15	0.17	0.22	0.26	0.24
苯酚之间的醚键 benzylether between phenols										
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$	0	0	0.06	0.03	0	0	0	0.08	0	0.09
共缩聚亚甲基键 methylene of condensation										
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2$	—	—	—	0.27	—	—	—	0.53	—	0.36
酚羟基 phenolic hydroxyl										
游离甲醛 free formaldehyde	0.45	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0
游离尿素 free urea	0	0.24	0.18	0.18	—	—	0.17	0.17	—	0.16
总的甲醛量 total formaldehyde	2.17	2.17	2.06	2.11	1.2	1.4	1.7	2.08	1.43	2.15
缩聚程度 degree of condensation	0.78	0.76	0.41	0.38	0.17	0.19	0.2	0.35	0.18	0.41
苯酚的取代程度 degree of phenol substitution	—	—	2.51	2.63	1.74	1.94	2.56	2.92	2.25	2.94
聚合度 degree of polymerization	4.55	4.12	1.7	1.61	1.2	1.24	1.26	1.55	1.22	1.69

苯酚分次加入对 PUF 树脂结构形成的影响参见 PUFA 系列。分次加入苯酚时,由于实质上也改变了第一次加入苯酚后苯酚与氢氧化钠的物质的量比,其反应进程的特征也明显不同,最重要的特征在于:如对  $n(\text{NaOH}) : n(\text{苯酚})$  值为 0.7 的合成反应依据文献进行化学位移归属,只发现了两种取代的羟甲基酚,即对位取代的一羟甲基酚和双邻位取代的二羟甲基酚,而没有检测到邻位取代一羟甲基酚,这一归属似有悖于正常的反应历程。若将其归属于邻、对位取代的二羟甲基酚似乎也不尽合理,因为在  $\delta$  64~65(对位取代的一羟甲基酚)附近没有观测到谱峰分裂,关于这一部分的研究有待进一步开展。

苯酚的分次加入也使补加苯酚以前的反应进程大幅度提高,PUFA<sub>1</sub> 和 PUFA<sub>2</sub> 的羟甲基化程度和树脂化程度明显高于其它样品。与脲醛树脂中尿素分次加入的原理一样,分次加入苯酚实质上提高了苯酚与甲醛的物质的量比,更有利于苯酚与甲醛的充分反应。补加第二次苯酚后,羟甲基酚的类型与本研究

其它系列相同,但比例出现明显差异,同时,羟甲基化程度和树脂化程度也出现下降并与其它样品接近,此外,相邻样品之间的差异减小,这也表明与补加第二次苯酚以前相比反应进程实质上进展缓慢。

甲醛分次加入对 PUF 树脂结构形成的影响参见 PUFB 系列。分析 PUFB<sub>1</sub>、PUFB<sub>2</sub>、PUFB<sub>3</sub> 3 个样品,发现  $\delta$  在 100 以下的谱峰仅有 6 个(见图 1(b)),而且 3 个样品相同,只是积分面积有所差异。剔出甲醇的吸收峰,剩下的 5 个峰分别对应邻位-对位、对位-对位连接的亚甲基,邻位取代、对位取代、双邻位取代的羟甲基碳,表明甲醛分次加入可以减少醚类化合物等相关副产物,有利于简化反应过程。定量分析的结果表明,羟甲基化过程中,各类羟甲基酚的形成比例几乎固定不变,表明取代反应的分配遵循一定的原则。而在树脂化过程的竞争反应中,对位-对位连接处于优势,并且有利于形成共缩聚。

前期研究未发现尿素分次加入对 PUF 树脂结构的影响<sup>[10]</sup>,因此,本次研究仅分析分次加脲技术路线下,两次添加甲醛对结构形成的影响,取样点分别为第二次甲醛加入前和反应 20 min 后。比较 PUF<sub>C1</sub> 和 PUF<sub>C2</sub> 的定量分析结果,发现加入第二次甲醛后,邻位羟甲基数量减少而对位羟甲基数量增加,考虑到缩聚反应过程仍在不断消耗对位的羟甲基酚和对位的活泼氢,因此,不难得出这样的推论:后期补加的甲醛主要用于对位的羟甲基化,进一步结合苯环取代程度的变化,这一推论可为解释碱性条件下树脂化的连接方式提供帮助。

通过分析本研究中亚甲基形成过程及连接方式,可以分析 PUF 树脂化反应特征。经典的酚醛合成理论认为苯酚的三官能度为 3,即 2 个邻位和 1 个对位,但表 1 的结果表明,中间样品以及最终树脂中均未检测到邻位-邻位连接,这是一个非常有意思的结果,这一结果同时表明本研究中酚环上的邻位与对位羟甲基在树脂化过程中存在显著差异。酚环有两个邻位,一个对位,如果反应活性相等,则邻位-对位与对位-对位结构构成比例应该为 2:1,比较 3 种加料方式下邻位-对位、对位-对位在树脂结构中的构成比例,可以发现对位-对位连接方式在反应初期的相对比例总是高于邻位-对位连接方式,这表明树脂化过程的竞争反应中,对位-对位连接处于优势,这种优势对树脂性能的影响有待研究。

### 2.3 初期聚合物结构比较

3 个系列中的最终样品(PUFA<sub>4</sub>、PUFB<sub>4</sub>、PUFC<sub>2</sub>)取样时间相同,同时化学结构具有明显的树脂化特征,黏度均在 50 mPa·s 左右,继续反应一段时间均可观测到凝胶化现象。通过比较 3 个样品的定量分析结果,可以发现得到的产品有如下规律:1)合成的 PUF 树脂具有十分相近的化学结构,但结构组分存在差异,或者说,加料方式主要影响结构构成比例;2)合成 PUF 树脂时,最终反应进程基本接近,PUFA<sub>4</sub>、PUFB<sub>4</sub> 和 PUFC<sub>2</sub> 的聚合程度接近,依次为 1.61、1.55 和 1.69;3)共缩聚反应相同,连接方式均为 R-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>-,通常连接在树脂分子的末端。

### 2.4 初期聚合物热机械性能分析(TMA)

本研究中 TMA 主要用于观测初期聚合物的固化性能,重点在于研究碱性条件下不同加料方式对于树脂固化速率的影响。

图 2 所示为 PUFA<sub>4</sub>、PUFB<sub>4</sub> 和 PUFC<sub>2</sub> 的 TMA 曲线。比较上述样品的固化行为,尽管能观测到差异存在,但这些差异并不显著。这一结果表明,碱性条件下合成的各种树脂,具有相似的固化行为,或者说,通过改变加料方式无法实现加速酚醛树脂固化的目的。

## 3 结论

使用 <sup>13</sup>C NMR 定量分析跟踪研究了碱性环境中 3 种不同加料方式下 PUF 共缩聚树脂结构形成过程,使用热机械性能分析(TMA)比较了不同合成路线下初聚物的固化性能。

3.1 甲醛分次加入可以减少醚类化合物等相关副产物,有利于简化反应过程,反应进程中各类羟甲基酚的形成比例几乎固定不变,树脂化过程的竞争反应中,对位-对位连接处于优势。

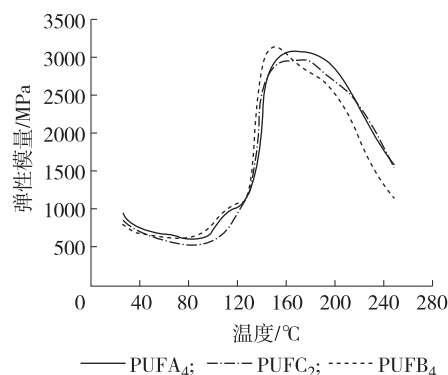


图 2 初期聚合物 PUFA<sub>4</sub>、PUFB<sub>4</sub> 和 PUFC<sub>2</sub> 热机械性能曲线

Fig. 2 TMA curves of PUFA<sub>4</sub>, PUFB<sub>4</sub> and PUFC<sub>2</sub>

3.2 碱性环境中各种加料方式得到的产品有如下规律:1)合成的 PUF 树脂具有十分相近的化学结构,但结构组分存在差异,或者说,加料方式主要影响结构构成比例;2)共缩聚反应相同,连接方式均为  $R-CH_2-N(CH_2-)_2-$ ,通常连接在树脂分子的末端;3)所合成的共缩聚树脂具有相似的固化性能。

#### 参考文献:

- [1] PIZZI A,STEPHANOU A,ANTUNES I,et al. Alkaline PF resins linear extension by urea condensation with hydroxybenzalcohol groups[J]. Journal of Applied Polymer Sciences,1993(50):2201-2207.
- [2] TOMITA B,HSE Chung-yun. Phenol-urea-formaldehyde (PUF) co-condensed wood adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,1998,18:69-79.
- [3] ZHAO Chun-hui,PIZZI A,GARNIER S. Fast advancement and hardening acceleration of low-condensation alkaline PF resins by esters and copolymerized urea[J]. Journal of Applied Polymer Sciences,1999(74):359-378.
- [4] 杜官本,李君,杨忠. 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂研制 I. 合成与分析[J]. 林业科学,2000,36(5):73-77.
- [5] OSMAN Z,PIZZI A,KANTNER W,et al. PUF panel adhesives doped with additional urea and reinforced by isocyanates[J]. Holz Roh Werkst,2005,63:53-56.
- [6] HE Guang-bo,YAN Ning. Influence of the synthesis conditions on the curing behavior of phenol-urea-formaldehyde resole resins[J]. Journal of Applied Polymer Sciences,2005(95):1368-1375.
- [7] POLJANS I,SEBENIK U,KRAJNC M. Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Sciences,2006(99):2016-2028.
- [8] HE Guang-bo,YAN Ning.  $^{13}C$  NMR study on structure,composition and curing behavior of phenol-urea-formaldehyde resole resins[J]. Polymer,2004,45:6813-6822.
- [9] VÁZQUEZG,LÓPEZ-SUEVOSF,VILLAR-GAREA,et al.  $^{13}C$  NMR analysis of phenol-urea-formaldehyde prepolymers and phenol-urea-formaldehyde-tannin adhesives[J]. Adhesion Sci Technol,2004,18(13):1529-1543.
- [10] 杜官本,雷洪,赵伟刚,等. 尿素用量对苯酚-尿素-甲醛(PUF)共缩聚树脂影响的研究[J]. 北京林业大学学报,2009,31(2):122-127.
- [11] 雷洪,杜官本,PIZZI A,等. 苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂结构形成比较[J]. 林产化学与工业,2009,29(1):73-78.

## 本刊信息

