

## 木材工业用脲醛树脂的研究进展



JIN Li-wei

金立维, 陈日清, 王春鹏\*, 刘奕, 赵临五

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学  
工程重点开放性实验室, 江苏南京 210042)

**摘 要:** 对脲醛树脂的理论研究及其在木材工业中的实际应用进行了较全面的概括和评述。在将核磁共振应用于脲醛树脂的结构研究之后, 区分了结构上的细微差别。讨论了脲醛树脂的合成过程, 特别是酸性缩聚阶段的工艺条件对树脂甲醛释放量的影响。列举了脲醛树脂常用的各种改性物质及它们对脲醛树脂各种性能的改性效果。

**关键词:** 脲醛树脂; 低甲醛释放

中图分类号: TQ433.431

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)02-0122-05

### Progress in Research on Urea-formaldehyde Resin of Wood Industry

JIN Li-wei, CHEN Ri-qing, WANG Chun-peng, LIU Yi, ZHAO Lin-wu

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on  
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** The theoretical researches on urea-formaldehyde resin and its practice in wood industry were reviewed in detail. With application of nuclear magnetic resonance in structure researching of urea-formaldehyde resin, minor structural differences can be clearly distinguished. Effects of reaction condition in urea-formaldehyde resin production, especially during the acid stage, on the formaldehyde emission were discussed. Modes of modification of urea-formaldehyde resin were listed. Their properties after modification were also studied.

**Key words:** urea-formaldehyde resin; low formaldehyde emission

脲醛(UF)树脂由于具有原料廉价易得、制造工艺简单,无色透明,对木质纤维素有优良的粘附力,不污染木材等优点,因而成为占人造板工业中所用合成树脂胶总量 65%~75% 的主要胶种,是目前粘合剂中产量最大的品种。但是,UF 树脂胶的 2 个主要缺点:耐候性、耐水性差和释放甲醛的敏感性,将威胁其在木材胶剂领域的主导地位。UF 树脂的形成与固化是一个非常复杂的过程,借助于现代精密分析仪器,深化了对其分子结构、反应动力学和固化机理方面的理论认识,将碳谱的谱峰强度与树脂的宏观性能联系起来,使得预测树脂的胶合强度及甲醛释放量成为可能。对低甲醛释放 UF 树脂的研究热点在于优化酸性缩聚阶段的工艺及条件,使易断裂而产生甲醛释放的键接形式尽量转化成较不易产生甲醛释放的键接形式,在降低甲醛释放量的同时实现了胶合强度的提高。针对 UF 树脂耐水、耐候性差的缺点,通过添加三聚氰胺、异氰酸酯等物质改进了 UF 树脂的性能。

### 1 脲醛(UF)树脂的结构研究

脲醛(UF)树脂的结构研究是整个 UF 树脂研究的基础,没有详尽的结构研究就无法从理论上去指导 UF 树脂性能的提高和改进。它们包括了液相色谱、GPC、红外光谱、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、<sup>15</sup>N NMR、TEM、SEM、粉末 X 射线衍射等。在各种分析手段中,核磁共振无疑可以为我们提供最为丰富的信息。

收稿日期:2005-03-17

基金项目:科技部农业科技成果转化资金资助项目(03EFN216700299)

作者简介:金立维(1973-),男,江苏南京人,助研,主要从事胶粘剂及水性高分子方面的研究

\* 通讯作者:王春鹏,博士,副研究员,主要从事胶粘剂及生物质材料方面的研究。

通过与模型化合物的图谱比较,可以推测 UF 树脂的结构。1977 年, Ebdon 等<sup>[1]</sup>最先报道使用  $^{13}\text{C}$  NMR 研究 UF 树脂结构, 次年, Tomita 等<sup>[2]</sup>也发表了相似的研究报告。对样品实施魔角自旋处理(MAS), 并配以交叉极化(CP), 就能得到具有精细结构的高分辨率固体样品  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱。1983 年 Maciel 等<sup>[3]</sup>报道了使用  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 研究固体 UF 树脂。根据相关文献报道, 可将 UF 树脂的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱峰划分为 4 个区域: 其中化学位移( $\delta$ ) 155 ~ 170 的吸收源于尿素及其衍生物(如羟甲基脲、尤戎等)的羰基碳; 而  $\delta$  45 ~ 60 源于亚甲基;  $\delta$  65 ~ 72 源于羟甲基;  $\delta$  69 ~ 95 源于亚甲基醚键(包括游离甲醛及其聚合体等)。Ebdon 等<sup>[4]</sup>使用  $^{15}\text{N}$  NMR 研究了 UF 体系, 发现可以在谱图上区分氨基与羟甲基、亚甲基、亚甲基醚取代的仲、叔胺。Chuang 等<sup>[5]</sup>将交叉极化/魔角自旋处理方法应用于  $^{15}\text{N}$  NMR, 区分了羟甲基与二亚甲基醚桥键, 并发现羟甲基基团在空间上的聚集现象。

近年来, Ferg 等<sup>[6]</sup>提出了将不同基团的相对谱峰强度与树脂固化后的交联程度、内结合强度及甲醛释放量联系起来的方法。刨花板的内结合强度与固化树脂的交联程度有关, 支化程度高的树脂其内结合强度也高。链端的亚甲基醚键热压时易分解产生甲醛, 支化链中的亚甲基醚键则不易分解。

杜官本<sup>[7]</sup>合成并研究几种亚甲基二脲模型化合物的结构, 给出其化学位移, 并讨论了化学位移的变化规律。随着取代基的引入, 羰基碳的化学位移向高场方向移动。每引入一个羟甲基, 将使羰基化学位移值减少约  $\delta$  1.3 ~ 1.5; 每引入一个  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , 将使羰基化学位移值减少约  $\delta$  1.8 ~ 2.2。

Arafa 等<sup>[8]</sup>以溶胶-凝胶方法制得了  $\text{SiO}_2$  与 UF 树脂的复合物, 以 TGA、DSC 检测了所得无机-有机复合物的热性能, 以 FT-IR、XRD、SEM 分析了  $\text{SiO}_2$ /UF 微胶囊的结构与形态, 以氮吸附等温线测得微胶囊的表面空隙率。结果表明,  $\text{SiO}_2$  与 UF 树脂的不同复合方式导致了微胶囊各异的表面形态与内部结构。

Nair 等<sup>[9]</sup>运用定量薄层色谱研究了 UF 树脂的动力学与机理, 指出尿素的羟甲基反应速率常数在 pH 值 4.5 ~ 8.0 时存在最小值, 同时也指出亚甲基脲的进一步反应历程应是首先进行羟甲基化, 再与尿素缩聚, 而不是与羟甲基脲反应。Minopoulou 等<sup>[10]</sup>采用傅立叶变换红外光谱研究了 UF 树脂在不同温度与 pH 值下的反应过程。

## 2 低甲醛释放的脲醛(UF)树脂

近年来, 随着消费者对人造板制品甲醛释放量超标而危害身体健康的日益关注, 研制并开发低甲醛释放量的 UF 树脂成为业界共同关注的热点问题。人造板释放甲醛的原因主要有: 1) 树脂中的游离甲醛; 2) 树脂在热固化时, 羟甲基、亚甲基醚键发生价键断裂所释放的甲醛; 3) 在树脂的固化过程(即胶粒的凝结过程)中, 由于胶体稳定性遭到破坏, 胶粒周围的甲醛分子吸附层会释放出甲醛分子; 4) 固化后的树脂在水解过程中释放的甲醛。

降低人造板制品甲醛释放量的最有效手段就是降低 UF 树脂的甲醛与尿素物质的量之比(F/U), 实践证明, 随着 F/U 从 1.60 到 1.05, 板材的甲醛释放量可从 90 mg(以 100 g 计, 下同)降到 10 mg 以下, Levendis 等<sup>[11]</sup>的工作表明, 当 F/U 为 1.1 时可制得 E<sub>1</sub> 级刨花板。但 F/U 的降低也是有限的, 过低的 F/U 会导致树脂不能很好地交联成网状结构, 从而使人造板胶合强度下降, 特别是湿强度的下降更为明显, 同时会产生树脂贮存时间短和固化时间延长等不良后果。在 UF 树脂的合成过程中, 酸性阶段 F/U 对树脂的各项性能影响最大。在酸性阶段, 树脂主要发生缩聚反应, 生成亚甲基醚键与亚甲基桥键, 亚甲基醚键在热压时会放出甲醛, 而亚甲基桥键则提供了胶接强度。若酸性阶段 F/U 偏高, 后期尿素加入量必然增多, 而此时反应在弱碱性下进行, 会生成大量羟甲基, 热压时分解产生甲醛。若 F/U 偏低, 将使交联度降低, 削弱胶合质量, 同时生成较多不溶性的亚甲基脲, 使溶液浑浊, 贮存稳定性差。

王春鹏等<sup>[12]</sup>将反应终点 F/U 定在 1.1, 在压板前再加入尿素, 保证 F/U 为 1.0 ~ 0.9, 使甲醛释放量为 E<sub>1</sub> 级, 再通过加交联剂来提高胶合强度。蒋煜等<sup>[13]</sup>制备了经过 4 个 pH 值(1.5, 9.0, 4.5, 8.0) 阶段的 UF 树脂, 发现最后阶段加入尿素的量对 UF 树脂游离甲醛的含量有着重要的影响; 在弱酸阶段随着 F/U 和 pH 值的下降, 通过亚甲基键连接的尿素和高相对分子质量( $M_r$ ) 树脂含量增加, 而通过亚

甲基醚键连接的尿素含量下降;在碱性条件下 F/U 相同的树脂,较高的 pH 值可以降低游离甲醛的含量和刨花板甲醛释放量。杜官本<sup>[14]</sup>指出,二次缩聚工艺与一次缩聚工艺相比,有利于降低树脂结构中二亚甲基醚键的含量,并可提高树脂交联程度。张长武等<sup>[15]</sup>认为在 UF 树脂合成过程中,分次加入尿素,不仅可降低游离甲醛,同时还可以调节  $M_r$ 。尤其是加入第二次尿素时,对胶中大分子部分可起到降解重排、减少胶中醚键含量的作用,从而达到低毒的目的。在合成树脂时,应严格控制反应工艺条件,包括反应介质的 pH 值、反应温度和反应时间 3 个主要方面。徐红等<sup>[16]</sup>指出在缩合阶段,体系的 pH 值保持在 5.4 左右合成的树脂游离甲醛含量较低,粘结强度高,贮存稳定性长。第二次尿素加入点在 pH 值 5.4 左右为佳,第三次尿素加入后,体系 pH 值宜控制在 6.0 以上。郭伟玲等<sup>[17]</sup>的研究表明,缩聚时的 pH 值在 4.3~4.5 时,树脂的  $M_r$  分布较理想,胶合强度也最高,达到 1.24 MPa,否则,  $M_r$  分布较宽,胶合强度下降;高温(90 ℃)缩聚时,使数均相对分子质量( $M_n$ )大于  $10^4$  的级分增大,并导致  $M_r$  分布加宽,胶合强度略有下降;中温缩聚更有利于缩小  $M_r$  分布宽度和提高胶合强度。

固化是胶合的关键过程。研究表明,固化过程直接影响板材胶合强度、甲醛释放量和生产效率。合理的固化体系可在保证令人满意的生产效率的同时降低甲醛释放量。在人造板生产中既要求胶粘剂固化速度快,又要求其适用期长,这是相互矛盾的。Ye 等<sup>[18]</sup>将过氧化氢引入 UF 树脂的固化剂体系,发现与传统的氯化铵体系相比,固化反应发生在更高的温度,放热焓也更高,树脂的适用期显著延长。

顾继友等<sup>[19]</sup>通过研究得出结论认为:单组分固化剂体系中过硫酸铵效果最好;双组分固化剂体系中,以过硫酸铵为主剂,配以磷酸氢二铵体系最理想,常温下适用期长,高温下可快速固化;在多组分复合体系中,以氯化铵、六次甲基四胺为主体固化剂,配以 3% 盐酸和 2% 酒石酸组成的复合固化剂体系既能使 UF 胶的适用期达到要求(4 h),固化时间也较短。

### 3 改性脲醛(UF)树脂

由于 UF 树脂的特征结构,其中的羟甲基使其具有亲水性、易水解,又易与  $-NH_2$  交联。因此固化后的树脂耐水性与耐老化性差、易龟裂、胶层变脆。同时,在合成树脂时还会遇到易凝胶、储存期短等问题。采用不同的改性方法对其进行改性,可获得具有不同性能的 UF 树脂。

用三聚氰胺改进 UF 树脂的耐水性是最常用的有效方法。由于三聚氰胺具有 6 个活性基团,促进了 UF 树脂的交联,形成三维网状结构,同时封闭了许多吸水性基团,大大提高了 UF 树脂的耐水性。张一帆等<sup>[20]</sup>以三聚氰胺与尿素、甲醛共聚的改性浸渍树脂为对象,研究经过树脂浸渍后,预油漆纸的耐潮性能及影响因素。通过对浸渍纸恒温恒湿处理和定时观测,发现树脂中三聚氰胺与尿素的质量比为 1:5 时,耐潮性能显著提高。

三聚氰胺还可以配合聚乙烯醇(PVA)使用,PVA 与甲醛在酸性条件下反应生成聚乙烯醇缩甲醛,改善了 UF 树脂的结构,也降低了 UF 树脂中亲水基团游离羟甲基的含量,提高 UF 树脂的耐水性。陈维宁等<sup>[21]</sup>研究发现由于聚乙烯醇缩甲醛分子链嵌入 UF 树脂的大分子链中,引入柔性较好的醚键,提高了合成树脂分子链的柔性和初粘性,改善了树脂的脆性,使树脂能在一定范围内随着应力的变化而伸缩,减少应力对树脂胶合强度的影响,提高了树脂的胶合强度。同时聚乙烯醇缩甲醛的加入,既抑制了尿素与甲醛间因反应过激而生成不溶的亚甲基脲白色沉淀,又起到微胶囊作用,延长树脂的贮存稳定性。柳一鸣<sup>[22]</sup>介绍了 PVA、三聚氰胺在 UF 树脂胶粘剂合成过程中所起的改性作用,研究了反应温度、反应体系 pH 值、F/U、PVA 和三聚氰胺用量对 UF 树脂胶粘剂性能的影响。实验结果表明,在反应温度为 80 ℃、反应体系 pH 值 5.0、F/U 为 1.5、PVA 和三聚氰胺用量分别为 UF 溶液总质量的 10% 和 5% 的条件下,合成的 UF 树脂胶粘剂的剪切强度为 2.99 MPa,游离甲醛的质量分数由传统工艺生产产品的 0.6%~0.8% 降低至 0.063%,耐沸水时间为 108 min,且贮存稳定性好。

异氰酸酯也是脲醛树脂最常用的改性剂之一,这是由于羟甲基与  $-NCO$  的反应速度比水快,异氰酸酯与 UF 树脂间形成牢固的链接,提高了树脂的交联程度。Simon 等<sup>[23]</sup>将 MDI 与 UF 共聚,通过  $^{13}C$  NMR 发现 MDI 与 UF 间形成的亚甲基桥键的数目要占优势,而氨基醚键只占很小一部分。

Slonim 等<sup>[24]</sup>研究了糠醇与甲醛、尿素的反应,发现在 pH 值为 5.5 且煮沸的条件下,可在呋喃环与尿素的氮原子间形成亚甲基醚桥键。在 pH 值为 3.5 则在呋喃环与尿素的仲氮原子间形成亚甲基桥键。相当多的桥键连接在呋喃环的第二个  $\alpha$  碳原子上。除此之外,在交联的 UF 树脂中,亚甲基桥键也存在于呋喃环与尿素的叔氮原子间。

Arafa 等<sup>[9]</sup>以溶胶-凝胶方法制得了  $\text{SiO}_2$  与 UF 树脂的复合物,包含了  $\text{SiO}_2$  与 UF 的互穿网络(IPN-UF/ $\text{SiO}_2$ )、 $\text{SiO}_2$  包裹的 UF 微胶囊(Encap-UF/ $\text{SiO}_2$ )、UF 包裹的  $\text{SiO}_2$  微胶囊(Encap- $\text{SiO}_2$ /UF)、 $\text{SiO}_2$  与 UF 树脂的混合物(Blend-UF/ $\text{SiO}_2$ )。

纳米  $\text{SiO}_2$  的粒径小、比表面积大、表面能高,表面存在大量不饱和残键,反应活性高,与 UF 树脂之间有很强的结合力,不仅可以降低游离甲醛含量,提高 UF 树脂的交联度,还可以起到增韧的效果。杨桂娣等<sup>[25]</sup>以硅烷偶联剂对其进行表面处理,发现纳米  $\text{SiO}_2$  用量对 UF 树脂性能有明显影响。随着纳米  $\text{SiO}_2$  用量的增加,改性 UF 树脂的粘度增大,游离甲醛含量降低,胶合强度显著提高;当用量超过 3% 后,胶合强度增加趋缓。以树脂合成后采用机械共混工艺改性 UF 树脂效果最佳,超声波分散工艺次之。

此外还可以加入苯酚对 UF 树脂进行改性。苯酚与甲醛在碱性介质中,形成羟甲基酚,羟甲基酚与甲醛和尿素形成的羟甲基脲缩聚,形成共聚树脂,在 UF 树脂中引入了苯环,增加了稳定性,提高了耐水性。钟军<sup>[26]</sup>研究了苯酚-正丁醇对 UF 树脂改性,树脂中部分羟甲基与正丁醇发生的醚化反应生成丁氧基,从而降低交联密度,提高树脂的抗老化性。苯酚在第一批尿素后加入则效果较好,加入量以占树脂总量 20% 左右为佳。正丁醇加入量为尿素质量的 70% ~ 80%,并于加入第二批尿素后反应系统回流 5 min 左右加入,得到的改性树脂性能稳定,符合要求。

Bisanda 等<sup>[27]</sup>将水解单宁与 UF 树脂混合后压制刨花板,发现板材的甲醛释放量显著降低,而水解单宁与坚果壳提取液的混合物则可以改善板材的尺寸稳定性。与普通 UF 树脂相比,水解单宁与 UF 树脂的混合物固化更迅速,适用期更短,以此压制的刨花板耐湿、耐水性更好。DSC 分析显示单宁改性的 UF 树脂具有更高的玻璃化温度及更好的热稳定性。

聚酯酸乙烯酯乳液改性 UF 树脂,可以提高耐老化性,改善 UF 树脂的脆性,减小胶层内应力,王晓立等<sup>[28]</sup>采用丙烯酸与醋酸乙烯酯共聚成乳胶,加入改性乳白胶的 UF 树脂胶接固化时,UF 树脂分子中残余的  $-\text{CH}_2\text{OH}$  或  $-\text{NH}_2$  与乳液分子中的  $-\text{COOH}$  在一定程度上进行缩合交联,减少了亲水基团的数目,胶接的耐水性提高。

UF 树脂在使用过程中,为了在不降低胶合强度的前提下节省胶料成本,并符合工艺的要求,一般要加入适量的增量剂。增量剂不但可以节约用胶,还可以减少胶液固化过程中因胶层收缩而产生的内应力,提高板材耐老化性。淀粉是 UF 树脂最常用的填料,但其与羟甲基的交联性较弱,用量多了以后影响胶合强度。将淀粉通过氧化断链,形成有适当聚合度的醛化淀粉,增加溶解度,其上的醛基使其在固化时形成具有氧化淀粉参与交联的体型结构。近年来,时运铭<sup>[29]</sup>、张东翔等<sup>[30]</sup>、李来丙<sup>[31]</sup>分别进行了这方面工作。田海江<sup>[32]</sup>、陈军<sup>[33]</sup>等的研究表明,玉米蛋白中的仲胺基能与 UF 树脂中的羟甲基及游离甲醛在受热条件下发生交联反应,在提高胶合强度的同时降低了甲醛释放量。张艳芳等<sup>[34]</sup>报道利用磺化木质素改性 UF 树脂胶粘剂,以降低胶粘剂中游离甲醛为主要目的,实验结果表明磺化木质素加入量为 30% 时,胶粘剂的拉伸强度最大,达到 8.67 MPa;磺化木质素的加入量为 40% 时,游离甲醛量最小,为 0.18%。

## 4 结语

综上所述,在各种理化分析手段,特别是核磁共振的帮助下,对脲醛(UF)树脂结构的认识提高到了新的水平,区分了酸性缩聚阶段所形成的几种不同的桥键。在制备低甲醛释放 UF 树脂时,优化了酸性阶段的工艺条件,增加了亚甲基的比例,使树脂在甲醛释放量与胶合强度间取得平衡值。通过添加各种改性物质使 UF 树脂在耐水、耐候等性能方面有所改善,满足了木材工业对环境友好板材制品的需求。

## 参考文献:

- [1] EBDON J R, HEATON P E. Characterization of urea-formaldehyde adducts and resins by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy[J]. *Polymer*, 1977, 18(9):971-974.
- [2] TOMOTA B, HATONO S, Urea-formaldehyde resin. III. Constitutional characterization by  $^{13}\text{C}$  fourier transform NMR spectroscopy[J]. *Polym Sci Chem Ed*, 1978, 16:2509-2525.
- [3] MACIEL G, SZEVERENYI N, EARLY T, et al.  $^{13}\text{C}$  NMR studies of solid urea-formaldehyde resins using cross polarization and magic-angle spinning[J]. *Macromolecules*, 1983, 16(4):598-604.
- [4] EBDON J R, HEATON P E. Characterization of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde adducts and resins by  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy[J]. *Polymer*, 1984, 25(6):821-825.
- [5] CHUANG I-S, MACIEL G E. Natural-abundance  $^{15}\text{N}$  cross-polarization/magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of urea-formaldehyde resins [J]. *Polymer*, 1994, 35(8):1621-1628.
- [6] FERG E E, PIZZI A, LEVENDIS D C.  $^{13}\text{C}$  NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission[J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 907-915.
- [7] 杜官本. 尿素与甲醛加成及缩聚产物 $^{13}\text{C}$  NMR 研究[J]. *木材工业*, 1999, 13(4):9-13.
- [8] ARAFA I M, FARES M M, BARHAM A S. Sol-gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(7):1477-1487.
- [9] RAEENDRAN N B, JOSEPH F D. Kinetics and mechanism of urea-formaldehyde reaction [J]. *Polymer*, 1983, 24(5):626-630.
- [10] MINOPOULOU E, DESSIPRI E. Use of NIR for structural characterization of urea-formaldehyde resins[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003, 23(6):473-484.
- [11] PIZZI A. A molecular mechanics approach to the adhesion of urea-formaldehyde resins to cellulose[J]. *Adhes Sci Technol*, 1990, 4(7):573-589.
- [12] 王春鹏, 赵临五, 刘奕, 等. 低毒胶合板用脲醛树脂胶粘剂的研究[J]. *林产工业*, 2000, 27(6):21-23, 28.
- [13] 蒋煜, 王春鹏, 刘奕, 等. 低甲醛释放量脲醛树脂的制备与性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2002, 22(2):39-42.
- [14] 杜官本. 缩聚条件对脲醛树脂结构的影响[J]. *粘接*, 2000, 21(1):12-16.
- [15] 张长武, 刘赢, 韩立超. 脲醛树脂分子量分布与胶合性能关系的研究(续)[J]. *林业科技*, 2000, 25(5):34-37.
- [16] 徐红, 张东翔. 脲醛树脂改性工艺中的酸度条件控制[J]. *中国胶粘剂*, 2002, 11(4):21-23.
- [17] 郭伟玲, 张长武, 何灵芝. 脲醛树脂分子量分布与胶合性能关系的研究[J]. *林业科技*, 2000, 25(4):30-34.
- [18] YE S, RAN Q Y.  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic cure of urea formaldehyde resins with different structures [J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 253(3):307-316.
- [19] 顾继友, 韦双颖, 朱丽滨. 脲醛树脂固化剂体系的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2004, 13(2):4-8.
- [20] 张一帆, 白雪岩. 三聚氰胺改性脲醛树脂浸渍预油漆纸的耐潮湿性能[J]. *林业科学*, 2004, 40(4):162-165.
- [21] 陈维宁, 林景武. 中温合成 PVA 缩甲醛改性脲醛树脂的研究[J]. *林业科技通讯*, 1998(9):15-16.
- [22] 柳一鸣. 环保型脲醛树脂胶粘剂的合成研究[J]. *化工环保*, 2004, 24(1):58-61.
- [23] SIMON C, GEORGE B, PIZZI A. Copolymerization in UF/p MDI adhesives networks [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(14):3681-3688.
- [24] SLONIM I Y, ALEKSEYEVA S G.  $^{13}\text{C}$  NMR study of modification of urea formaldehyde resins by furfuryl alcohol [J]. *Polymer Science USSR*, 1985, 27(8):1993-1999.
- [25] 杨桂娣, 林巧佳, 刘景宏. 纳米  $\text{SiO}_2$  改性脲醛树脂的研究[J]. *木材工业*, 2004, 18(3):7-9.
- [26] 钟军. 苯酚-正丁醇改性脲醛树脂胶粘剂的研究[J]. *五邑大学学报:自然科学版*, 1998, 12(1):59-62.
- [27] BISANDA E T N, OGOLA W O, TESHA J V. Characterisation of tannin resin blends for particle board applications[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25(6):593-598.
- [28] 王晓立, 丁宝宏, 程闯. 丙烯酸-脲醛树脂交联共混改性乳白胶[J]. *中国胶粘剂*, 2003, 12(2):30-32.
- [29] 时运铭. 低成本脲醛树脂胶粘剂的研制[J]. *中国胶粘剂*, 2003, 12(4):30-32.
- [30] 张东翔, 常玉, 徐红. 影响改性脲醛树脂性能的因素分析[J]. *中国胶粘剂*, 2003, 12(1):14-17.
- [31] 李来丙. 氧化淀粉改性脲醛树脂胶的研制[J]. *化学与粘合*, 2001(6):256-258.
- [32] 田海江, 李照远, 吴景荣. 玉米蛋白增量剂对脲醛树脂胶合性能的影响[J]. *林业科技*, 1999, 24(3):29-31.
- [33] 陈军. 脲醛树脂改性玉米淀粉粘合剂的研制[J]. *中国胶粘剂*, 1998, 7(2):29-36.
- [34] 张艳芳, 曾祥钦. 磺化木质素改性脲醛树脂的研制[J]. *贵州工业大学学报:自然科学版*, 2004, 33(1):82-84.