

新型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂制备与研究(I)

——大豆蛋白水解液改性 MUF

王 辉,吴志刚,席雪冬,曹 明,郭晓申,雷 洪,杜官本

(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:以三聚氰胺、大豆蛋白(SPI)降解液、尿素和甲醛为原料,合成了一种改性的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)。分析了改性后 MUF 的性能,并借助核磁共振(¹³C-NMR)、红外光谱(FT-IR)和动态热机械性能(DMA)分析改性后 MUF 的结构变化和热机械性能。结果表明:当加入 10%SPI 降解液时,合成的 MUF 机械性能最优,刨花板内结合强度和静曲强度分别提高 30%和 46%,游离甲醛含量降低 21%。¹³C-NMR 分析表明,加入 SPI 降解液,可以提高 MUF 树脂中的亚甲基桥键、亚甲基醚键和三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键含量,最终体系具有较高的缩聚度、交联度和较低的游离甲醛。FT-IR 分析表明,改性后的 MUF 酰胺特征峰吸收谱带由明显双肩峰变成单肩峰,表明蛋白质降解液与 MUF 树脂发生了交联反应。DMA 测试结果表明,以大豆蛋白降解液改性 MUF,可以显著改善最终胶合产品的热机械性能。

关键词:三聚氰胺-尿素-甲醛树脂;大豆蛋白;结构性能;游离甲醛

中图分类号:Q946.86 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2016)01-0260-05

Synthesis and Study of a New Melamine-urea-formaldehyde Resin(I)

——MUF Resin Modified by Degradated Soy-protein

WANG Hui, WU Zhi-gang, XI Xue-dong, CAO Ming, GUO Xiao-shen, LEI Hong, DU Guan-ben

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

Abstract: A new melamine-urea-formaldehyde(MUF) resin based on melamine, degraded soy-protein, urea and formaldehyde were prepared. The structure characteristics and thermal mechanical properties of this new MUF resin were studied by ¹³C-NMR, FT-IR and DMA. When addition amount of degraded soy protein was 10%, bonding strength and MOR of particleboard respectively increased by 30% and 46%, content of free formaldehyde decreased by 21%. ¹³C-NMR results showed that, the contents of methylene bridges, methylene ether bond and ether bond formed by copolycondensation reaction between melamine and urea increased. Final resin system had high polycondensation and crosslinking degree, low free formaldehyde emission. The FT-IR results indicated that degraded soy protein reacted with MUF. The DMA results showed that this new MUF resin could improve the thermal mechanical performance of the final products.

Key words: MUF; soy protein; structure characteristic; free formaldehyde

脲醛树脂胶黏剂(UF)是一种开发应用较早的 刨花板、胶合板、中密度纤维板,是胶黏剂中用量最大的品种。脲醛树脂胶黏剂之所以能被大量使用,热固性高分子合成树脂,广泛应用于木材工业中的

是由于它具有制造工艺简单、原料价格低廉且易得、初黏度大、粘接强度高等优点。但是脲醛树脂胶黏剂也存在一些问题,如耐水性差、脆性大、耐老化性差、储存期短、游离甲醛含量高等缺点,严重影响脲醛树脂胶黏剂制品质量^[1-2]。三聚氰胺改性脲醛树脂是一种最常用的方法,不仅可以提高耐水性,还能降低游离甲醛^[3]。三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)树脂,被认为是最具应用前景的共缩聚树脂之一。但是,由于三聚氰胺成本较高,使 MUF 只能用在一些要求比较高的人造板上,MUF 的推广应用受到限制^[4]。

近年,随着石油危机的兴起,以及人们环保意识的提高,对天然胶黏剂的开发和应用逐渐引起重视^[5]。在合成的天然可再生胶黏剂中,有关大豆蛋白胶黏剂的研究是近期的热点^[6]。大豆蛋白改性方法很多,碱、酸、脲改性是最常用的方法^[7],但与合成树脂相比,耐水性和胶合性能上仍存在一定的差距。利用生物质大豆蛋白与合成树脂交联共聚或共混,降低合成树脂的成本和游离甲醛,成为木材胶黏剂新的研究热点^[8-9]。

大量研究证实,三聚氰胺-甲醛树脂^[10]、聚丙烯酸^[5]、酚醛树脂^[11]、环氧丙烷-氨衍生物^[5]等合成树脂,乙二醇^[12]、戊二醛^[13]、双氰胺^[14]、马来酸酐^[15]、多异氰酸酯^[5]等官能度 ≥ 2 的交联剂,都能与大豆蛋白残基反应,通过与残基的交联反应,对大豆蛋白易破坏的次级结构进行补充和增强,从而增加胶黏剂本身的内聚强度。

本研究在 MUF“碱-酸-碱”制备工艺的 3 个阶段分别加入大豆蛋白降解液进行改性,以期望增强 MUF,减少游离甲醛,降低 MUF 成本,并对相关性进行分析。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆分离蛋白(简称 SPI,蛋白质含量 90%),山东谷神生物科技集团有限公司;甲醛,含量 37%,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;杂木刨花:含水率 5%,购自云南省新飞林人造板有限公司;其他的化学试剂如 NaOH、尿素等均为分析纯。

1.2 大豆蛋白降解及性能测试

常温条件下,向配有机机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入 150 g 质量分数为 9% NaOH 溶液,启动机械搅拌棒搅拌,升温 90℃后,加入 84 g 分离大豆蛋白,反应 3 h,冷却放料得到茶褐色透明液体。参照国标 GB/T 14074—2006,测试降解液的黏度、pH 值等性能。

1.3 大豆蛋白降解液改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂

常温条件下,向配有机机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入甲醛 132.1 g,调 pH 至 9.2,升温至 50℃,加第 1 次尿素(U_1)37.6 g 和一定比例的 SPI 降解液,加第 1 次三聚氰胺(M_1)5.95 g,升温至 92℃,调节 pH 至 5.2~5.3,反应至黏度 90 mPa·s,调节 pH 至 8.7~8.9,降温至 86~88℃,当 pH 至 8.0~8.5 时,加第 2 次三聚氰胺(M_2)34.725 g,保温反应至水混合性 100%,立即调 pH 值至 9.0,降温,当温度降至 45℃时,添加第 2 次尿素(U_2)8.55 g,pH 8~8.5 条件下放料保存。SPI 降解液加入量分别为 0%、5%、10%和 20%时,制备的改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂,分别记为 MUF₀、S₁MUF、S₂MUF、S₃MUF。

胶黏剂的黏度、固含量、pH 值、游离甲醛含量、测试方法参照国标 GB/T 14074—2006 中的规定进行测定。

1.4 刨花板制备及性能测试

在实验室制备单层刨花板,刨花板尺寸规格为 350 mm×310 mm×10 mm,以喷胶方式施胶,刨花板施胶量为 10%(胶黏剂固体占绝干刨花),采用三段式热压工艺曲线,热压单位压力最大值为 3.3 MPa,热压温度为 140℃,热压时间为 8 min。制备好的板材经表面砂光处理后,测量其干状内结合强度、24 h 吸水厚度膨胀率等,测量方法参见 GB/T 17657—2013。

1.5 性能测试与表征

1.5.1 核磁共振(¹³C-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:用氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆)作为溶剂,样品与溶剂各取 300 μL 注入核磁管中溶解摇匀。

测定参数:脉冲序列 zgig,内标为 DMSO-d₆,累加次数 500~800 次,测量谱宽 39 062.5 Hz。

1.5.2 红外光谱(FT-IR)分析 测试仪器:美国瓦里安傅立叶变换红外光谱仪 Varian 1 000;

测试条件:KBr 压片法,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹;

扫描次数:32 次。

1.5.3 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 5 K·min⁻¹,温度范围 40~300℃,频率 50 Hz,动态力

为 1.5 N;

试件规格:50 mm×10 mm×3 mm,杨木片,涂胶量 0.125 g。

2 结果与分析

2.1 大豆蛋白降解液加量对三聚氰胺-尿素-甲醛树脂性能的影响

表 1 是普通三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF₀)

和大豆蛋白降解液改性的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(S₁MUF、S₂MUF、S₃MUF)的基本性能。由表 1 可知,大豆蛋白降解液对改性的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂黏度和固含量影响不大,但能提高树脂的机械性能(内结合强度、静曲强度)和降低树脂的游离甲醛。当加入 10%大豆蛋白降解液时,性能最好,内结合强度和静曲强度分别提高 30%和 46%,并且游离甲醛降低 21%。

表 1 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的性能

Table 1 Performance of two kinds of urea formaldehyde resin

树脂	黏度 /(mPa·s)	固含量 /%	游离甲醛 含量/%	密度 /(g·cm ⁻³)	24-TS /%	内结合 强度/MPa	静曲 强度/MPa	弹性 模量/MPa
MUF ₀	72	57.7	0.136	0.73	5.32	0.87±0.12	14.8	2 997
S ₁ MUF	95.5	57.7	0.118	0.77	6.78	0.93±0.11	15.8	3 038
S ₂ MUF	105	57.0	0.108	0.76	6.30	1.13±0.07	21.6	3 468
S ₃ MUF	82	56.0	0.105	0.73	4.23	0.80±0.07	19.7	3 550

2.2 ¹³C-NMR 分析

以 83 ppm 处乙二醇为基准峰,对所有吸收峰进行积分,然后对所有亚甲基碳积分面积求和,计算各类型化学键积分值与总亚甲基碳积分值的比值为各类型亚甲基碳百分含量。结合 2.1 的结论,对 MUF₀ 和 S₂MUF 进行定量核磁共振分析,MUF₀ 和 S₂MUF 树脂¹³C-NMR 谱图分别见图 1 和图 2,定量分析结果见表 2。

由表 2 的谱峰归属可知,在¹³C 核磁共振吸收峰谱图中,羟甲基化产物中羟甲基基团对应的化学位移分布于 63~65 ppm 之间,54~56 ppm 和 46~48 ppm 之间的吸收峰以亚甲基桥键为主,亚甲基醚键的化学位移主要分布于 67~70 ppm,74~75 ppm 和 77~78 ppm 化学位移范围的吸收峰归属于三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键,亦可作为共缩聚反应的特征吸收区^[16]。

表 2 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂¹³C-NMR 主要谱峰归属和定量分析结果

Table 2 ¹³C-NMR main peak assignment and percentage values for various methylenic carbons of formaldehyde Portions of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin

树脂结构		化学位移/ppm	MUF ₀	S ₂ MUF
亚甲基	—NH—CH ₂ —NH—	46~48	10.7	12.6
	—N(CH ₂ —)—CH ₂ —NH—	54~56	5.7	7.0
甲醇	CH ₃ OH/—CH ₂ OCH ₃	49~50		
羟甲基	M—NH—CH ₂ OH/U—NH—CH ₂ OH	63~65	49.6	44.5
二亚甲基醚	—NHCH ₂ OCH ₂ (NH—/—OH)	67~70	18.5	16.5
甲基醚	—NHCH ₂ OCH ₃	72~73	4.0	7.0
共缩聚	M—N(CH ₂ —)—CH ₂ —O—CH ₂ —N(CH ₂ —)—U	74~75	10.5	11.7
	M—NH—CH ₂ —O—CH ₂ —N(CH ₂ —)—U	77~78		
聚合甲醛	HOCH ₂ OH	82.4~82.5	1.0	0.7
	HOCH ₂ OCH ₂ OH	86.2~86.3		
	HOCH ₂ OCH ₃	89~90		
尿素	(CH ₂ —)HN—CO—NH(CH ₂ —)	158~158.6		
	H ₂ N—CO—NH(CH ₂ —)	159.2~159.8		
	H ₂ N—CO—NH ₂	161~162		
三嗪环	$\begin{array}{c} \\ = \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	167~167.6		
	$\begin{array}{c} \\ = \text{C} - \text{NH}(\text{CH}_2-) - \end{array}$	166.4~166.6		
	$\begin{array}{c} \\ = \text{C} - \text{N}(\text{CH}_2)_2 - \end{array}$	165.4~166.5		

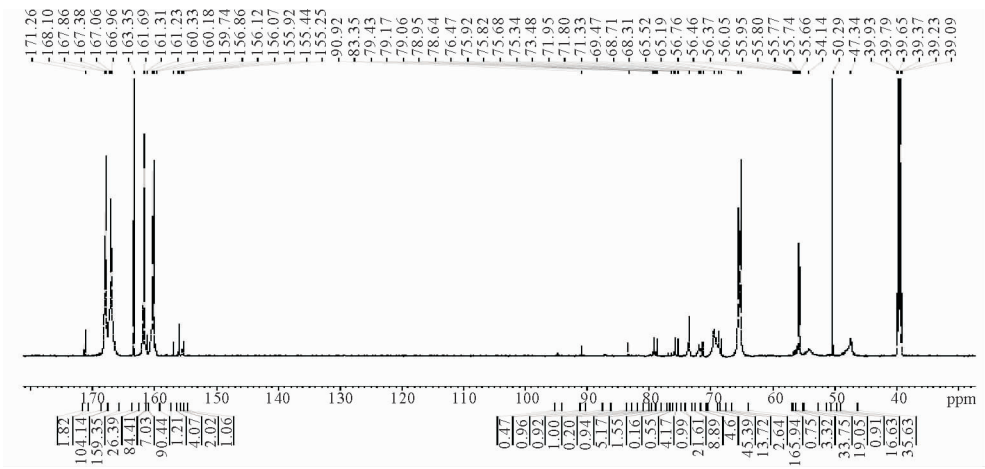


图 1 MUF₀ ¹³C-NMR 谱图
Fig. 1 ¹³C-NMR spectrum of sample MUF₀

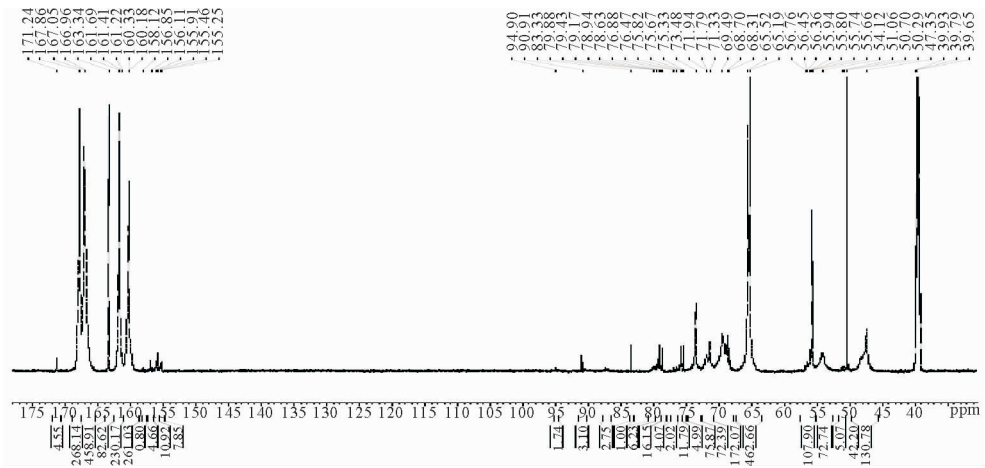


图 2 S₂MUF ¹³C-NMR 谱图
Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of sample S₂MUF

从表 2 可知,MUF₀ 中羟甲基含量 49.6%、亚甲基桥键 16.4%、亚甲基醚键 18.5%、三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键 10.5%。S₂MUF 中羟甲基含量 44.5%、亚甲基桥键 19.6%、亚甲基醚键 16.5%、三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键 11.6%。对比羟甲基、亚甲基桥键及亚甲基醚键吸收峰的相对比例,S₂MUF 中亚甲基桥键和醚键比例较 MUF₀ 高,并且共缩聚产生的亚甲基醚键也较 MUF₀ 高,说明 S₂MUF 缩聚反应程度较高。

2.3 FT-IR 分析

三聚氰胺-尿素-甲醛树脂各吸收峰对应官能团的归属参照文献[17]:在 3 300~3 500 cm⁻¹ 为 N—H 伸缩振动峰,1 660 cm⁻¹ 为 C=O 振动吸收峰,1 553 cm⁻¹ 为三嗪环中的 N—C=N 的弯曲与环的变形振动吸收峰,1 372 cm⁻¹ 为 —CH₂ 的弯曲振动吸收,1 257 cm⁻¹ 为 CH₃O— 反对称伸缩、1 130 cm⁻¹ 为 C—O—C 对称伸缩振动,1 000 cm⁻¹ 左右为 —CH₂OH 强吸收峰,羟甲基中 C—O 的伸缩振动

以及 N—H 摇摆振动吸收,900 cm⁻¹ 为三嗪环中的 C 与邻近环外的 H 之间形成的 C—H 变形振动吸收峰,815 cm⁻¹ 是三聚氰胺的面外环振动特征吸收峰,770 cm⁻¹ 附近吸收峰为酰胺中的 C—H 变形振动。

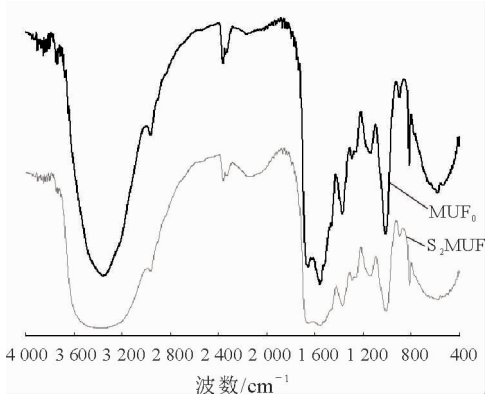


图 3 胶黏剂红外谱图
Fig. 3 FT-IR results of MUF₀ and S₂MUF adhesive
图 3 是 MUF₀ 和 S₂MUF 树脂红外谱图,两种树脂的红外光谱谱形基本一致,但 S₂MUF 在 1 530

~1 600 cm⁻¹和 1 600~1 630 cm⁻¹酰胺特征峰吸收谱带由明显双肩峰变成单肩峰,表明蛋白质基团增加。由此推断,蛋白质的游离氨基、羧基与三聚氰胺-尿素-甲醛树脂发生了交联反应。

2.5 DMA 分析

图 4 分别为普通三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF₀)和 10%大豆蛋白降解液改性的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(S₂MUF)动态热机械性能测试结果。

由图 4 可知,随着温度的上升,树脂的流动性逐渐增加,弹性模量开始下降,当温度上升至 100℃左右时,S₂MUF 先于 MUF₀ 树脂开始固化,弹性模量开始迅速增加。随着固化交联程度的加深,分子链不断增长,储能模量上升很快,在某个特定的温度条件下短时间内获得较高的弹性模量,S₂MUF 能达到的最高模量值要高于 MUF₀。MUF₀ 和 S₂MUF 分别从 160℃、210℃开始丧失机械性能,由此说明,S₂MUF 热稳性较 MUF₀ 差。但是,在整个过程中,相同温度下 S₂MUF 弹性模量始终比 MUF₀ 高。

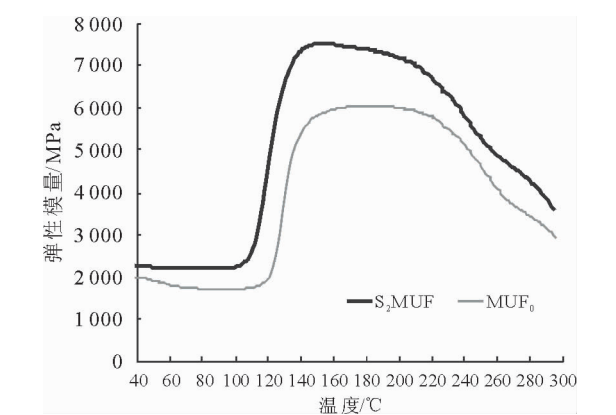


图 4 胶黏剂 DMA 曲线

Fig. 4 DMA results of MUF₀ and S₂MUF

3 结论与讨论

影响 MUF 树脂游离甲醛含量的关键是合成 MUF 树脂中甲醛与尿素和三聚氰胺物质的量比,一般情况下摩尔比越小,游离甲醛含量越低^[18]。但是,一味降低摩尔比,会导致 MUF 树脂交联度下降,初黏性降低,并且人造板力学性能变差,难以满足使用要求。而本研究,在没有改变 MUF 合成摩尔比的前提下,加入大豆蛋白降解液改性,可以明显地提高胶黏剂机械性能和降低游离甲醛。

羟甲基是树脂分子链增加、交联反应的基础和前提,最终树脂产品中羟甲基含量的多少可以反映树脂缩聚程度的大小^[16]。羟甲基含量越高,代表加成反应进行得比较彻底和完全,而亚甲基桥键和亚

甲基醚键是通过反应过程消耗羟甲基后转化而来的。那么,如果亚甲基桥键和醚键所占比例较高,缩聚程度较深,并且三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键越高,体系的交联度越高^[19]。在三聚氰胺-尿素-甲醛树脂制备过程中加入大豆蛋白降解液,可以提高 MUF 树脂中的亚甲基桥键、亚甲基醚键和三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键含量,最终提高树脂的缩聚程度和交联度,从而提高树脂的机械性能和降低树脂游离甲醛含量。

MUF 可以与大豆蛋白酰胺区的基团发生交联反应^[20],树脂具有较高的缩聚度和交联度,可以保证树脂足够的机械强度。DMA 测试结果证明,以大豆蛋白降解液改性 MUF,可以显著改善最终胶合产品的热机械性能。

参考文献:

[1] 周文瑞,李建章,李文军,等.脲醛树脂胶黏剂及制品低毒化研究进展[J].中国胶黏剂,2002,13(1):54-58.
ZHOU W R,LI J Z,LI W J,*et al.* Progress pf UF resin and toxicity products[J]. China Adhesives,2002,13(1):54-58. (in Chinese)

[2] 费广泰.我国合成胶粘剂工业的发展[J].中国胶粘剂,2000,9(4):39-43.
FEI G T. Development of Chinese adhesives industry[J]. China Adhesives,2000,9(4):39-43. (in Chinese)

[3] 李改云,吴玉章,李伯涛,等.三聚氰胺改住脲醛树脂的合成及其在阻燃胶合板中的应用[J].南京林业大学学报:自然科学版,2012,36(4):103-106.
LI G Y,WU Y Z,LI B T,*et al.* Synthesis of melamine modified urea formaldehyde resins and its application [J]. Journal of Nanjing Forestry University:Nature Science,2012,36(4):103-106. (in Chinese)

[4] 杜昌镇,顾继友.三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂研究进展[J].粘接,2001,22(5):29-32.

[5] JANG Y W,HUANG J,LI K C. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2011,31:754-759.

[6] LIN Q,CHEN N,BIAN L,*et al.* Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives,2012,34:11-16.

[7] 吴志刚,雷洪,杜官本.大豆蛋白的碱处理研究[J].林业科技开发,2012,26(5):75-78.

[8] 雷洪,吴志刚,杜官本,等.交联改性大豆蛋白胶胶合板的工艺及湿剪切强度研究[J].木材工业,2013,27(2):8-11.
LEI H,WU Z G,DU G B,*et al.* Application of soy protein-based adhesives modified by cross-linker[J]. China Wood Industry,2013,27(2):8-11. (in Chinese)

[9] LEI H,WU Z,DU G. Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2014,50:199-203.

HU J P, LIN J G, LIN Y M, *et al.* Effects of different surface roughness on painting properties of *Betula luninifera* wood [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2014, 29 (2): 213-216. (in Chinese)

[9] 刘一星,于海鹏. 透明涂饰对木材纹理等视觉特征的影响[J]. 林业科学, 2006, 42(12): 91-95.

LIU Y X, YU H P. Effect of clear lacquer on textural vision of wood surface [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2006, 42(12): 91-95. (in Chinese)

[10] 于海鹏,刘一星,罗光华. 聚氨酯清漆透明涂饰木材的视觉物理量变化规律[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(4): 463- 468.

YU H P, LIU Y X, LUO G H. Changing rules of visual physical parameters of wood coate by clear polyurethane lacquer [J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(4): 463- 468. (in Chinese)

[11] MIRELA, VLAD-CRISTEA. Nanocharacterization techniques for investigating the durability of wood coatings[J]. European Polymer Journal, 2011, 8(3): 436-439.

[12] 梁善庆,彭立民,傅峰. 5 种珍贵木材涂饰色度学变化及性能评价[J]. 木材加工机械, 2014(3): 16-21.

LIANG S Q, PENG L M, FU F. Painting chromaticity change and property assessment for five precious woods [J]. Wood Processing Mechanics, 2014(3): 16-21. (in Chinese)

[13] 黎小波,龙涛,李秀荣,等. 观光木木材涂饰工艺研究[J]. 森林工程, 2013, 29(6): 62-65.

LI X B, LONG T, LI X R, *et al.* Research on the painting process of tsoongiodendron odorum wood [J]. Forest Engineering, 2013, 29(6): 62-65. (in Chinese)

[14] 史建伟. 木家具漆膜附着力的影响因数[J]. 北京农业, 2011 (6): 169-170.

[15] 王泽坤. 广西三种人工林木材机械加工与透明涂饰性能研究 [D]. 广西: 广西大学, 2014.

[16] 胡吉萍. 福建四种实木家具用材涂饰性能的研究 [D]. 福建: 福建农林大学, 2013.

(上接第 264 页)

[10] GAO Q, SHI Q, ZHANG S. Soybean meal-based adhesive enhanced by MUF resin [J]. J. Appl. Polym. Sci. , 2008, 125: 3676-3681.

[11] LORENZ L, FRIHART C , WESCOTT J. Chromatographic analysis of the reaction of soy flour with formaldehyde and phenol for wood adhesives [J]. J. Am. Oil Chem. Soc. , 2007, 84: 769-779.

[12] 雷洪,杜官本, Pizzi A. ,等. 乙二醛对蛋白基胶黏剂结构及性能的影响研究[J]. 西南林业大学学报, 2011, 31(2): 70-73.

LEI H, DU G B, PIZZI A. , *et al.* Effects of glyoxal on chemical structure and properties of protein-based adhesives [J]. Journal of Southwest Forest University, 2011, 31(2): 70-73. (in Chinese)

[13] IMAN M, MAJI T. Effect of crosslinker and nanoclay on jute fabric reinforced soy flour green composites [J]. J. Appl. Polym. Sci. , 2013, 127: 3987-3996.

[14] LIN Q, CHEN N, BIAN L, *et al.* Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 34: 11-6.

[15] LIU Y, LI K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27: 59-67.

[16] 王辉. MUF 共缩聚树脂的合成、结构及性能研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2013.

[17] 韩书广, 黄润州, 吴羽飞. 改性脲醛树脂合成工艺因素与质量指标关系研究 [J]. 西北林学院学报, 2010, 25(4): 175-180.

HAN S G, HUANG R Z, WU Y F. Relationship between synthesis process factors and quality index of modified UF resin [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2010, 25(4): 175-180. (in Chinese)

[18] GU L, ZHU L, LUO Y. ¹³C-NMR analysis of UF resin [J]. China Adhesive, 2005, 14(9): 23-25.

[19] 王辉, 杜官本, 梁坚坤. 三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析 [J]. 西北林学院学报, 2013, 28(4): 166-169.

WANG H, DU G B, LIANG J K. Curing process of MUF co-polymer resin [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2013, 28(4): 166-169.

[20] 孙恩惠, 黄红英, 武国峰, 等. 大豆蛋白改性脲醛树脂胶的合成及降解性研究 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2014, 24 (1): 97-101.

SUN E H, HUANG H Y, WU G F. Synthesis and biodegradation characteristics of urea-formaldehyde resin modified with soy protein [J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2014, 24(1): 97-101. (in Chinese)