

碱性条件下脲醛树脂胶黏剂体系竞争反应的 ESI-MS 研究

梁坚坤¹, 潘昌仁¹, 余丽萍^{2*}, 吴志刚^{2,3*}, 杜官本³, 李涛洪³, 张本刚³

(1. 凯里学院, 贵州 黔东南 556011; 2. 贵州大学 林学院, 贵州 贵阳 550025;
3. 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:采用电喷雾电离质谱(ESI-MS)技术深入解析尿素-甲醛(UF)在碱性体系中化学结构的分布情况,揭示 UF 在碱性体系的反应规律。结果表明:1)UF 碱性体系中羟甲基化结构主要有二羟甲基脲、一羟甲基脲和三羟甲基脲。其含量高低为二羟甲基脲>一羟甲基脲>三羟甲基脲。四羟甲基脲难以形成,但可以产生类似于四羟甲基脲的二羟甲基 Uron 结构。2)羟甲基脲之间发生缩合反应形成真正意义醚键结构 R₁-CH₂-O-CH₂-R₂,但并不完全是半缩醛结构(R-CH₂-O-CH₂OH),且同系物分布符合高斯分布规律。3)反应温度的升高并不能增加羟甲基脲的缩合程度,缩聚物的形成、分布及含量与反应历程有关。该研究工作的开展为 UF 碱性反应历程的解析提供有效的数据和理论支撑,同时也拓展了 ESI-MS 在 UF 体系的结构和反应历程上的应用。

关键词:尿素-甲醛树脂;木材胶黏剂;碱环境;竞争反应;ESI-MS

中图分类号:S781.6 文献标志码:A 文章编号:1001-7461(2019)06-0160-06

Competitive Reaction of Urea-formaldehyde Resin Adhesive under Alkaline Conditions by ESI-MS

LIANG Jian-kun¹, PAN Chang-ren¹, YU Li-ping^{2*}, WU Zhi-gang^{2,3*}, DU Guan-ben³,
LI Tao-hong³, ZHANG Ben-gang³

(1. Kaili University, Qiandongnan 556011, Guizhou, China;
2. Forestry College, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;
3. Southwest Forestry University, Key Laboratory of Wood Adhesives and Adhesives in Yunnan Province, Kunming 650224, Yunnan, China)

Abstract: Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) was used to analyze the distribution of various structures in urea-formaldehyde (UF) alkaline system and to reveal the reaction regularity of UF system. The results showed that the proportions of the structures that were detected in the system were in the order of dihydroxymethyl urea>monohydroxymethyl urea>trihydroxymethyl urea. Tetrahydroxymethyl urea was difficult to form, but it could produce dihydroxymethyl urea structure similar to tetrahydroxymethyl urea. Real ether bond structure R₁-CH₂-O-CH₂-R₂ was formed by the condensation reaction between hydroxymethyl urea, but it was not completely semi-acetal structure (R-CH₂-O-CH₂OH), and the homologue distribution conformed to the Gauss distribution law. The condensation degree of hydroxymethylurea did not increase with the increase of reaction temperature. The formation, distribution and contents of the condensates were related to the reaction process. The research results would provide effective data and theoretical support for the analysis of UF alkaline reaction process and expand the application of ESI-MS in the structure and reaction process of UF system.

收稿日期:2018-12-12 修回日期:2019-04-24

基金项目:凯里学院博士启动专项课题(BS201810);贵州省科技支撑项目([2019]2308);国家自然科学基金项目(31800481);贵州省林业厅项目([2017]14)。

作者简介:梁坚坤,男,副教授,博士,研究方向:木材胶粘剂。E-mail:dushimensheng@126.com

* 通信作者:余丽萍,女,副教授,硕士生导师,研究方向:木材功能改性。E-mail:ylpgzu@163.com

吴志刚,男,副教授,硕士生导师,研究方向:森林资源综合利用。E-mail:wzhiang9@163.com

Key words: UF resin; wood adhesive; alkaline condition; competitive reaction; ESI-MS

脲醛(UF)树脂是人造板中使用最为广泛的基础胶黏剂^[1-7]。UF 树脂的传统制备工艺为“碱-酸-碱”,研究表明起始碱性阶段主要是为了尿素与甲醛充分的羟甲基化反应,酸性阶段主要是树脂化过程,最后调碱性主要是为了贮存和使用的方便^[4,7]。经典合成 UF 理论^[8]认为,碱性条件下主要是发生羟甲基化,会有少量的醚键($-\text{NRCH}_2\text{OCH}_2\text{NR}$)产物,几乎不形成桥键结构($-\text{NRCH}_2\text{NR}-$)。更有学者^[9]认为,碱性条件下没有真正的醚键产物,只是羟甲基半缩醛结构($-\text{NRCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$),此观点是基于经典有机化学理论中由醇形成醚键需要在强酸条件下形成。事实上,碱性条件下桥键、Uron 环醚键、直链醚键以及羟甲基半缩醛结构的形成存在竞争关系,尿素结构中存在酰胺基结构,形成的羟甲基脲不同于简单意义的醇。但碱性条件下形成桥醚键的竞争关系依然存在歧义;在醚键中也存在 Uron 环分子内醚键和分子间醚键的竞争关系。

目前,常用于研究 UF 分析的有 ^{13}C 核磁共振(^{13}C -NMR)^[4-7]、电喷雾电离质谱(ESI-MS)^[4,10-11]、基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)^[12-13]、傅氏转换红外线光谱分析仪(FT-IR)^[14]和差示扫描量热仪(DSC)^[15]等。核磁共振灵敏度较低,对于一些含量较低的结构并不能很好表征。MALDI-TOF-MS 和 ESI-MS 两者都是软电离,但后者更适合于 1 000 u 以下相对分子质量(M_r)结构的分析^[16],当然也更适合 UF 体系。在胶黏剂合成结构表征上,以 A. Pizzi 为代表的学者^[12-13,17-18],普遍使用的是基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)技术,基于 MALDI 是一种软电离方式,基质从激光中吸收能量传递给分子,而电离过程中将质子转移到分子或从分子得到质子,而使分子电离。特别是对于生物大分子和热敏感或不挥发的化合物效果明显。但 1 000 u 以下分子量的结构可能会被基质峰干扰,加之样品在离子化过程中可能会光降解,无法分析非共价键的相互作用^[16]。此外,应用 MALDI-TOF-MS 技术表征胶黏剂结构的文献中存在较多的 $[\text{M} \pm 4\text{H}]$ ^[12],增加了分析的复杂性和不确定性。UF 树脂在水溶液中的连续体量一般不超过 1 000 u。因此,以杜官本^[17,19]为代表的国内学者认为另一种软电离技术-电喷雾电离质谱(ESI-MS)技术更适用于脲醛树脂结构分析,得到的都是准分子离子峰^[16-17,20],可以准确地分析分子结构,为结构分析和合成过程推导提供可靠的数据支撑。

UF 的反应较为复杂,对树脂分子的结构分析及反应过程解析很难准确定位^[21-22]。本研究采用的是 ESI-MS 分析方法,得到准分子离子峰可直观地给出聚合物 M_r 分布的有关信息,利用 ESI-MS 图谱特有的规律深入的解析 UF 体系中各种结构的分布情况,为 UF 碱性反应历程的解析提供有效的数据和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验原料

尿素:纯度 99%,国药集团化学试剂有限公司;NaOH:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醛:质量分数 37.5%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

称取一定质量的尿素(U)放入三口烧瓶中,再称取一定量的甲醛溶液,添加对应质量的蒸馏水,使得 U 的摩尔浓度达到 0.2 mol/L, F/U 的摩尔比为 1,调节控制 pH 值 8~9,再将水浴温度分别控制在 50、60、70、80℃,搅拌反应 1 h 后出料取样分别编号为 L-B1、L-B2、L-B3、L-B4。

1.3 电喷雾电离质谱(ESI-MS)分析

本研究所用仪器为 Waters 公司的 XEVO-TQS # WAA164 型质谱仪,相应参数:离子源为 ESI^+ ;质量分析器的低端分辨率/高端分辨率为 2.9/14.3;离子能量为 0.3 eV;进样速率为 5 $\mu\text{g/s}$ 。图谱处理软件为 Waters 质谱仪自配的质谱数据软件。

2 结果与分析

图 1 是 L-B1~L-B4 4 个样品的 ESI-MS 谱图,图 2 是它们的缩聚部分对比图。根据文献研究^[8,12,21],主要吸收峰归属如表 1 所示。结合图 1 和表 1 可知,L-B1~L-B4 4 个样品的 ESI-MS 谱图中均出现了大量归属于羟甲基脲结构的(113、143、173 u)吸收峰,表明 UF 碱性体系中发生了明显羟甲基化,这与相关文献研究相符^[8]。这 3 个峰在 4 个谱图相对丰度 143 u>113 u>173 u,显示出各羟甲基化结构在不同反应温度下稳定的结构分布。同时也表明羟甲基化需要的活化能较低,反应达到平衡状态需要的时间较短。值得注意的是,本研究 F/U 的摩尔比为 1,根据 De Jong^[23]的理论,反应主要生成物本该是一羟甲基脲 UF_1 (113 u),本研究结果反而却是二羟甲基脲 UF_2 (143 u)相对含量居高。 UF_1 的反应活性要大于 UF_2 ,生成的 UF_1 参与缩聚反应的程度要大于 UF_2 ,导致最终分布的羟甲基化

结构中 UF₂ 的相对含量最多。

表 1 ESI-MS 的主要峰值归属结果

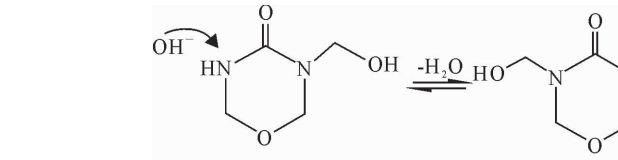
测试值 [M+Na] ⁺ /u	化学结构类型
113	U-CH ₂ OH
143	U-(CH ₂ OH) ₂
173	U-(CH ₂ OH) ₃
203	U-(CH ₂ OH) ₄ U-(CH ₂ OH) ₃ OCH ₂ OH
125	未取代 Uron 环
155	U-CH ₂ -U 一羟甲基 Uron 环
185	U-CH ₂ -U-CH ₂ OH U-CH ₂ -O-CH ₂ -U 二羟甲基 Uron 环
215	U(-CH ₂ OH)-CH ₂ -U-CH ₂ OH U-CH ₂ -U(-CH ₂ OH) ₂ U-CH ₂ -O-CH ₂ -U-CH ₂ OH
245	U(-CH ₂ OH) ₂ -CH ₂ -U-CH ₂ OH U-CH ₂ -O-CH ₂ -U(-CH ₂ OH) ₂ U(-CH ₂ OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -U-CH ₂ OH
227	U-CH ₂ -U-CH ₂ -U
257	U-CH ₂ -U-CH ₂ -O-CH ₂ -U U-CH ₂ -U-CH ₂ -U-CH ₂ OH
287	U-CH ₂ -O-CH ₂ -U-CH ₂ -O-CH ₂ -U U-CH ₂ -O-CH ₂ -U-CH ₂ -U-CH ₂ OH
317	U-CH ₂ -O-CH ₂ -U-CH ₂ -O-CH ₂ -U-CH ₂ OH

尿素的羟甲基化是一个逐步加成的过程,生成一羟甲基脲后逐步生成二、三、四羟甲基脲,而尿素分子与 3 个及以上的甲醛分子反应难度会不断增大,因为二羟甲基脲的羟甲基对邻氮与甲醛(或甲二醇)的亲核加成反应产生空间位阻效应,使得三羟甲基脲的生成难度增大,而四羟甲基脲的生成存在很大空间位阻效应,在这样的条件下难以形成,ESI-MS 图中 203 u 四羟甲基脲峰没有出现也表明这一观点的正确性。

图 1 和表 1 中 155、185、215、245 u 对应的可能是两分子尿素缩合产物或者单分子 Uron 结构,相差 30 是甲醛的分子量,这 2 类结构的界定直接影响 U-F 碱性体系的反应规律,但以往的研究并未过多的关注。

有学者质疑 ESI-MS 存在同分异构现象而无法定位分子结构并导致反应历程的不确定性,其实不然。图 1 中 4 张图中均出现了少量的 155 u 的峰值,此处的归属有 2 种结构:一种是一羟甲基 Uron 环,一种是以亚甲基桥键(-CH₂-)连接的 U-CH₂-U。现有研究已经证实 UF 弱碱性条件下形成的均为亚甲基醚键(-CH₂-O-CH₂-),几乎观察不到亚甲基桥键(-CH₂-)连接的结构,因此 155 u 对应的结构更有可能归属于一羟甲基 Uron 环,其形成机理如式(1)所示。

同时,图 1 中并未观察到归属于未取代 Uron 环结构的 125 u 峰值,表明碱性条件下对称结构的二羟甲基脲(UF₂)难以分子内脱水形成 Uron 结构,却出现了少量的归属于一羟甲基 Uron 环的 155 Da 峰值,这是因为 UF₂ 环内脱水的活化能较高,两羟甲基发生碰撞需要克服较大的转动能和张力,而三羟甲基脲(UF₃)由于 N 原子一边有两羟甲基,同性排斥,降低了环内两羟甲基碰撞反应的转动能和

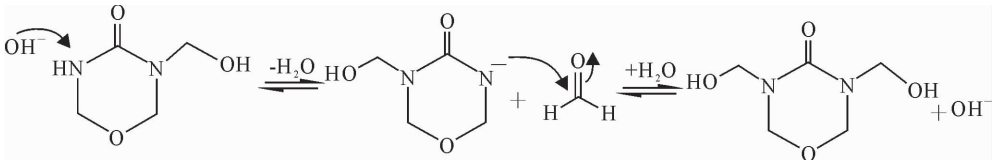


张力,最终在 ESI-MS 图中存在 155 u 的单取代 Uron 环,而没有 125 u 处的 Uron 环。

同理,185 u 可以归属于二羟甲基 Uron 环或 2 个一羟甲基脲(UF₁)分子间脱水形成 U-CH₂-O-CH₂-U。其中二羟甲基 Uron 环结构类似于四羟甲基脲,现有研究报道中并未观察到四羟甲基脲,但可能形成二羟甲基 Uron 结构,原因在于形成路径的不同,规避了空间位阻的影响,其形成机理如式(2)所示。

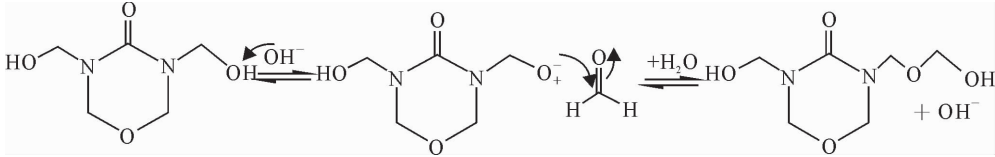
以此类推,185 u 处可能存在 2 个同系物系列,Uron 系列和两分子羟甲基脲缩聚产物系列,E. J. Kibrik 等^[9]研究认为碱性条件下 UF 树脂结构中并没有产生 R₁-CH₂-O-CH₂-R₂ 醚键结构,很可能只是半缩醛结构 R-CH₂-O-CH₂OH。这些结构上的分歧很多被忽略,该如何界定这需要充分的提炼图

谱信息进行综合分析,215 u 和 245 u 假如以 Uron 环结构归属,那么呈现的结构必定是在二羟甲基 Uron 环(185 u)基础上产生半缩醛结构(R-CH₂-O-CH₂OH),其形成机理如式(3)所示,显然这需要较多的游离甲醛,仅 185 u 归属于 Uron 系列结构就需

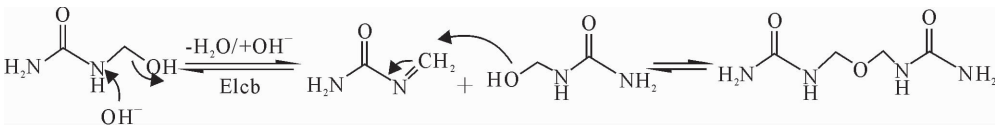


要消耗 4 分子甲醛,而 F/U 的摩尔比为 1,显然无法形成如此高相对丰度的半缩醛 Uron 环结构,那么 185、215、245 u 的结构必定含有其他同分异构体。而 2 个一羟甲基脲(UF₁)分子间脱水可以形成 U-CH₂-O-CH₂-U,其形成机理如式(4)所示,185、215、245 u 系列也就很可能大部分归属于两分子羟甲基脲缩聚产物结构。同时,有研究表明 ESI-MS

中同系物的相对丰度符合高斯分布规律,显然 185、215、245 u 峰值并未呈现如此分布,那么在这一层面分析,185、215、245 u 峰值归属的结构中必定存在 Uron 环同系物和两分子缩聚产物相间分布。综上所述,碱性条件下 UF 体系中羟甲基脲发生了一定程度的缩合,形成了真正意义上的醚键结构,不全是半缩醛结构。



(3)



(4)

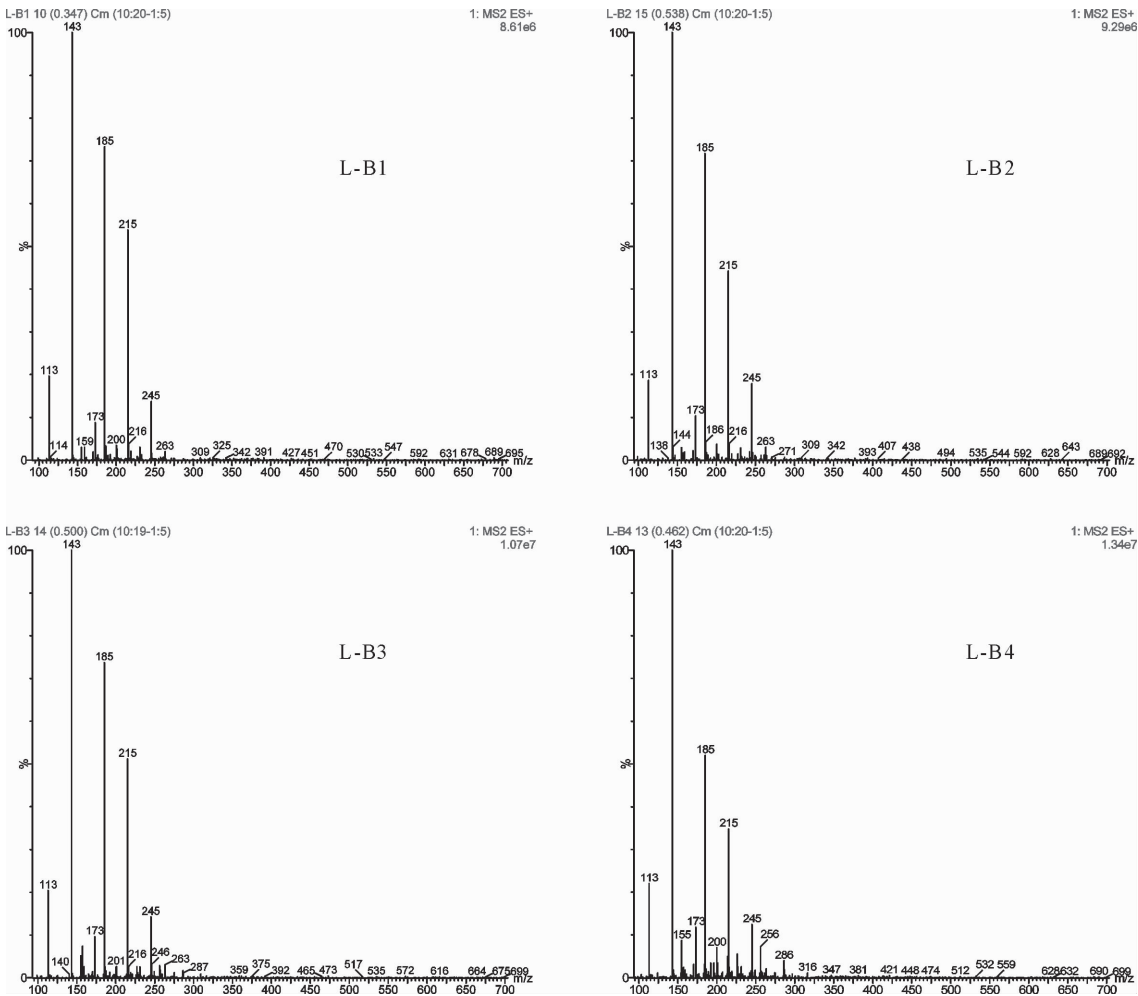


图 1 L-B1、L-B2、L-B3 和 L-B4 样品的 ESI-MS 图谱

Fig.1 ESI-MS spectra of sample L-B1,L-B2,L-B3 and L-B4

由图 2 可知,通过比较,50~80℃ 4 个温度下部分缩聚反应产物的基本分布没有太大的变化。这与利用模型化合物二羟甲基脲的研究情况类似^[21],说明一定范围下反应体系温度对于基元反应最终产物的基本分布影响不大。提高温度,并没有更多的缩

聚产物出现。可能原因是 U-F 碱性体系主要发生羟甲基化反应,且羟甲基化需要的活化能较低,在 50℃ 条件下就已经可以快速反应达到平衡状态,同时 UF 碱性体系中缩聚反应程度有限,温度的影响不明显。

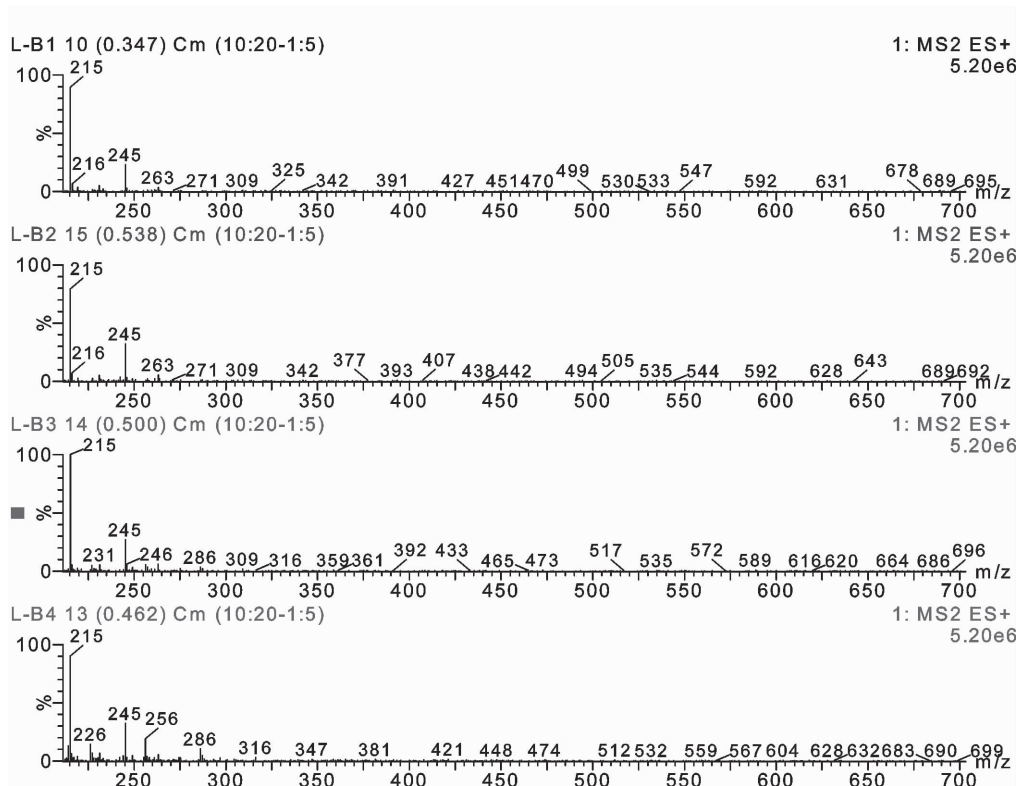


图 2 L-B1、L-B2、L-B3 和 L-B4 样品的 ESI-MS 图谱的部分对比

Fig. 2 The part of comparison chart of ESI-MS spectra of sample L-B1,L-B2,L-B3 and L-B4

3 结论

本研究借助 ESI-MS 分析尿素-甲醛体系在弱碱条件下的反应历程,主要结论如下。

碱性条件下,尿素-甲醛体系羟甲基化结构主要有二羟甲基脲、一羟甲基脲和三羟甲基脲,含量高低为二羟甲基脲>一羟甲基脲>三羟甲基脲,四羟甲基脲难以形成,但可以产生类似于四羟甲基脲的双取代 Uron 结构。

碱性条件下,羟甲基脲之间也能发生缩合反应,形成真正意义醚键结构 $R_1-CH_2-O-CH_2-R_2$,但并不完全是半缩醛结构 $(R-CH_2-O-CH_2OH)$,且同系物分布符合高斯分布规律。

碱性条件下,反应温度的升高并不能提高羟甲基脲的缩合程度,缩聚物的形成、分布和含量与反应历程有关。

该研究结果为 UF 碱性反应历程的解析提供有效的数据和理论支撑,也拓展了 ESI-MS 在 UF 体系的结构和反应历程上的应用。

参考文献:

[1] 王辉,吴志刚,席雪冬,等. 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[J]. 西北林学院学报,2016,31(1):260-264,270.

WANG H, WU Z G, XI X D, Synthesis and study of a new melamine-urea-formaldehyde resin (Ⅰ)——MUF resin modified by degraded soy-protein[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(1): 260-264, 270. (in Chinese)

[2] 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.

DU G B. The influence of condensations conditions on the structure of UF resin[J]. Adhesion, 2000, 21(1): 12-16. (in Chinese)

[3] 刘源松, 关明杰, 张志威, 等. 木质素改性脲醛树脂对竹层积材甲醛释放量及胶合性能的影响[J]. 林业工程学报, 2017, 2(3): 28-32.

LIU Y S, GUAN M J, ZHANG Z W, *et al.* Effect of lignin modified urea-formaldehyde resin on the formaldehyde emission and bonding performance of bamboo laminated timber[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(3): 28-32. (in Chinese)

[4] 梁坚坤, 李涛洪, 郭晓申, 等. 二羟甲基脲与三聚氰胺共缩聚反应研究[J]. 中国胶粘剂, 2014, 25(5): 241-244.

LIANG J K, LI T H, GUO X S, *et al.* Study on copolycondensation between dimethylol urea and melamine[J]. China Adhesives, 2014, 25(5): 241-244. (in Chinese)

[5] BYUNG-DAE P, JAE-WOO K. Dynamic mechanical analysis of urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde-to-urea molar ratios[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108: 2045-2051.

[6] 廖晶晶, 周晓剑, 杜官本, 等. 聚酰胺-胺添加比例对超支化聚合物改性脲醛树脂的影响[J]. 林业工程学报, 2016, 1(3): 21-26.

- LIAO J J,ZHOU X J,DU G B,*et al.* Effects of different poly (amidoamine)s additions on the properties of hyperbranched polymer modified urea-formaldehyde resin[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(3):21-26. (in Chinese)
- [7] LI T H,GUO X S,LIANG J K,*et al.* Competitive formation of the methylene and methylene ether bridges in the urea-formaldehyde reaction in alkaline solution;a combined experimental and theoretical study[J]. Wood Science and Technology,2015,49(3):475-493.
- [8] 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,2009.
- [9] KIBRIK E J,STEINHOF O,SCHERR G,*et al.* Proof of ether-bridged condensation products in UF resins by 2D NMR spectroscopy[J]. Journal of Polymer Research,2013,20:79-88.
- [10] 曹明,雷洪,李涛洪,等. 三乙酸甘油酯对酚醛树脂固化的影响[J]. 林业工程学报,2017,2(2):16-21.
CAO M,LEI H,LI T H,*et al.* Effects of glyceryl triacetate on curing behavior of phenolic resin[J]. Journal of Forestry Engineering,2017,2(2):16-21. (in Chinese)
- [11] 张齐,丁志彬,孙楠,等. 新型 4-吡啶基-2-氨基嘧啶类化合物的合成及其生物活性[J]. 林业工程学报,2017,2(1):51-56.
ZHANG Q,DING Z B,SUN N,*et al.* Synthesis and biological activity of novel 4-pyridyl-2-aminopyrimidine derivatives[J]. Journal of Forestry Engineering,2017,2(1):51-56.
- [12] DESPRES A,PIZZI A,PASCH H,*et al.* Comparative ^{13}C -NMR and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight analyses of species variation and structure maintenance during melamine-urea-formaldehyde resin preparation [J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,106(2):1106-1128.
- [13] HOONG Y B,PIZZI A,CHUAH L A,*et al.* Phenol-urea-formaldehyde resin co-polymer synthesis and its influence on *Elaeis palm* trunk plywood mechanical performance evaluated by ^{13}C NMR and MALDI-TOF mass spectrometry[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives,2015,63:117-123.
- [14] 李爱萍,阚成友,杜奕,等. 脲醛树脂合成反应过程的 FTIR 研究[J]. 物理化学学报,2006,22(7):873-877.
LI A P,KAN C Y,DU Y,*et al.* Study on the evolvement of structure in synthesis of urea-formaldehyde resins by FTIR [J]. Acta Phys.-Chim. Sin.,2006,22(7):873-877. (in Chinese)
- [15] 吴志刚,杜官本,雷洪,等. UFC 和大豆蛋白制备环保脲醛树脂[J]. 林业工程学报,2016,1(1):31-36.
- WU Z G,DU G B,LEI H,*et al.* Preparation of eco-friendly urea-formaldehyde resin by urea-formaldehyde precondensate and soy protein[J]. Journal of Forestry Engineering,2016,1(1):31-36. (in Chinese)
- [16] 张旭,宋风瑞,王隶书,等. 人参与藜芦配伍化学成分变化的 HPLC-ESI-MS 与 ESI-MS 研究[J]. 化学学报,2007,65(9):829-833.
ZHANG X,SONG F R,WANG L S,*et al.* Studies on the content variation of chemical constituents during the combination of ginseng with *Veratrum nigrum* by ESI-MS and HPLC-ESI-MS[J]. Acta Chimica Sinica,2007,65(9):829-833. (in Chinese)
- [17] PASCH H,PIZZI A,RODE K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins[J]. Polymer,2001,42(18):7531-7539.
- [18] PIZZI A,PASCH H,SIMON C,*et al.* Structure of resorcinol, phenol, and furan resins by MALDI-TOF mass spectrometry and ^{13}C NMR[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,92(4):2665-2674.
- [19] 梁坚坤,丁跃,吴志刚,等. 碱性条件下模型化合物 UF 反应体系的 ESI-MS 研究[J]. 粘接,2017,38(10):26-30.
LIANG J K,DING Y,WU Z G,*et al.* An ESI MS study on UF reaction system of model compounds under alkaline conditions[J]. Adhesion,2017,38(10):26-30. (in Chinese)
- [20] 王璇,吴志刚,董莹莹,等. 羟甲基酚制备单宁基胶黏剂与性能[J]. 西北林学院学报,2017,32(1):234-238.
WANG X,WU Z G,DONG J Y,*et al.* Preparation and performance of tannin-based adhesive crolinked by hydroxymethyl phenol [J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32(1):234-238. (in Chinese)
- [21] 梁坚坤,李涛洪,曹明,等. 碱催化三聚氰胺甲醛体系中的竞争关系[J]. 森林与环境学报,2017,37(2):251-256.
LIANG J K,LI T H,CAO M,*et al.* Study on the competitive relationships of the base-catalytic melamine formaldehyde system[J]. Journal of Forest and Environment,2017,37(2):251-256. (in Chinese)
- [22] 杜官本. 尿素与甲醛加成及缩聚产物 ^{13}C -NMR 研究[J]. 木材工业,1999,13(4):9-13.
DU G B. ^{13}C -NMR study of urea-formaldehyde adducts and resins[J]. China Wood Industry,1999,13(4):9-13. (in Chinese)
- [23] JONG D J I. The reaction of urea with formaldehyde[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas,1952,71(7):643-660.