

# 不同合成树脂工艺对改性材性能影响研究

覃引鸾<sup>1,2</sup>,李建章<sup>1\*</sup>,李萍<sup>1</sup>

(1. 北京林业大学,北京 100083;2. 广西生态工程职业技术学院,广西 柳州 545004)

**摘要:**为研究树脂对改性材性能的影响,采用2种不同工艺合成三聚氰胺-脲醛树脂(MUF),测试了树脂的相关性能。结果表明,不同合成工艺路线下制备的MUF树脂在固体含量、粘度、固化时间、游离甲醛含量间存在显著差异。最终树脂的分子结构类型相似性极高,但相同结构组分在不同树脂中所占比例各有差异。羟甲基基团在MUF2中所占比例高,而亚甲基桥键及醚键在MUF1中含量高。MUF1改性材的增重率(weight percent gain, WPG)值更大,但MUF2改性材的抗溶胀性(anti-swelling efficiency, ASE)和体积膨胀率(bulking rates, B)更高,MUF2改性材的尺寸稳定性更好。

**关键词:**MUF 树脂;不同工艺;核磁共振;红外光谱

**中图分类号:**S781.7      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2021)04-0198-06

Effects of Different Synthetic Resin Processes on the Properties of Modified Wood

QIN Yin-luan<sup>1,2</sup>, LI Jian-zhang<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1</sup>

(1. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Guangxi Eco-Engineering Vocational and Technical College, Liuzhou 545004, Guangxi, China)

**Abstract:** In order to study the effect of resin on the properties of modified materials, melamine-urea-formaldehyde(MUF)resins were synthesized by two different processes and their properties were tested. The results showed that there were significant differences in solid content, viscosity, curing time and free formaldehyde content. The molecular structure of the final resin was very similar, but the proportions of the same structure components in different resins were different. The proportion of hydroxymethyl group in MUF2 was more, while the content of methylene bridge bond and ether bond in MUF1 was higher. The WPG (weight percent gain) of the MUF1 modified wood was greater than that of MUF2, but the ASE (anti-swelling efficiency) and B (bulking rates) of the MUF2 modified wood were higher, and the dimensional stability of the MUF2 modified wood was better.

**Key words:** MUF resin; different processes; nuclear <sup>13</sup>C magnetic resonance spectroscopy (<sup>13</sup>C-NMR); fourier transform infrared spectrometer (FTIR)

胶黏剂浸渍改性木材已研究了几十年,树脂改性可改善木材的尺寸稳定性、耐久性和力学性能<sup>[1-3]</sup>。树脂分子渗透到木材中,与木材细胞壁化学物质发生反应<sup>[4]</sup>或填充木材细胞壁和木材细胞腔<sup>[5]</sup>,固化后充胀木材细胞壁是树脂对木材的改性机理。树脂改性木材的难易、改性效果取决于树脂

在木材中的渗透情况。树脂能较好地渗透木材或是装饰纸,必须具备良好浸渍性能(如低固含量和粘度)<sup>[6]</sup>。目前大多研究者将关注的焦点指向树脂改材材性和改性机理上,对改性原材料树脂本身研究较少。树脂性能及结构研究大部分集中在人造板工业中的木材胶黏剂<sup>[7-10]</sup>。本研究拟对树脂不同的结

构形式及其合成工艺的关系进行深入研究,探讨树脂合成工艺对最终树脂结构以及树脂改性材性能的影响,为进一步提高树脂浸渍木材效果提供参考。为此,采用2种工艺合成MUF树脂,用核磁共振波普和红外光谱表征树脂性能,并对树脂改性木材效果进行对比。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料及设备

1.1.1 原料及处理 尿素、甲醛、三聚氰胺、氢氧化钠、氯化铵。将大叶桉(*Eucalyptus robusta*)和尾叶桉(*Eucalyptus urophylla*)木材试样(20 mm×20 mm×20 mm,纵向×径向×弦向)在乙醇:苯(体积比为1:2)混合溶液中抽提8 h,后放入烘箱中在(103±2)℃干燥至恒重,测定试样尺寸和重量。

1.1.2 所用设备 水浴锅,四口烧瓶,电动搅拌器(JJ-1),粘度计(NDJ-5S),烘箱,真空箱。Nicolet 6700型红外光谱仪。核磁共振波普分析,Avance III 400 MHz。电子显微镜,NOVELLDN-10。

### 1.2 树脂合成

树脂摩尔比为甲醛与三聚氰胺+尿素摩尔之比,即F/(M+U)=1.0

合成工艺1 尿素:三聚氰胺=2.47(质量比)

将甲醛溶液、三聚氰胺加入到四口烧瓶中,加入第1批尿素,打开搅拌器和冷凝装置,用NaOH(40%)调节pH值为8.5~9.0,开启水浴加热,当温度升高75℃后,保持10 min;加入第2批尿素,保持pH值在8.0,升温至80℃保持20 min;加入第3批尿素,保持原来的pH值,降温至60℃并保持30 min;冷却出料。该工艺下合成的树脂标记为MUF1。

合成工艺2 尿素:三聚氰胺=4.0(质量比)

将甲醛、三聚氰胺、尿素水溶液(尿素与等量水混合),加入四口烧瓶,打开搅拌器和冷凝装置,用NaOH(40%)调节pH值为7.0~8.0(在整个反应过程中始终保持该pH值),开启水浴锅,升高温度至75℃,保持10 min;后降低温度至50℃,保持此温度30 min;冷却出料。此工艺条件下合成的树脂为MUF2。

### 1.3 树脂性能测试

1.3.1 树脂基本性能 MUF树脂的基本性能包括:外观、黏度、pH值、固体含量、贮存稳定性等,参照GB/T14074-2006《木材胶黏剂及其树脂检验方法》中相关规定标准进行检测。

1.3.2 FTIR测试 取适量MUF1、MUF2样品,添加适量氯化铵作为固化剂,均匀溶解后置于烘箱中,在120℃下固化。采用压片法对MUF树脂进行

红外测试,固化MUF样品研磨成粉末后与KBr粉末以1:100质量比混合后制成压片。利用FTIR(Nicolet 6700 Thermo Scientific,美国)进行测试,扫描分辨率4 cm<sup>-1</sup>,范围4 500~300 cm<sup>-1</sup>,扫描次数32次。

1.3.3 核磁共振(<sup>13</sup>C-NMR)测试 树脂样品:氘代二甲亚砜(DMSO-d6)以1:3(体积比)均匀混合后进行测试,测试频率125.75 Hz,弛豫时间5 s,谱宽200×10<sup>-6</sup>。

### 1.4 树脂改性木材及其性能测定

1.4.1 树脂浸渍改性木材 在烧杯中制备30%(w/w)浓度的MUF1和MUF2树脂的溶液。将试样浸入溶液中,烧杯放入真空箱中抽真空30 min(-0.095 MPa),大气压下浸渍3 h。去除样品表面处理液后将样品在120℃下固化20 min,后在(103±2)℃下干燥至恒重,测量样品的重量和尺寸。

1.4.2 木材性能测定 处理材的增重率(WPG)和抗溶胀率(ASE)参考文献<sup>[1]</sup>进行计算。

将处理和未处理样品放入装满水烧杯中,放入真空箱抽真空30 min(-0.095 MPa),后在大气压下浸水6 h,测量样品的重量和尺寸。根据浸水前后重量变化计算样品的吸水率(WA):

$$WA/\% = (M_1 - M_0)/M_0 \times 100 \quad (1)$$

式中,M<sub>0</sub>为试样浸渍后绝干重量(g),M<sub>1</sub>为浸水后试样的重量(g)。

通过下式计算样品因树脂改性引起的体积膨胀率(B):

$$B/\% = (V_1 - V_0)/V_0 \times 100 \quad (2)$$

式中,V<sub>0</sub>处理前试样绝干体积(cm<sup>3</sup>),V<sub>1</sub>为处理后试样绝干体积(cm<sup>3</sup>)。

1.4.3 木材切片制作 从木材的样品上切下切片,在室温下用0.5%的番红染色30 min,脱水后制成永久切片。在显微镜下观察并拍照。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性材性能分析

2种不同工艺合成树脂浸渍改性木材性能见表1。同一种树脂浸渍改性树种不同,改性材性能差异显著,MUF1改性大叶桉WPG为8.0%,而改性的尾叶桉WPG为5.35%,吸水性和抗膨胀系数也存在显著差异。说明不同树种或是木材结构影响着树脂对木材的浸渍改性。从表1和图1可知,大叶桉、尾叶桉木材结构存在差异,与大叶桉相对,尾叶桉木材密度大、细胞壁厚,细胞腔内侵填体丰富,且木射线细胞内的树胶特别丰富。说明即使是同一属的木材在木材结构、性质、密度上都存在差异<sup>[12]</sup>,本研究

表 1 试样性能数据对比  
Table 1 The properties of the samples tested

树种	试样	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	WPG/%	ASE/%	WA/%	B/%
大叶桉	空白	0.48	—	—	67.16	—
	MUF1	—	8.33	12.62	28.24	1.25
	MUF2	—	4.99	23.63	56.95	2.87
尾叶桉	空白	0.58	—	—	30.62	—
	MUF1	—	5.35	16.41	20.19	0.84
	MUF2	—	2.27	33.80	26.14	1.89

中 2 种桉木的不同结构和密度影响木材的渗透性，导致树脂浸渍木材效果存在差异。

从表 1 可知，同一种木材不同工艺合成的树脂浸渍木材的性能亦存在显著差异。尽管树脂最终摩尔比均为 1.0，工艺 1 合成的树脂(MUF1)改性木材的 WPG 值更高，改性材吸水性能降低(与未处理材相比)更显著。但是 MUF2 改性木材体积膨胀率更高，说明 MUF2 进入木材细胞壁内部的含量更高，只有改性剂进入木材细胞壁内才会导致木材发生体积的膨胀<sup>[13]</sup>。尽管 MUF1 改性材获得更高的 WPG，其吸水性降低更显著，但 MUF1 改性材的 ASE 值较 MUF2 改性材低。说明经 MUF1 改性后，木材浸入水中，其吸水体积变化较 MUF2 改性材大，因此 MUF2 对改性材尺寸稳定性贡献优于 MUF1 树脂。

树脂基本性能见表 2。从以上分析可以看出，树脂改性木材效果的差异还与树脂性能有关。2 种工艺合成的 MUF 树脂均为无色透明溶液，树脂中的固体含量、黏度、游离甲醛含量和固化时间显著不同。树脂固体含量不同，表明 2 种工艺条件下合成的溶液最终的树脂实质物质含量不同，树脂的固体含量多溶液的黏度大，因此 MUF1 中树脂实质物质大于 MUF2。而游离甲醛含量则会影响树脂浸渍材环境友好性，树脂中游离甲醛含量的多寡从某种角度上反映了不同工艺下合成树脂反应过程中所消

耗的甲醛原料量不同。三聚氰胺、尿素分批次加入可有效降低树脂中游离甲醛含量<sup>[14]</sup>，使得 MUF1 中的游离甲醛含量较 MUF2 低。

MUF 树脂作为聚合物，分子量的大小直接影响到树脂浸渍渗透进入木材内部的能力。分子量小流动性好，对多孔性木材的渗透优于分子量大且粘度大的树脂。王辉<sup>[15]</sup>通过 MALDI-TOF MS (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry) 表征 MUF，发现树脂的粘度在 14.5~16.0(/s 25℃)时，合成树脂份分子量在 300~500 u 以及 600~900 u。邹国政等<sup>[16]</sup>用分子量<400(粘度为 1.8 mPa·s)的 UF 改性杨木，UF 进入木材细胞壁内部增强了杨木的性能。分子量为 290~470(粘度为 14~107 mPa·s)的 PF 能渗透到木材的细胞壁内，但分子量为 407 的 PF 有小部分的颗粒附着在细胞壁上<sup>[17]</sup>。本研究中合成的树脂粘度为 5.71 mPa·s 和 11.41 mPa·s，根据上述文献研究结果，说明 MUF1 和 MUF2 的分子量在 400，而 MUF2 的粘度更小更易渗透进入木材的细胞壁内，而改性材的体积膨胀率值(MUF1 处理大叶桉时为 1.25，MUF2 处理大叶桉时为 2.87)则证明了以上的推测，树脂进入木材细胞壁量多，固化后呈疏水性从而阻碍木材吸水并限制其体积增加，因此 MUF2 处理木材的 ASE 明显大于 MUF1 处理材。

表 2 不同工艺下合成 MUF 树脂基本性能

Table 2 The basic properties of MUF resin synthesized by different synthesis processes

树脂	摩尔比	PH	固含量/%	黏度/(mPa·s <sup>-1</sup> )	固化时间/min	游离甲醛含量/%	贮存期/d
MUF1	1.0	7.6	56.5	11.41	6.23	0.6	≥16
MUF2	1.0	7.4	41	5.71	7.54	1.1	≥25

注：贮存期是树脂存放在常温(20℃~25℃)条件下，树脂出现聚合沉淀物时得到的时间。

MUF2 在固化过程中，由于部分醚键受热断裂，降低了分子量，从而延长了交联结构的形成。大量的三聚氰胺的加入降低了树脂的固化速度，固化时间长的树脂亦有利于树脂浸渍和渗透进入木材内部。说明树脂 MUF2 更易浸入木材细胞壁中。

## 2.2 树脂及处理材的 FTIR 光谱分析

为了探明 2 种工艺合成的 MUF 树脂中基团的

组成及分布对木材性能的影响，对树脂进行了相应的表征。树脂的 FTIR 结果如图 2 所示。

2 种不同工艺合成的树脂 FTIR 谱图特征峰基本一致，说明在不同工艺下合成的树脂，其固化后最终产物的结构是相似或相同<sup>[18-20]</sup>。

由图 2 可知，合成的 MUF1、MUF2 2 个树脂中包含的活性基团种类基本一致，即三聚氰胺脲醛树

脂以 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}-$ 、 $-\text{NH}_2-$ 为主要基团,但某些基团特征峰强度略有差异。MUF1 在  $835\text{ cm}^{-1}$ 、 $814\text{ cm}^{-1}$  吸收峰强度高于 MUF2, 说明 MUF1 中与三聚氰胺反应程度大于 MUF2。 $1066$ 、 $1009.47\text{ cm}^{-1}$  处为 C—O 之间连接的振动吸收特征区,与伯醇的 C—O 拉伸振动有关,对应的活性基团有亚甲基醚键( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ )和羟甲基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), MUF1 树脂在此区域吸收峰强度较强,说明此合成工艺条件下有利于醚键的生成。

从图 2 和上述分析可知,尽管 2 种工艺合成的树脂的粘度、固体含量等存在差异,但树脂改性材的 FIRT 图谱并未显示出明显的差异。2 种树脂改性材在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近的特征吸收峰略有增强,说明处理材中亚甲基、羟甲基含量和醚键含量增加。在  $1300\text{ cm}^{-1}$  处为 C—H 键的伸缩振动特征吸收峰增强,说明氨基上的氨逐渐减少。改性材在  $1600\text{ cm}^{-1}$  附近特征吸收峰增强,说明改性材木质素结构单元发生改变,产生了  $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$  结构<sup>[2]</sup>。改性材在  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近的 N—C=O 伸缩振动增

强,表明 MUF 中的  $\text{NHCH}_2\text{OH}$  基团与木材中的羧基发生反应<sup>[22]</sup>。改性材具有典型的酰胺基( $1650$ 、 $1540$ 、 $1260\text{ cm}^{-1}$ )的红外光谱特征。从改性材图谱可以看出,在  $814\text{ cm}^{-1}$  处出现较强的吸收峰,归因于三聚氰胺的三嗪环伸展,说明 MUF 树脂已成功进入木材内部<sup>[3]</sup>。MUF 树脂浸渍改性木材后,木材本身的物理结构和细胞壁主要化学成分并未改变,但是从 FTIR 图谱中显示处理材在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处的—OH 伸缩振动特征吸收峰明显变窄,表明木材中的羟基明显减少,可以肯定 MUF 树脂渗透入木材内部,并且与木材发生了反应,取代了木材中的羟基位置,而不仅仅充当填充作用<sup>[21]</sup>,也说明了改性材细胞壁上羟基数目减少有利于木材湿胀性能和耐水性能提高,与上文吸水率降低结果相印证。从处理材在  $1560\text{ cm}^{-1}$  处的 C=C 伸缩振动(木质素紫丁香基)吸收峰的消失,在  $814\text{ cm}^{-1}$  附近三嗪环伸展振动吸收峰的出现,以及在  $1474\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰增强,归因于三聚氰胺环的 C≡N 拉伸振动,说明树脂与木材中的 C=O 键发生反应。

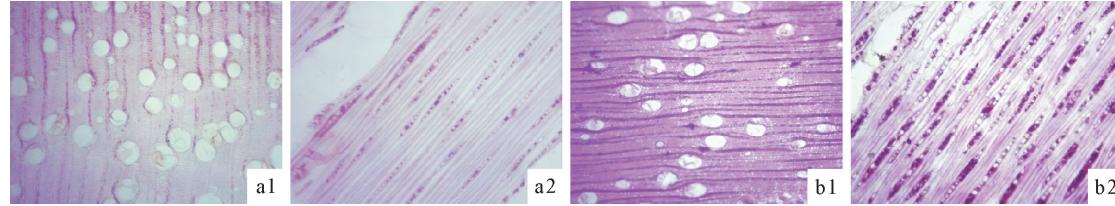


图 1 大叶桉(a)、尾叶桉(b)横切面和弦切面光学成像

Fig. 1 Imagines of eucalyptus cross section and tangential section

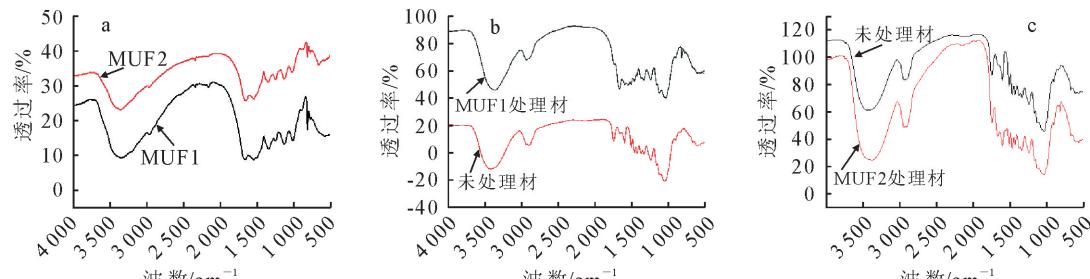


图 2 MUF 树脂及改性材傅立叶红外光谱

Fig. 2 The FTIR spectrum of MUF resin and modified wood

### 2.3 树脂 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征及对改性材的影响

为了探明树脂未固化前其包含的主要基团以及树脂中的基团是否对木材性能产生影响,对树脂进行了 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征。MUF 树脂的 $^{13}\text{C-NMR}$ 吸收峰在 2 个主要区域进行分布,即亚甲基碳的高场区( $35\sim90\times10^{-6}$ )、尿素羰基碳和三聚氰胺三嗪碳的低场区( $150\sim170\times10^{-6}$ )。位于低场区的吸收峰在  $166\sim168\times10^{-6}$  的峰为取代和未取代的三聚氰胺三嗪环上碳原子的吸收峰,化学位移在  $158\sim161\times10^{-6}$  的峰是尿

素上碳原子的吸收峰。羟甲基( $\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$ )基团的信号范围为  $65\sim72\times10^{-6}$ , 亚甲基醚( $\text{N}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{N}$ )基团,信号范围为  $69\sim90\times10^{-6}$ , 其中羟甲基和亚甲基醚基团的区域部分重叠,亚甲基基团( $\text{N}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{N}$ )的信号为  $45\sim62\times10^{-6}$ ,  $-\text{CH}-$  基团直接连接 2 个氨基或酰胺基团<sup>[22]</sup>。

从图 3 和表 3 可知,因合成工艺的不同,不同取代产物对应的吸收峰强度亦有差别。MUF2 在  $162\times10^{-6}$  的位移消失,说明 MUF2 中不存在未反应的尿素,而 MUF1 中存在未反应的尿素,说明合成

工艺 2 中所有的尿素均参与到反应中。MUF1 中还残留有游离的尿素, 主要原因在反应初期加入的尿素量少, 混合物中因三聚氰胺的活性较尿素高, 当 2 类化合物同时加入反应体系内时, 反应活性强的三聚氰胺优先反应, 故三聚氰胺已基本参与到树脂网络结构体系中, 在合成反应中能够与大部分甲醛反应, 导致尿素未能与甲醛反应而呈游离状态, 主要用于扮演甲醛捕捉剂的角色, 与红外光谱分析一致。

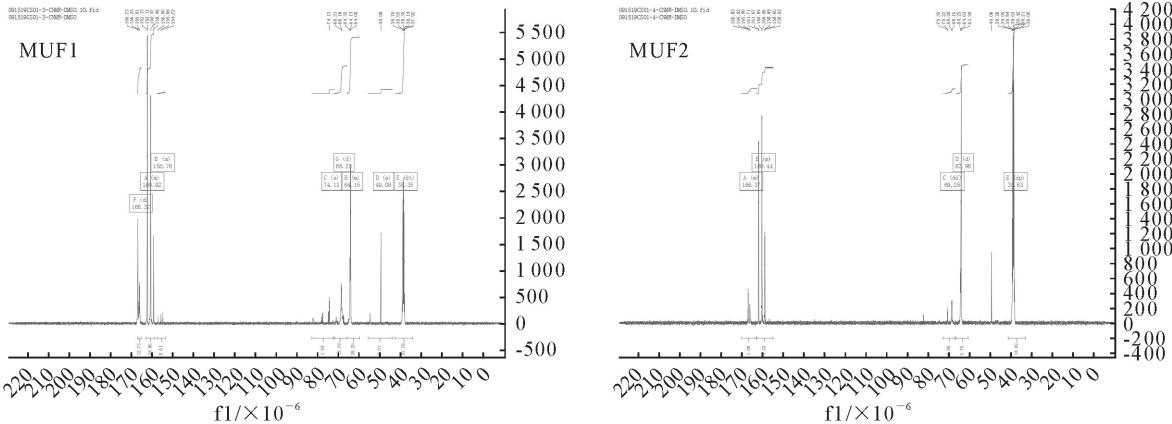


图 3 树脂的<sup>13</sup>C-NMR 图谱

Fig. 3 The<sup>13</sup>C-NMR Spectrum of resin

表 3 MUF 树脂<sup>13</sup>C-NMR 主要谱峰归属

Table 3 The assignment of <sup>13</sup>C-NMR peaks of MUF resin

名称	结构	化学位移 / × 10 <sup>-6</sup>		积分面积	
		MUF1	MUF2	MUF1	MUF2
单取代三嗪	=C—NHCH <sub>2</sub> —	166.06~167.07	166.83, 166.02	5.08	3.08
双取代三嗪	=C—N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	165.62~166.02	165.90	2.57	1.15
未取代脲	NH <sub>2</sub> —CO—NH <sub>2</sub>	162.10~162.82	—	7.09	—
单取代脲	NH <sub>2</sub> —CO—NH—	—	161.71, 161.67,	—	4.99
双取代脲	—NH—CO—NH—	160.47	160.28~160.06	9.78	9.02
三取代脲	—NH—CO—N=	158.98	159.66~158.62	3.15	5.73
游离醛		82.16	82.11	—	0.12
共缩聚		77.96, 77.43	—	0.42	—
亚甲基醚键	H   —N—(CH <sub>2</sub> )—CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ON	74.61, 74.13		0.63	—
羟甲基	—N—(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	70.76	70.35, 70.23	—	0.96
二亚甲基醚	—NH—CH <sub>2</sub> O—CH <sub>2</sub> —NH—	68.28, 68.15	67.12~68.28	6.87	3.35
羟甲基	—NH—CH <sub>2</sub> OH	64.25, 64.03	64.25, 64.03, 63.90	2.09	19.16
甲醇	CH <sub>3</sub> OH	49.08	49.08	0.09	0.62

羟甲基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )是 MUF 树脂分子链增加、交联的基础和前提, 树脂中羟甲基含量多则树脂缩聚程度高。从表 3 可知, 在核磁共振谱图中, 羟甲基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )基团对应的化学位移分布在  $64\sim65\times 10^{-6}$ 。

从图谱低场区的吸收峰强度可知, 随着反应的进行, 尿素/三聚氰胺或者是这两者的取代物并未完全参与到反应中, 也就是说树脂中还存在有两者的取代物<sup>[14]</sup>。 $166\sim168\times 10^{-6}$  位移对应三嗪环上碳原子吸收峰, 2 种树脂的核磁图谱和各特征峰积分面积可知, MUF1 的三嗪环上碳原子峰强度比 MUF2 高, 在红外光谱图上的  $815\text{ cm}^{-1}$  处, 也可证明了树脂的三嗪环引入木材中, 与红外光谱测试结果相印证。

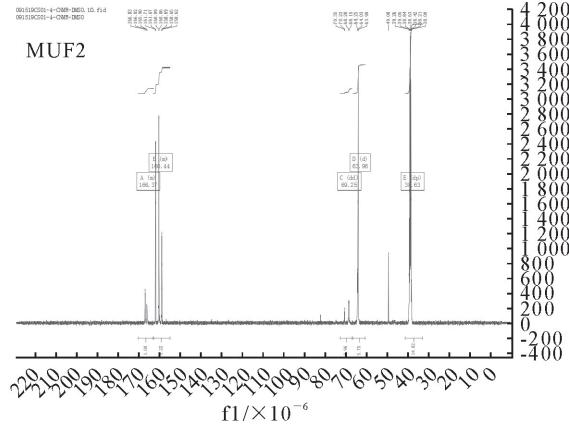


图 3 树脂的<sup>13</sup>C-NMR 图谱

Fig. 3 The<sup>13</sup>C-NMR Spectrum of resin

表 3 MUF 树脂<sup>13</sup>C-NMR 主要谱峰归属

Table 3 The assignment of <sup>13</sup>C-NMR peaks of MUF resin

比较羟甲基、亚甲基桥键及亚甲基醚键在谱图中的吸收峰强度和积分面积发现, 羟甲基( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )在 MUF2 所占比例大, 亚甲基醚键和亚甲基键( $-\text{CH}_2-$ )在 MUF1 中占比例大, 而 MUF2 中观察不到亚甲基键的吸收峰, 这与红外分

析中的结论一致。大量醚键的生成一般发生在较高初摩尔比的条件下,而 MUF1 树脂中的醚键含量高,说明树脂初摩尔比高,合成工艺中物质含量得到验证。此外醚键含量高树脂的水溶性好,树脂贮存期长<sup>[23]</sup>,与树脂性能测定结果相印证。羟甲基含量越高,说明合成工艺条件中的加成反应较完全和彻底,而树脂合成过程中羟甲基不断被消耗转化为亚甲基桥键和亚甲基醚键,亚甲基桥键和醚键含量高,则说明树脂缩聚程度较大,在反应过程中消耗的甲醛量大,反应后树脂中残留的游离甲醛含量则低。以上分析印证了试验测定的树脂游离甲醛含量数据,由此可知 MUF1 的反应较完全、缩聚程度更大树脂强度大。

杜官本<sup>[24]</sup>对不同摩尔比脲醛树脂合成结构分析发现,若假定同等条件下不同摩尔比时的尿素与甲醛之间的反应遵循相同的反应机理,则结构的差异应主要源于反应物的反应速率,树脂结构的差异主要源于羟甲基脲的生成速率以及不同取代的羟甲基脲进一步进行缩聚反应的能力差异。说明 2 种工艺条件下尿素、三聚氰胺和甲醛反应速率略有差异。

### 3 结论

因反应原料添加次数和反应配比的不同,不同合成工艺路线下制备的 MUF 树脂,固体含量、粘度、固化时间、游离甲醛含量有显著差异。最终树脂的分子结构类型构成相似性极高,但相同结构组分在不同树脂中所占比例各有差异。工艺 1 中羟甲基( $-CH_2OH$ )键所占比例低,而亚甲基桥键及醚键的含量较高;工艺 2 合成树脂中羟甲基键比例、亚甲基桥键及醚键的含量则与 MUF1 相反。MUF2 中游离甲醛含量远高于 MUF1 树脂中的含量。

因树脂粘度、固体含量等性能的不同,造成 MUF1 改性材的 WPG 更高,但 MUF2 改性材的 ASE 和 B 更高,MUF2 改性材的尺寸稳定性更好。

### 参考文献:

- [1] 柴宇博,唐召群,刘君良.苯酚-三聚氰胺脲醛树脂浸渍改性人工林杨木的性能分析[J].中国人造板,2019(12):15-18.
- [2] CHAI Y B, TANG Z Q, LIU J L. Properties of poplar wood modified by Phenol-melamine-urea-formaldehyde [J]. China wood-based panels, 2019(12):15-18. (in Chinese)
- [3] ALI R A M, ASHAARI Z, LEE S H, et al. Low viscosity melamine urea formaldehyde resin as a bulking agent in reducing formaldehyde emission of treated wood [J]. Bio Resources, 2020, 15(2):2195-2211.
- [4] 王飞,刘君良,吕文华.改性三聚氰胺脲醛树脂增强人工林杉木的性能[J].木材工业,2017,31(3):18-21.
- [5] WANG F, LIU J L, LÜ W H. Properties of plantation grown Chinese fir enhanced with modified melamine urea formaldehyde resin[J]. China Wood Industry, 2017, 31(3): 18-21. (in Chinese)
- [6] DEKA M, SAIKIA C N. Studies on dimensional stability, thermal degradation and termite resistant properties of bamboo (*Bambusa tulda* Roxb.) treated with thermosetting resins [J]. J. Bamboo Rattan, 2003, 2(1):29-41.
- [7] CAI X, RIEDL B, ZHANG S Y, et al. Effects of nanofillers on water resistance and dimensional stability of solid wood modified by melamine-urea-formaldehyde resin[J]. Wood and Fiber Science, 2007, 39(2):307-318.
- [8] KANDELBAUER A, PETEK P, MEDVED S, et al. Teischinger, On the performance of a melamine-urea-formaldehyde resin for decorative paper coatings[J]. Eur. J. Wood Prod., 2010, 68(1):63-75.
- [9] 朱国伟,冯园园,宋丽娟.三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂的合成工艺研究[J].河北化工,2013:54-56.
- [10] ZHU G W, FENG Y Y, SONG L J. Research on synthesis process of urea-formaldehyed reain adhesive modified by elamine[J]. Hebei Chemical Industry, 2013:54-56. (in Chinese)
- [11] 陈秀兰,王俊伟,朱光华,等,改性脲醛树脂中三聚氰胺添加量对中纤板防潮性能的影响[J].木材工业,2015,29(4):40-42.
- [12] CHEN X L, WANG J W, ZHU G H, et al. Effect of melamine usage in melamine modified urea-formaldehyde resin on moisture resistance of medium density fibreboard [J]. China Wood Industry, 2015, 29(4):40-42. (in Chinese)
- [13] 王辉,王凤,王志,等.氧化木薯淀粉改性 MUF 共缩聚树脂性能评价[J].西北林学院学报,2018,33(3):249-253.
- [14] WANG H, WANG F, WANG Z, et al. Performance of MUF resin modified by oxidated cassava starch[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2018, 33(3):249-253. (in Chinese)
- [15] 梁坚坤,潘昌仁,余丽萍,等.碱性条件下脲醛树脂胶黏剂体系竞争反应的 ESI-MS 研究[J].西北林学院学报,2019,34(6):160-165.
- [16] LIANG J K, PAN C R, YU L P, et al. Competitive reaction of urea-formaldehyde resin adhesive under alkaline conditions by ESI-MSLANG[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2019, 34(6):160-165. (in Chinese)
- [17] QIN Y L, DONG Y M, LI J Z. Effect of modification with melamine urea formaldehyde resin on the properties of eucalyptus and poplar[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2019(10):1-12.
- [18] 张沛健,尚秀华,吴志华.5 种桉树木材物理力学性质的差异比较[J].西北林学院学报,2020,35(4):184-190.
- [19] ZHANG P J, SHANG X H, WU Z H. Difference in wood physical and mechanical properties of five kinds of eucalyptus [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2020, 35(4):184-190. (in Chinese)
- [20] MAHNERT K-C, ADAMOPOULOS S, KOCH G, et al. Topochemistry of heat-treated and N-methylol melamine-modified wood of koto (*Pterygota macrocarpa* K. Schum.) and limba (*Terminalia superba* Engl. et. Diels) [J]. Holzforschung, 2013, 67(2):137-146.

(下转第 224 页)

- ber reinforced gypsum composite material [J]. New Building Materials, 2018, 45(3): 20-22, 63. (in Chinese)
- [8] DENG Y, FURUNO T. Study on gypsum-bonded particleboard reinforced with jute fibres [J]. Holzforschung, 2002, 56(4): 440-445.
- [9] 汤正捷, 关成, 吴商, 等. 刨花高温处理对水泥刨花板水化热和弯曲性能影响的研究 [J]. 西北林学院学报, 2019, 34(5): 195-201.
- TANG Z J, GUAN C, WU S, et al. Effects of high temperature treatment of wood chips on the hydration heat and modulus of rupture of cement particleboard [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2019, 34(5): 195-201. (in Chinese)
- [10] DAI D, FAN M. Preparation of bio-composite from wood sawdust and gypsum [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74: 417-424.
- [11] 张杨, 马岩. 碳纤维增强木基复合材料的制备及其力学性能 [J]. 西北林学院学报, 2015, 30(6): 232-236.
- ZHANG Y, MA Y. The preparation and mechanical properties of wood-based composite materials reinforced by carbon fibre [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2015, 30(6): 232-236. (in Chinese)
- [12] 李新功, 郑霞. 石膏刨花板生产工艺简介 [J]. 林业机械与木工设备, 2001, 29(2): 30-31.
- [13] IUCOLANO F, CAPUTO D, LEBOFFE F, et al. Mechanical behavior of plaster reinforced with abaca fibers [J]. Construction & Building Materials, 2015, 99: 184-191.
- [14] NAZERIAN M, KAMYAB M. Gypsum-bonded particleboard manufactured from agricultural based material [J]. Forest Science and Practice, 2013, 15(4): 325-331.
- [15] IZAGUIRRE A, LANAS J, ALVAREZ J I. Effect of a polypropylene fibre on the behaviour of aerial lime-based mortars [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(2): 992-1000.
- [16] 张晓滕, 母军. 新型木丝板吸声性能的试验分析 [J]. 木材工业, 2014, 28(3): 34-38.
- ZHANG X T, MU J. Evaluation of sound absorption performance of light wood wool board [J]. China Wood Industry, 2014, 28(3): 34-38. (in Chinese)
- [17] 陈燕. 石膏建筑材料 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003: 422-423.
- [18] 王寿华. 实用建筑材料学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988: 593-599.

## (上接第 203 页)

- [14] 王磊, 张斌, 孙明朋, 等. MUF-MF 共缩合改性树脂胶黏剂的研究 [J]. 化学与粘合, 2013, 35(5): 31-33.
- WANG L, ZHANG B, SUN M M, et al. Study on the resin adhesives modified with MUF-MF copolycondensation [J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(5): 31-33. (in Chinese)
- [15] 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.
- [16] 邹国政, 蔡家斌, 鄢志博, 等. 脲醛树脂浸渍工艺对杨木物理力学性能的影响 [J]. 木材工业, 2014, 28(4): 47-50.
- ZHOU G Z, CAI J B, FENG Z B, et al. Effect of a urea-formaldehyde resin impregnation process on physical and mechanical properties of poplar [J]. China Wood Industry, 2014, 28(4): 47-50. (in Chinese)
- [17] FURUNO T, IMAMURA Y, KAJITA H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls [J]. Wood Science and Technology, 2004, 37(5): 349-361.
- [18] 姜小萍. 红外光谱定性解析原则 [J]. 河北北方学院学报: 社会科学版, 2001, 17(6): 56-58.
- JANG X P. About the principle of IR in the characteristics of analyses [J]. Journal of Hebei North University: Social Science Edition, 2001, 17(6): 56-58. (in Chinese)
- [19] 顾继友, 程瑞香. 采用 DSC 和 FTIR 对木材和 API 胶粘剂间反应的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(4): 10-14.
- GU J Y, CHENG R X. Study on gluing mechanism between wood and API adhesive by means of DSC and FTIR [J]. China Adhesive, 2005, 14(4): 10-14. (in Chinese)
- [20] WU N, XU L, ZHANG C. The influence of emulsifiers on preparation and properties of microencapsules of melamine-urea-formaldehyde resins with n-dodecanol as phase-change material [J]. Advances in Polymer Technology, 37(8) (2018) 3492-3498.
- [21] 谢序勤, 邱坚, 李君. 酚醛树脂改性处理对人工林轻木性能的影响 [J]. 木材工业, 2014, 28(3): 49-52.
- XIE X Q, QIU J, LI J. Effect of phenolic resin modification on the performance of artificial forest light wood [J]. China Wood Industry, 2014, 28(3): 49-52. (in Chinese)
- [22] MERCER A T, PIZZI A. A <sup>13</sup>C-NMR analysis method for MF and MUF resins strength and formaldehyde emission from wood particleboard. I. MUF resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(10): 1687-1696.
- [23] 李琪, 李明, 孙刚, 等. 高醚含量三聚氰胺改性脲醛树脂合成及结构特征 [J]. 化工新型材料, 2017(7): 95-97.
- LI Q, LI M, SUN G, et al. Synthesis and structure characteristics of melamine-modified urea-formaldehyde resin with high ether content [J]. New Chemical Materials, 2017(7): 95-97. (in Chinese)
- [24] 杜官本. 摩尔比对脲醛树脂初期产物结构影响的研究 [J]. 粘接, 1999, 20(3): 1-5.
- DU G B. The influence of molar ratio on the structure of urea-formaldehyde adducts [J]. Adhesing, 1999, 20(3): 1-5. (in Chinese)