

超声波与纳米 TiO₂ 改性脲醛树脂的研究

夏松华 李黎 李建章

(北京林业大学材料科学与技术学院)

摘要:为了降低脲醛树脂的游离甲醛含量及其胶接制品的甲醛释放量,采用超声波技术,在脲醛树脂合成的过程中加入纳米 TiO₂ 对脲醛树脂进行改性。通过改变超声频率和纳米 TiO₂ 的添加量考察了其对脲醛树脂的黏度、固化时间、游离甲醛含量及胶合板的甲醛释放量 and 胶合强度的影响。结果表明:超声频率和纳米 TiO₂ 添加量对脲醛树脂甲醛释放量 and 胶合强度影响显著。当超声频率为 28 kHz, 纳米 TiO₂ 的添加量为 0.05% 时,树脂的游离甲醛含量降低了 77.8%, 胶合板的胶合强度提高了 155%, 甲醛释放量降低了 68.3%。¹³C-核磁共振分析显示,在超声波的作用下,纳米 TiO₂ 改性脲醛树脂中有 Uron-CH₂-Uron 结构存在。

关键词: 脲醛树脂; 超声波; 纳米 TiO₂; 游离甲醛含量; 胶合强度

中图分类号: TQ433.4⁺31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2009)04-0123-07

XIA Song-hua; LI Li; LI Jian-zhang. **Urea-formaldehyde resin modified by nano-TiO₂ under ultrasonic treatment.** *Journal of Beijing Forestry University* (2009) **31**(4) 123-129 [Ch, 21 ref.] College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

In order to decrease free formaldehyde of urea-formaldehyde (UF) resin and therefore to lower the formaldehyde emission level of its products, UF resin was modified by adding nano-TiO₂ and applying ultrasonic dispersing technology. Effects of ultrasonic frequency and addition amount of nano-TiO₂ on viscosity, curing rate, free formaldehyde content of UF resin, formaldehyde emission level and bond strength of plywood with this kind of resin were evaluated. The results showed that viscosity and curing rate were affected by ultrasonic frequency and addition amount of nano-TiO₂ indistinctively; when ultrasonic frequency was 28 kHz and the addition amount of nano-TiO₂ was 0.05% of UF resin solid content, compared with normal UF resin, free formaldehyde content of modified UF decreased by 77.8%, bond strength of plywood enhanced about 155% and formaldehyde emission level of plywood with this kind of resin decreased by 68.3%. ¹³C-NMR analysis indicated that Uron-CH₂-Uron structure was found in modified UF resins.

Key words urea-formaldehyde; ultrasonic treatment; nano-TiO₂; free formaldehyde content; bond strength

脲醛(UF)树脂胶黏剂是目前木材工业中用量最大的合成树脂胶黏剂,约占木材胶黏剂的80%左右^[1]。但是由于用UF树脂所生产的人造板会缓慢释放出甲醛,严重污染使用环境,有害健康,如何降低人造板甲醛释放量成了当前研究的热点。目前主要的改进措施有:采用低摩尔比配方、改进合成工艺、加入各种改性剂等^[2-4]。采用低摩尔比的UF树脂无疑会降低游离甲醛含量,但同时也会对UF树脂

的性能造成一些不利影响,如稳定性差、胶合强度低等。在UF树脂中加入填充剂对树脂的性能有一定的改性作用,但以往加入的填充剂都是粒径微米级以上的粒子,改性效果甚微^[5-6]。纳米粒子粒径小、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树脂的交联程度,还可以起到增韧的效果^[7]。

收稿日期:2008-06-30

http://www.bjfujournal.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目:“948”国家林业局引进项目(2006-4-107)、北京林业大学研究生自选课题基金项目(06jj111)。

第一作者:夏松华。主要研究方向:木质复合材料与胶黏剂。电话:15309883685 Email: xiaosonghua2004@126.com 地址:100083 北京林业大学 25 信箱。

责任作者:李黎,教授。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62338138 Email: lili_email@263.net 地址:同上。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

纳米 TiO_2 由于其独特的性能,在污水处理、空气净化、保洁除菌等方面得到了广泛应用,在木材领域也有一定应用。张明华^[8]用 3-异氰酸丙酯三乙氧硅烷(IPTEOS)和四异丙基钛酸酯的异丙醇溶液来改性木材,以制备化学改性的具有 TiO_2 溶胶的木材-无机质复合材料。结果显示在复合材料中, TiO_2 溶胶在细胞腔中沉积,在细胞壁内表面与木材物质化学键合,使复合材料具有耐火性能,表现出较好的尺寸稳定性。周晓燕^[9]利用纳米 TiO_2 的光催化作用,将其与蒸馏水混合喷施在刨花表面,制成具有自洁功能的刨花板。结果显示,刨花板的自洁功能随纳米 TiO_2 添加量的增大略有增加,但幅度较小。

本研究在超声波条件下,将纳米 TiO_2 加入到 UF 树脂中对 UF 树脂进行改性,考察超声频率和纳米 TiO_2 添加量对 UF 树脂各项性能的影响;通过制备胶合板,研究了纳米 TiO_2 对胶合板胶合强度和甲醛释放量的影响。并采用 ^{13}C -核磁共振对改性 UF 树脂的结构进行了分析,对超声波和纳米 TiO_2 影响 UF 树脂性能的机理进行了探讨。

1 材料与方 法

1.1 材 料

甲醛溶液(37.0%~40.0%);尿素(工业品,98.0%);甲酸(分析纯,36.0%~37.0%);氢氧化钠(分析纯,96.0%);纳米 TiO_2 (纯度99.9%,粒径50~80 nm,锐钛矿型,购于 Wako Pure Chemical Industries Ltd);偶联剂 KH-550(分析纯);氯化铵(分析纯)。

1.2 方 法

1.2.1 UF 树脂的合成

UF 树脂的合成工艺采用传统的碱-酸-碱工艺,一次加甲醛(F)、三次加尿素(U)。合成工艺如下:

①将一定量的甲醛溶液加入三口瓶中,加入第一批尿素,待尿素完全溶解后,用 30%~40% NaOH 溶液调 pH 值至弱碱性,在 40~60 min 内升温至 $(90\pm 2)^\circ\text{C}$,保温 45 min;

②用 30%~40% 甲酸调 pH 值为弱酸性,达到浊点后,用 30%~40% NaOH 调 pH 值为弱碱性,加入第二批尿素,在 88°C 保温 45 min;

③加入第三批尿素,在 65°C 保温 20 min;

④降至 40°C 出料,调 pH 值为 7.5~8.0,UF 树脂终摩尔比(F:U)为 1.2。

1.2.2 纳米 TiO_2 改性 UF 树脂的合成

TiO_2 -UF 树脂的合成与 UF 树脂的合成工艺相

同,在树脂合成的过程中加入适量的偶联剂和纳米 TiO_2 ,超声分散条件下,选择 28 和 45 kHz 的超声频率;纳米 TiO_2 的添加量分别为 UF 树脂固体含量的 0.02%、0.05%和 0.10%。合成的 TiO_2 -UF 树脂的终摩尔比(F:U)均为 1.2。

1.2.3 胶合板的制造

选用毛白杨(*Populus tomentosa*)单板,含水率 8%~10%,规格尺寸 40 cm×40 cm×1.5 mm,心板双面涂胶,涂胶量为 $280\sim 300\text{ g/m}^2$,选用 25%的 NH_4Cl 溶液作固化剂,添加量为胶黏剂质量的 1%。热压参数:温度 $110\sim 120^\circ\text{C}$,压力 0.8~1.0 MPa,时间 4.5 min(1 mm/min)。

1.2.4 UF 及 TiO_2 -UF 树脂的性能检测

UF 及 TiO_2 -UF 树脂的固化速度、黏度及游离甲醛含量的测定均按 GB/T 14074-2006^[10]进行,胶合板胶合强度、甲醛释放量测定按 GB/T 17657-1999^[11]进行。

1.2.5 试验设计

采用正交试验的方法确定超声条件下 TiO_2 -UF 树脂的最优合成工艺及参数,考察不同因素对 TiO_2 -UF 树脂的影响。

1.2.6 ^{13}C -NMR 分析

仪器型号:瑞士布鲁克公司 DPX300 超导核磁共振仪。

样品处理:树脂液样品直接分析,取被分析样品约 1.5 mL 加入样品管中,加入约 0.5 mL 氘代二甲亚砜,混合均匀后测定。

测定条件:去偶脉冲程序 Waltz16,脉冲程序 zgdc,脉冲长度 $P_1=3.00\ \mu\text{s}$,脉冲幅度 $PL_2=120\text{ dB}$,累加次数 1 000~3 000 次。

2 结果与分析

2.1 TiO_2 -UF 树脂的固化时间和黏度

从表 1 可以看出:超声频率和纳米 TiO_2 添加量对 UF 树脂的固化时间没有明显影响。与普通 UF 树脂相比, TiO_2 -UF 树脂的固化时间略有缩短,但变化不明显。分析其原因可能是加入纳米 TiO_2 后,超声波的空化作用大幅度弱化了纳米 TiO_2 粒子之间的纳米作用能,使得纳米 TiO_2 粒子形成的团聚体较小或没有发生团聚,对 UF 树脂分子之间的碰撞几率影响不大。因此,宏观上的表现为固化时间没有明显变化。

表1 试验设计及结果

TABLE 1 Experiment designs and performances of UF and TiO₂-UF resins

试验编号	1	2	3	4	5	6	7	8
合成温度/°C	90	65	65	65	65	65	65	65
超声频率/kHz	0	0	45	45	45	28	28	28
TiO ₂ 添加量/%	0	0	0.02	0.05	0.10	0.02	0.05	0.10
固化时间/s	83	71	77	81	82	81	81	83
黏度/(mPa·s ⁻¹)	59.00	34.90	41.00	36.50	44.60	46.00	56.00	52.90
游离甲醛含量/%	0.36	0.22	0.11	0.13	0.10	0.10	0.08	0.09
胶合强度/MPa	0.77	*	1.48	0.96	1.29	1.41	1.96	1.68
甲醛释放量/(mg·L ⁻¹)	2.30	0.98	0.70	1.04	1.03	1.05	0.73	0.47

注: * 表示 2 号胶合板在水煮的过程中开胶, 没有达到国标要求。

从表 1 还可以看出: 与 90°C 条件下合成的普通 UF 树脂相比, TiO₂-UF 树脂的黏度普遍降低; 但与相同温度下传统工艺合成的 UF 树脂相比, TiO₂-UF 树脂的黏度普遍增大。树脂黏度降低的原因是超声作用的结果。日本学者曾研究了 ZrO₂-Al₂O₃ 双组分混合浆料的黏度随超声作用时间的变化^[12], 发现超声分散后浆料黏度明显下降, 且超声功率越大, 黏度越低。纳米 TiO₂ 增大 UF 树脂黏度的机理是纳米 TiO₂ 表面存在大量不饱和的残键以及不同键合状态的羟基, 可与 UF 树脂的羟基、氨基形成氢键或范德华力, 分子之间作用力增大, 分子作相对运动时, 受到的黏性阻力增大, 因而黏度增大。

2.2 TiO₂-UF 树脂的游离甲醛含量及胶合板的甲醛释放量

从表 1 可以看出: 超声合成 TiO₂-UF 树脂的游离甲醛含量及胶合板的甲醛释放量比普通 UF 树脂的均有明显降低。超声频率为 28 kHz、纳米 TiO₂ 添加量为 0.05% 时, TiO₂-UF 树脂的游离甲醛含量较普通 UF 树脂降低了 77.8%, 效果显著。纳米 TiO₂ 添加量为 0.10% 时, TiO₂-UF 树脂与普通 UF 树脂胶合板的甲醛释放量相比降低了 79.6%; 纳米 TiO₂ 添加量为 0.05% 时, 甲醛释放量降低了 68.3%。在相同反应温度下, TiO₂-UF 树脂的甲醛释放量随 TiO₂ 添加量的变化和超声频率的不同而呈现不同的变化规律。45 kHz 超声频率下, TiO₂-UF 树脂的甲醛释放量随着 TiO₂ 添加量的增加呈逐渐增大的趋势; 28 kHz 超声频率下, TiO₂-UF 树脂的甲醛释放量随着 TiO₂ 添加量的增加呈逐渐降低的趋势。因此, 在相同的合成工艺条件下, 超声频率对树脂甲醛释放量的影响较大, 故超声频率的选择很重要。

2.3 TiO₂-UF 树脂的胶合强度

从表 1 可以看出: TiO₂-UF 树脂的胶合强度比

UF 树脂的均有不同程度的提高, 且效果显著。超声频率为 28 kHz、添加 0.05% TiO₂ 的 TiO₂-UF 树脂的胶合强度比普通 UF 树脂的提高了 154.5%。超声合成的 TiO₂-UF 树脂黏度较低, 但是树脂的胶合强度很高, 且在胶合板的制备过程中未发现透胶现象。这是因为加入纳米 TiO₂ 后, 由于纳米 TiO₂ 颗粒尺寸小、比表面积大, 它的表面效应和小尺寸效应, 使得其表面能高, 表面严重的配位不足, 使其易与 UF 树脂中的活性基团起键合作用, 提高了 UF 树脂的内聚力; 而且, 由于纳米 TiO₂ 的高反应活性, 还可与木材表面的羟基发生交联反应, 从而大幅度提高 UF 树脂的胶合强度。

2.4 UF 及 TiO₂-UF 树脂的 ¹³C-NMR 分析

2.4.1 UF 及 TiO₂-UF 树脂的结构分析

许多研究者对 UF 树脂的结构做了大量研究, 其 ¹³C-NMR 图谱中各特征峰的化学位移有大量相关文献报道^[13-21]。普通 UF 树脂的 ¹³C-NMR 谱峰可划分为 4 个区域: 化学位移在 45~60 源于亚甲基(-CH₂-); 65~72 源于羟甲基; 69~95 源于亚甲基醚键(包括游离甲醛及其聚合体等); 155~170 源于尿素及其衍生物(如羟甲基脲、Uron 等的羰基碳)。UF、TiO₂-UF 树脂的基团化学位移及峰面积比汇总于表 2。

图谱中 170.93 处的峰由 H-COO- 的羰基碳原子的化学位移产生(图 1~4)。从表 2 可以看出: 在超声条件下合成的 TiO₂-UF 树脂中的 H-COO- 的峰面积比普通 UF 树脂大。这是因为在 UF 及 TiO₂-UF 树脂的合成过程中用甲酸调 pH 值, 且在超声合成 TiO₂-UF 树脂的酸性阶段加入了偶联剂 KH-550 和纳米 TiO₂, 偶联剂呈碱性, 在调 pH 值的时候, 甲酸加入量较大, 故制备完成后 TiO₂-UF 树脂中存在较多的 H-COO-。

表2 UF及TiO₂-UF树脂¹³C-NMR谱峰归属及峰面积比
TABLE 2 ¹³C-NMR peak shift assignments and area ratio of sample UF and TiO₂-UF resins

官能团	化学位移	峰面积比			
		90UF	65UF	TiO ₂ -UF-28kHz	TiO ₂ -UF-45kHz
H-COO-	170.80~171.00	0.000	0.025	0.048	0.039
NH ₂ -CO-NH-	162.74	1.000	1.000	1.000	1.000
-NH-CO-NH-	160.87	3.556	3.297	2.959	3.147
-NH-CO-N-	159.32	4.052	3.359	3.285	3.270
HO-CH ₂ -OH/HCHO	82.40	0.090	0.052	0.046	0.034
-N(CH ₂ -)CH ₂ -OH 或 -NH(CH ₂ OH) ₂	70.00~72.60	0.659	0.718	0.599	0.625
-NH-CH ₂ -O-CH ₂ -NH-	68.50~68.80	1.930	1.774	1.441	1.761
-NH-CH ₂ -OH	63.20~65.00	5.547	5.602	5.234	4.908
Uron-CH ₂ -Uron	57.50~57.70	0.000	0.000	0.082	0.075
-N(CH ₂ -)CH ₂ -NH-	52.80~54.80	1.881	1.668	1.684	1.697
-NH-CH ₂ -NH-	46.40~49.30	1.763	1.567	1.534	1.510

注:90UF表示在90℃条件下按传统工艺合成的UF树脂;65UF表示在65℃条件下按传统工艺合成的UF树脂;TiO₂-UF-28kHz表示在65℃、添加TiO₂、超声频率28kHz条件下合成的UF树脂;TiO₂-UF-45kHz表示在65℃、添加TiO₂、超声频率45kHz条件下合成的UF树脂。谱峰的峰面积比均以单取代脲中碳原子的峰面积为基准进行比较。

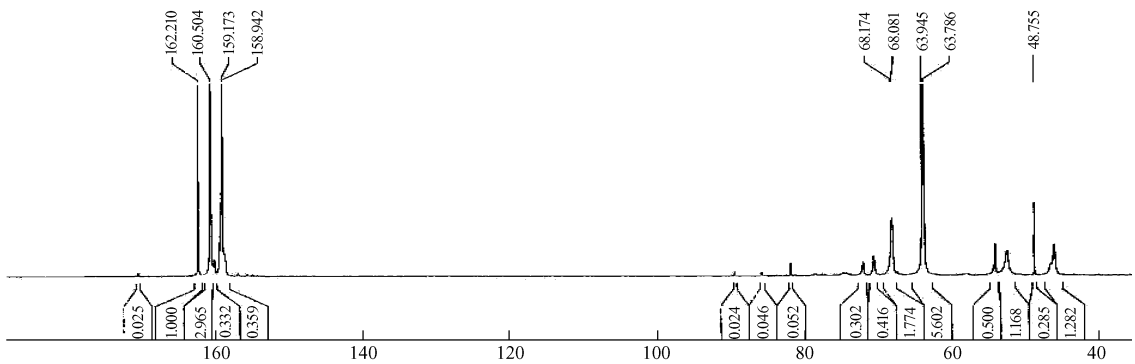


图1 65UF树脂的¹³C-NMR图谱

FIGURE 1 ¹³C-NMR spectra of sample 65UF

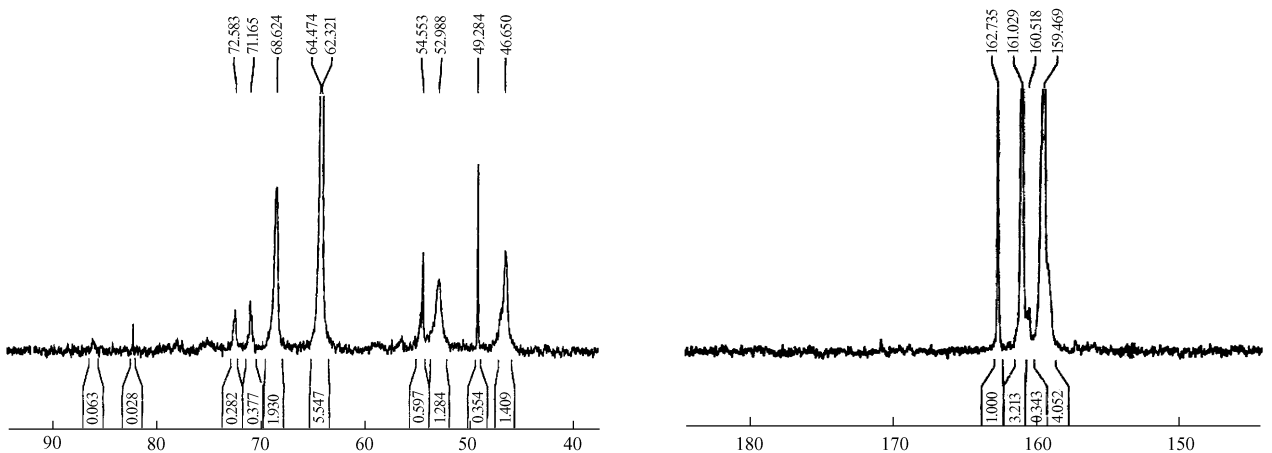


图2 90UF树脂的部分¹³C-NMR图谱

FIGURE 2 Detail of ¹³C-NMR spectra of sample 90UF

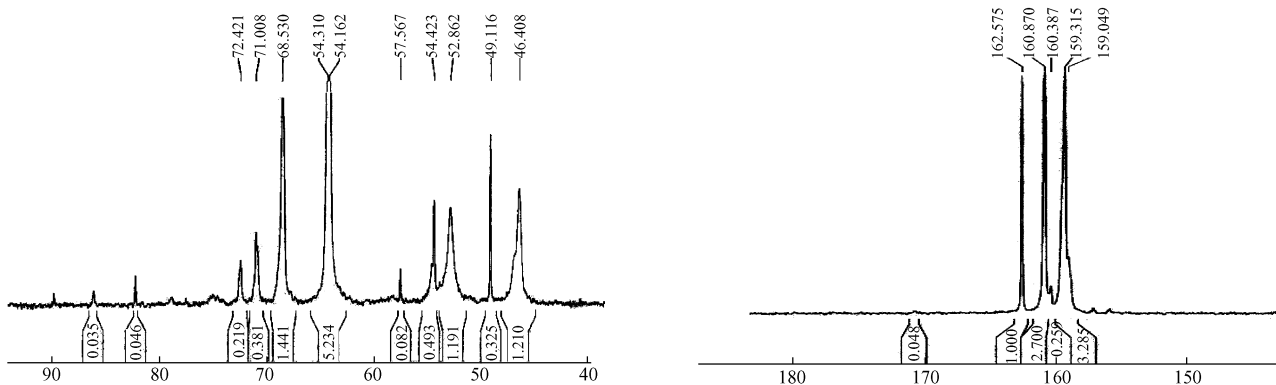


图 3 TiO₂-UF-28kHz 树脂的部分¹³C-NMR 图谱

FIGURE 3 Detail of ¹³C-NMR spectra of sample TiO₂-UF-28kHz

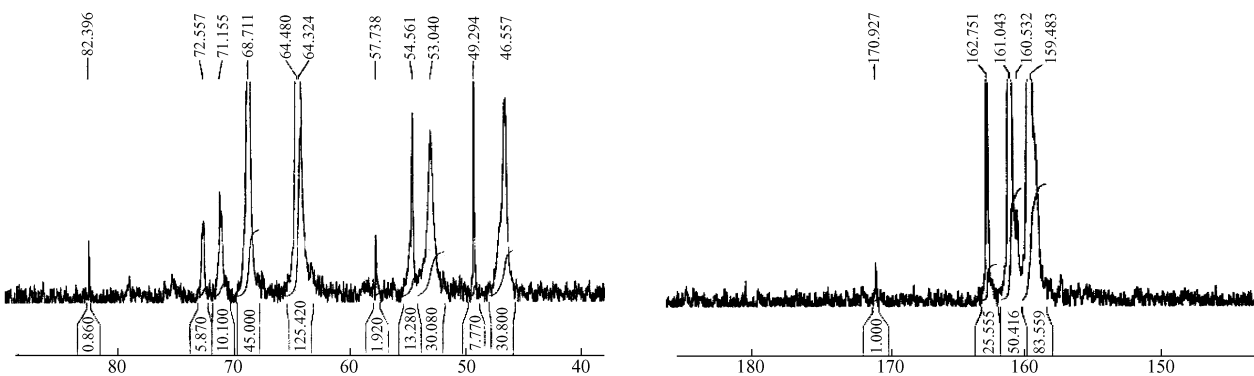


图 4 TiO₂-UF-45kHz 树脂的部分¹³C-NMR 图谱

FIGURE 4 Detail of ¹³C-NMR spectra of sample TiO₂-UF-45kHz

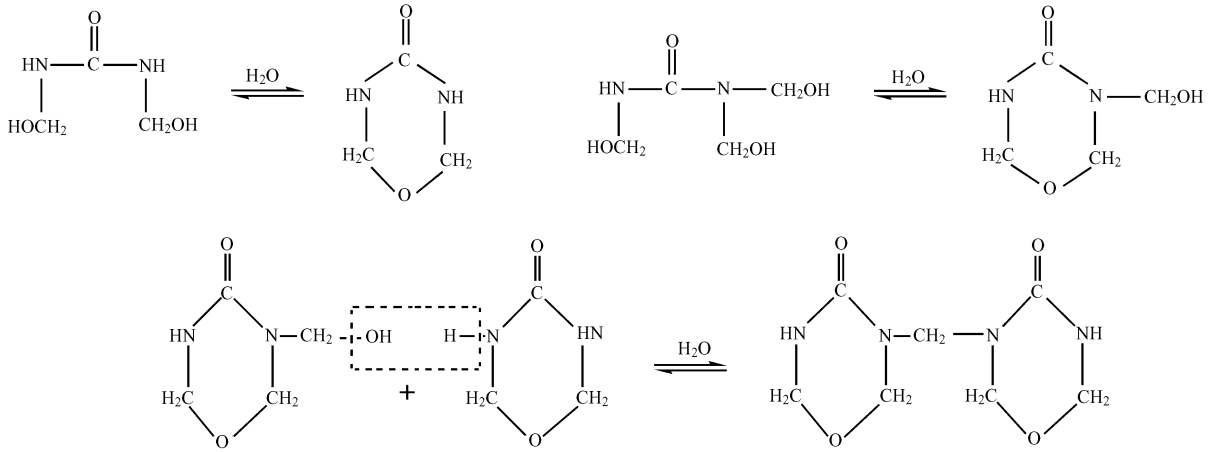
谱图中 161~162 处的峰是由单取代脲类 (NH₂-CO-NH-) 羰基碳原子产生的化学位移(图 1~4)。如图 1 中的 160.50、图 2 中的 160.52、图 3 中的 160.87、图 4 中的 160.53 处的峰是由二取代脲类羰基碳原子产生的化学位移。二取代脲 R'-HN-CO-NHR 中当 R' 和 R 不同时, 羰基碳原子的化学位移会发生相应的变化, 随着取代基的引入, 羰基碳原子的化学位移向高场方向移动(在 160~161 之间)。

在 159 处有两个连续出现的肩带峰, 如图 1 中的 159.17 和 158.94、图 2 中的 159.47、图 3 中的 159.05 和 159.32、图 4 中的 159.48, 此处的峰是由三取代脲类羰基碳原子产生的化学位移。

图 1 中的 68.17 和 68.08、图 2 中的 68.62、图 3 中的 68.53、图 4 中的 68.71 处的峰是与氨基相连的二次甲基醚键(-NH-CH₂-O-CH₂-NH-) 上碳原子产生的化学位移。

63.79 和 63.95、图 2 中的 64.32 和 64.47、图 3 中的 64.16 和 64.31、图 4 中 64.32 和 64.48, 可判断此连带峰是与亚氨基相连的羟甲基碳原子产生的化学位移, 如 -HN-CH₂-OH。出现连带峰的原因与前面类似, 是由另一侧氮原子所连基团不同产生的影响, 若氮分别与一个氮原子和一个亚甲基基团相连(-H₂CNHCONHCH₂OH), 这种连接方式可能为二羟甲基脲; 另外, 氮与两个亚甲基基团相连((H₂C)₂NCONHCH₂OH), 可能是三羟甲基脲。

图 3 中的 57.57 和图 4 中的 57.74 处的峰为 Uron 环外支链上亚甲基(-CH₂-) 碳原子的化学位移, 如 Uron-CH₂-Uron。推断 Uron-CH₂-Uron 结构的形成可能是在超声波的作用下二羟甲基脲内部脱水形成 1 个未取代的 Uron, 三羟甲基脲内部脱水形成环外带 1 个羟甲基的 Uron, 未取代的 Uron 与环外带 1 个羟甲基的 Uron 间脱水形成 Uron-CH₂-Uron, 反应式如下:



从表 2 可以看出:TiO₂-UF-28kHz 树脂中 Uron-CH₂-Uron 结构的数量比TiO₂-UF-45kHz 树脂中要多,分析其原因可能是在超声波的作用下二羟甲基脲和三羟甲基脲之间脱水形成了Uron-CH₂-Uron 结构,且 28 kHz 的超声频率更适合Uron-CH₂-Uron 结构的形成。

2.4.2 超声波与纳米 TiO₂ 对 UF 树脂性能的影响机理

在 UF 树脂分子中,Uron 环的结构稳定性远远高于亚甲基桥键,而亚甲基桥键比二亚甲基醚键耐水性高,所以 UF 树脂分子中如果有 Uron 环结构存在,则可能提高树脂分子整体的稳定性和耐水性。在超声条件下合成的TiO₂-UF-28kHz 树脂和TiO₂-UF-45kHz 树脂中的Uron-CH₂-Uron 结构非常稳定,不易逆向分解,且其分子链交联点较多,提高了 UF 树脂分子的交联程度,从而大幅度提高了 UF 树脂的胶合强度。另一方面,加入纳米 TiO₂ 后,在超声波的作用下,纳米 TiO₂ 充分分散,纳米 TiO₂ 发挥了其颗粒尺寸小、比表面积大的特点,它的表面效应和小尺寸效应使得其表面能高,表面严重的配位不足使其易与 UF 树脂中的活性基团起键合作用,提高了 UF 树脂的内聚力;而且,由于纳米 TiO₂ 的高反应活性,还可与木材表面的羟基发生交联反应,从而大幅度提高 UF 树脂的胶合强度。

从表 2 可以看出:TiO₂-UF-28kHz 树脂和TiO₂-UF-45kHz 树脂中的二次甲基醚键的含量比 90UF 树脂和 65UF 树脂中的少;与 90UF 树脂相比,TiO₂-UF-28kHz 树脂中二次甲基醚键的含量降低了 25.3%。二次甲基醚键不稳定容易分解释放出甲醛,故TiO₂-UF 树脂的甲醛释放量低。另一方面,在超声波的作用下,UF 树脂中的二羟甲基脲和三羟甲基脲发生反应生成 Uron-CH₂-Uron 结构,且 Uron-CH₂-Uron 结构稳定,在热压固化的时候不会发生分

解,释放出甲醛。

在强酸性条件下,制备 UF 树脂胶黏剂时会有一定数量的 Uron 环结构化合物生成,其对降低树脂的游离甲醛含量有一定作用;但不知其中的具体反应机理。超声波和纳米 TiO₂ 降低 UF 树脂的游离甲醛含量的机理可能是树脂合成过程中生成的 Uron-CH₂-Uron 结构和纳米 TiO₂ 的协同作用,但具体的反应机理目前尚不清楚。

3 结 论

1) 超声频率和纳米 TiO₂ 的加入对 UF 树脂固化时间没有明显的影响;UF 树脂的黏度则随纳米 TiO₂ 添加量的增多而增大。

2) 在反应温度为 65℃、超声频率为 28 kHz 条件下,纳米 TiO₂ 添加量为 UF 树脂固体含量的 0.05% 时,TiO₂-UF 树脂的综合性能最佳;与普通 UF 树脂相比,其游离甲醛含量降低了 77.8%,胶合强度提高了 154.5%。

3) 在反应温度为 65℃ 条件下、超声频率为 28 kHz,纳米 TiO₂ 添加量为 UF 树脂固体含量的 0.10% 时,TiO₂-UF 树脂制备的杨木胶合板甲醛释放量最低,与普通 UF 树脂相比降低了 79.6%;当 TiO₂ 添加量为 0.05% 时,其甲醛释放量降低了 68.3%。

4) 通过对 UF 树脂及TiO₂-UF 树脂的¹³C-NMR 结构分析,发现TiO₂-UF 树脂中有 Uron-CH₂-Uron 结构存在;在超声波与纳米 TiO₂ 协同作用下,UF 树脂中生成了稳定的 Uron-CH₂-Uron 结构,提高了脲醛树脂的胶合强度,降低了脲醛树脂的甲醛释放量。

参 考 文 献

- [1] 顾继友. 低甲醛释放木材胶黏剂研究进展[C]//北京市科学技术协会、北京粘接学会. 2007 北京国际粘接技术研讨会暨第二届亚洲粘接技术研讨会论文集. 北京:[出版者不详], 2007:1-7.

- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 杜官本. 胶合板用脲醛树脂矿物填料的应用[J]. 中国胶粘剂, 1995, 4(1): 39-42.
- [5] 梁亮. 脲醛树脂胶粘剂用固化剂及填料的应用[J]. 现代化工, 1996(1): 49-50.
- [6] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 138-140.
- [7] 杨桂娣, 林巧佳, 刘宏宏. 纳米SiO₂对脲醛树脂性能的影响[J]. 福建林学院学报, 2004, 24(2): 114-117.
- [8] 张明华, 李敬博, 尹子康. 通过溶胶-凝胶法制备木材-无机质复合材料(之三)[J]. 吉林建材, 2000, 82(2): 39-44.
- [9] 周晓燕, 陈亮. 纳米自洁型刨花板初步研究[J]. 林业科技开发, 2005, 19(6): 50-51.
- [10] 全国人造板标准化技术委员会. GB/T 14074-2006 木材胶粘剂及其树脂检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] 全国人造板标准化技术委员会. GB/T 17657-1999 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [12] 高濂, 孙静, 刘向桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 146-147.
- [13] PIZZI A. On the correlation equations of liquid and solid ¹³C-NMR, thermo-mechanical analysis, T_g , and network strength in polycondensation resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71: 1 703-1 709.
- [14] CHRISTJANSON P, SHIMER K, PEHK T, *et al.* Structural changes in urea-formaldehyde resins during storage [J]. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 2002 (60): 379-384.
- [15] 杜官本. 尿素与甲醛加成及缩聚产物¹³C-NMR研究[J]. 木材工业, 1999, 13(4): 9-13.
- [16] MOON G K, YOUNG N B, SANG M L, *et al.* Examination of selected synthesis and room-temperature storage parameters for wood adhesive-type urea formaldehyde resins by ¹³C-NMR spectroscopy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89: 1 896-1 917.
- [17] 金立维, 王春鹏, 储富祥, 等. E1级MDF用三聚氰胺改性脲醛树脂的定量¹³C-NMR结构研究[J]. 林产工业, 2006, 33(6): 38-41.
- [18] 李建法, 宋湛谦, 李芳. ¹³C核磁共振研究磺化脲醛树脂的反应机理[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 37-41.
- [19] TOMITA B, HATONO S. Urea-formaldehyde resins (III): Constitutional characterization by ¹³C fourier transform NMR spectroscopy [J]. *Journal of polymer Science*, 1978 (16): 2 509-2 525.
- [20] MYERS G E. Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 28: 747-764.
- [21] 顾丽莉, 朱力平, 罗云. 脲醛树脂胶粘剂¹³C核磁共振分析[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(9): 23-25.

(责任编辑 李文军)