

尿素与甲醛加成及缩聚产物¹³C NMR研究

杜官本*

摘要 合成并研究了几种尿素与甲醛的加成、缩聚产物结构,使用高分辨¹³C核磁共振仪(DRX-500)确定了几种典型结构的化学位移并对化学位移的变化规律展开讨论;研究了一种脲醛树脂合成中间产物及最终液体树脂的结构,指出了各吸收峰的归属;结合模型化合物研究结果并参考文献,给出了脲醛树脂各结构单元的化学位移。

关键词 脲醛树脂; 结构; ¹³C NMR

¹³C NMR Study of Urea-formaldehyde Adducts and Resins

Du Guanben

(Southwest Forestry College, Kunming 650224)

Abstract A series of addition and condensation products of urea and formaldehyde was prepared as standard derivatives, and their structures were investigated with high-resolution nuclear magnetic resonance(DRX-500). Constitutional characterization by ¹³C NMR spectra of condensation product was recorded. By comparison of ¹³C chemical shifts with above synthesized standard derivatives, assignment of all the signals appearing in resins was completed.

Keywords UF resin; Structure; ¹³C NMR

自1997年以来,使用¹³C核磁共振技术分析脲醛树脂结构特征的方法已获得广泛应用^[1~11],并被认为是目前在分子水平描述脲醛树脂结构的最有效和最主要的方法。其所以如此,除自身原因外,还由于脲醛树脂的各种官能团信号在¹³C NMR上均有很好的分辨,同时由于去偶技术和计算机的应用又使图谱定量方便,因而也可以作定量分析。

尿素与甲醛都是化学活性的物质,随着反应的深入,反应活性和产物都在不断变化,加之尿素和甲醛溶液中还含有的其它物质也参与和影响化学反应,使反应更加复杂。脲醛树脂实际上是一系列彼此不可分离的低分子聚合物的混合物,因其结构和组成复杂,为确定树脂结构并研究各结构构成和各组分对树脂性能的影响,广泛使用模型化合物。模型化合物通常是尿素与甲醛反应过程中的初期产物或中间体,如羟甲基脲、多亚甲基脲、各类羟甲基化的亚甲基脲、Uron环及其衍生物以及结构与上述初期产物相近的各类化合物,结构简单,性能稳定,在图谱上有固定的

吸收或化学位移,研究其化学行为可推测树脂中相近结构单元对树脂性能的影响,将其结构图谱与脲醛树脂结构图谱比较,可推测脲醛树脂结构。是目前确定脲醛树脂结构、研究脲醛树脂性能的重要方法。

早期用的模型化合物结构简单、分子量低、水溶性好,如羟甲基化合物一般限于尿素的羟甲基化产物。在反应后期除上述化合物外,还存在大量亚甲基脲的羟甲基化产物,这部分化合物的结构未被充分研究。作为对前人工作的补充和扩展,本文报道几种亚甲基二脲衍生物的结构研究结果,为便于比较,同时测定了部分尿素衍生物结构,通过对各模型化合物的结构与化学位移的比较,确定其相互关系。多亚甲基脲的羟甲基化合物,因其水溶性极差,分析工作难以开展。

为了准确地确定后续研究中脲醛树脂谱峰归属,研究了一种合成中间产物和一种脲醛树脂结构,给出了各结构单元的化学位移。

1 试验

1.1 模型化合物合成

模型化合物合成途径见图1^[10]。

收稿日期 1998-12-08

云南省应用基础研究基金资助项目,项目编号 97C021Q

* 西南林学院副教授,昆明 650224

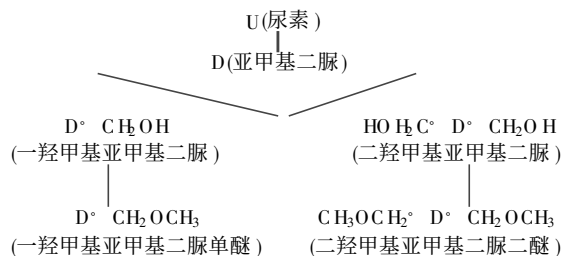


图 1 模型化合物合成路线

Fig. 1 Routes for the synthesis of the model compounds

1.1.1 二羟甲基脲单醚 将 1 g 磷酸氢二钠溶解在 10 mL 水中后,再加入 36% 甲醛溶液 42 g 和一羟甲基脲单醚 52 g,边加边搅拌,通过水浴控制反应液温度在 25℃ 以下,待固体物全部溶解后,将混合液置于 0℃ 条件下保持 32 h 后,取出过滤并经分离后保存。

1.1.2 亚甲基二脲 在 10 000 mL 玻璃容器中加入 4 000 g 尿素、20 g 磷酸和 3 200 mL 水及 300 g 浓度为 36% 的甲醛溶液,室温下搅拌至尿素全部溶解并放置 24 h,再在 -10℃ 下放置 48 h,取出过滤并经分离后保存。

1.1.3 一羟甲基亚甲基二脲 在 500 mL 圆底烧瓶中加入 13 g 亚甲基二脲、1 g 磷酸和 250 mL 热水,待亚甲基二脲全部溶解后迅速降温冷却,同时加入 7 g 浓度为 36% 的甲醛溶液,室温下搅拌 24 h,在不超过 30℃ 条件下低温干燥,经分离后保存。

1.1.4 二羟甲基亚甲基二脲 在 500 mL 圆底烧瓶中加入 13 g 亚甲基二脲、1 g 磷酸和 250 mL 热水,待亚甲基二脲全部溶解后迅速降温冷却,同时加入 20 g 浓度为 35% 的甲醛溶液,室温下搅拌 24 h,在不超过 30℃ 条件下低温干燥,经分离后保存。

1.1.5 一羟甲基亚甲基二脲单醚 将 10 g 一羟甲基亚甲基二脲加入 200 mL 含 10 滴浓盐酸的甲醇中,数分钟内一羟甲基亚甲基二脲溶解并反应完毕。再向反应液中加入 3 g 碳酸银粉末,剧烈搅拌中和反应液中的盐酸,10 min 后过滤并经分离后保存。

1.1.6 二羟甲基亚甲基二脲二醚 将 10 g 二羟甲基亚甲基二脲加入 200 mL 含 10 滴浓盐酸的甲醇中,数分钟内二羟甲基亚甲基二脲溶解并反应完毕。再向反应液中加入 3 g 碳酸银粉末,剧烈搅拌中和反应液中的盐酸,10 min 后过滤并经分离后保存。

1.2 树脂合成

在带有回流冷凝器、搅拌器、温度计的三口烧瓶中定量加入浓度为 37% 的甲醛溶液,调整 pH 值至 8.5,加入第一批尿素,在 30 min 内升温至 90~92℃,保温反应 45 min 后,调整反应液 pH 值至 4.9~5.1 之间,保温反应至要求终点(涂 4 杯粘度为 19 s

左右)后,调整反应液 pH 值至 7~7.5,当反应液冷却到 70℃ 左右时补加第二次尿素,反应一段时间后冷却,取样分析结构。反应过程中另取一中间样品,经处理后分析结构。

1.3 ¹³C NMR 分析

仪器: DRX-500 高分辨超导核磁共振仪。

样品处理: 模型化合物配置成浓度为 50% 左右水溶液,为保持溶液澄清,可适当加热,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 Waltz 16, 脉冲程序 zgdc; 脉冲长度 $P_1 = 6.4 \mu s$; 脉冲幅度 $PL_2 = -1.0$ dB; 累加次数 1 000~3 000 次。

2 结果与讨论

2.1 模型化合物 ¹³C NMR 分析

各模型化合物(包括尿素)谱峰位置见表 1。

羰基区域的测定结果与文献值相符良好^[2],差值在 1 范围内,这从某一侧面反映结果可信程度高。如从理论上分析 $HOCH_2-C-NH-CO-NH-CH_2OCH_3$ 羰基碳的化学位移应介于 $HOCH_2-C-NH-CO-NHCH_2OH$ 和 $H_3COCH_2-C-NH-CO-NH-CH_2OCH_3$ 之间,分别为 159.97、160.84 和 159.67。

尿素羰基碳的吸收位置在 163.42,随着羟甲基的引入,化学位移向高磁场方向移动,一羟甲基脲羰基碳吸收位置在 161.97,两者差值为 1.45,二羟甲基脲的吸收位置在 160.84,与尿素的差值为 2.58,与一羟甲基脲差值为 1.13。每引入一个羟甲基,将使羰基化学位移值平均减少约 1.3~1.5。

一羟甲基脲和 N,N'-二羟甲基脲中羟甲基碳的化学位移分别为 65.54 和 64.98,其差值约 0.5,反映了另一侧 N 上所接基团的远程效应,二羟甲基脲、二羟甲基脲单醚、一羟甲基亚甲基二脲和二羟甲基亚甲基二脲中的羟甲基碳几乎无差异,分别为 64.97、64.98、64.96 和 65.03。另一侧 N 上所接基团的远程效应在随后的树脂结构的研究中经常遇到,这一差异是精细结构分辨的主要依据。

在随后的树脂结构研究中大量存在的甲氧基和羟基的屏蔽作用不同,对相邻的羰基的影响存在差异。比较羟甲基脲和羟甲基脲醚,发现前者羰基碳的吸收位置在低场,与理论相符,理论上取代程度越高,差异越大,实际亦如此。一羟甲基脲醚羰基碳吸收位置为 161.29,与尿素的差异为 2.13,与一羟甲基脲相差 0.68,二羟甲基脲醚羰基碳的吸收位置为 159.67,

表 1 各模型化合物¹³C谱峰位置 (溶剂为二甲亚砜 DMSO)

Tab. 1 ¹³C chemical shift of urea-formaldehyde model compounds in DMSO

化合物分子式	谱峰位置				
	C=O	$\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{—CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{—CH}_2\text{OCCH}_3$	$\text{—NC}_2\text{N—}$
$\text{N H}_2\text{—CO—N H}_2$	163. 42 (163. 6)				
$\text{N H}_2\text{—CO—N H—CH}_2\text{O H}$	161. 97 (161. 9)	65. 54 (65. 3)			
$\text{HO H}_2\text{C—N H—CO—N H—CH}_2\text{O H}$	160. 84 (160. 6)	64. 97 (65. 3)			
$\text{HO H}_2\text{C—N H—CO—N—(CH}_2\text{O H)}_2$		a (65. 3)			
(a) (b)	(159. 6)	b (71. 7)			
$\text{N H}_2\text{—CO—N H—CH}_2\text{OCH}_3$	161. 29 (160. 6)		73. 41(73. 4)	55. 53(55. 4)	
$\text{H}_3\text{CO H}_2\text{C—N H—CO—N H—CH}_2\text{OCH}_3$	159. 67 (160. 3)		73. 16(73. 1)	55. 59(55. 4)	
$\text{H}_3\text{CO H}_2\text{C—N H—CO—N—(CH}_2\text{OCH}_3)_2$			a (73. 4)	c (55. 6)	
(c) (a) (b) (d)	(160. 0)		b (80. 0)	d (55. 8)	
$\text{HO H}_2\text{C—N H—CO—N H—CH}_2\text{OCH}_3$	159. 97	64. 98	73. 31	55. 77	
$\text{N H}_2\text{—CO—N H—CH}_2\text{—N H—CO—N H}_2$	162. 41 (162. 1)				47. 84 (47. 5)
$\text{N H}_2\text{—CO—N H—CH}_2\text{—N H—CO—N H—CH}_2\text{O H}$	a 161. 50	64. 96			
(a) (b)	b 160. 06				47. 28
$\text{HO H}_2\text{C—N H—CO—N H—CH}_2\text{—N H—CO—N H—CH}_2\text{O H}$	160. 17	65. 03			47. 22
$\text{N H}_2\text{—CO—N H—CH}_2\text{—N H—CO—N H—CH}_2\text{OCH}_3$	a 161. 57		73. 37	55. 76	47. 35
(a) (b)	b 160. 14				
$\text{H}_3\text{CO H}_2\text{C—N H—CO—N H—CH}_2\text{—N H—CO—N H—CH}_2\text{OCH}_3$	159. 86		73. 33	55. 71	47. 24

* 括号中数字为参考文献报道结果。

与尿素化学位移的差异为 3. 75,与二羟甲基脒相差 1. 17 平均每引入一个 $\text{—CH}_2\text{OCH}_3$,将使羰基化学位移减少约 1. 8~ 2. 2

亚甲基二脲中羰基碳的化学位移均为 162. 41,亚甲基的化学位移为 47. 84,与前人研究结果相近。类似一羟甲基亚甲基二脲中未取代的羰基碳($\text{N H—CO—N H—CH}_2\text{—N H—CO—N H—}$)的化学位移应与亚甲基二脲羰基碳的化学位移相近,但事实是在所有单取代亚甲基二脲中均未发现在 162附近有吸收或者吸收非常弱,类似的现象在随后的研究中也时有发生。这部分内容有待于进一步证实。

$\text{—CH}_2\text{OCH}_3$ 和亚甲基 $\text{—CH}_2\text{—}$ 也是脲醛树脂结构中重要的结构单元,后者是树脂化进行程度的象征。 $\text{—CH}_2\text{OCH}_3$ 中亚甲基和 $\text{—CH}_2\text{OCCH}_3$ 甲氧基碳的化学位移分别约为 73和 55 另一侧 N上所接基团的影响同样可观测到,比较而言,亚甲基二脲化合物中由于另一侧 N上所接基团相同, $\text{—CH}_2\text{OCCH}_3$ 的亚甲基和甲基的化学位移几乎无差异,分别为 73. 3和 55. 7

另一侧 N上所接基团的影响同样在亚甲基的化学位移上得到体现,亚甲基二脲中亚甲基的化学位移与取代亚甲基二脲中亚甲基的化学位移同样相差约 0. 5,而且不同取代的亚甲基二脲的亚甲基桥键的化学位移基本无差异。

综上所述,在本研究的模型化合物结构中,至少观测到如下一些规律:

(1)随着取代基的引入,羰基碳的化学位移向高场方向移动。引入一个羟甲基,将使羰基化学位移减

少 1. 3~ 1. 5 引入一个 $\text{—CH}_2\text{OCH}_3$,将使羰基化学位移减少 1. 8~ 2. 2 其中单取代的影响较强;

(2)在高分辨的超导核磁共振仪中可观测到另一侧 N上所接基团的影响。受其影响,单取代和对称二取代的脲素的各種相同官能团的化学位移存在约 0. 5的差异,而单取代和对称二取代的亚甲基二脲中的各种官能团的化学位移几乎无差异或差异很小。

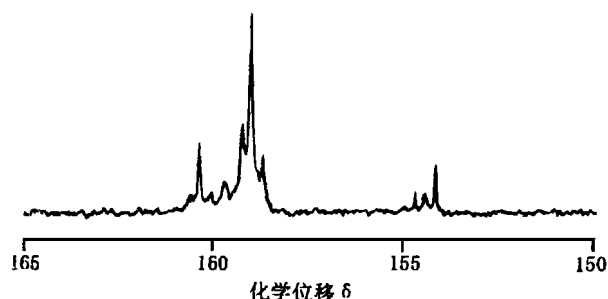
2. 2 脲醛树脂及中间产物¹³C NMR分析

N 1219B和 1219B分别是脲醛树脂合成过程的中间产物和最终树脂,其¹³C NMR图谱见图 2~ 4

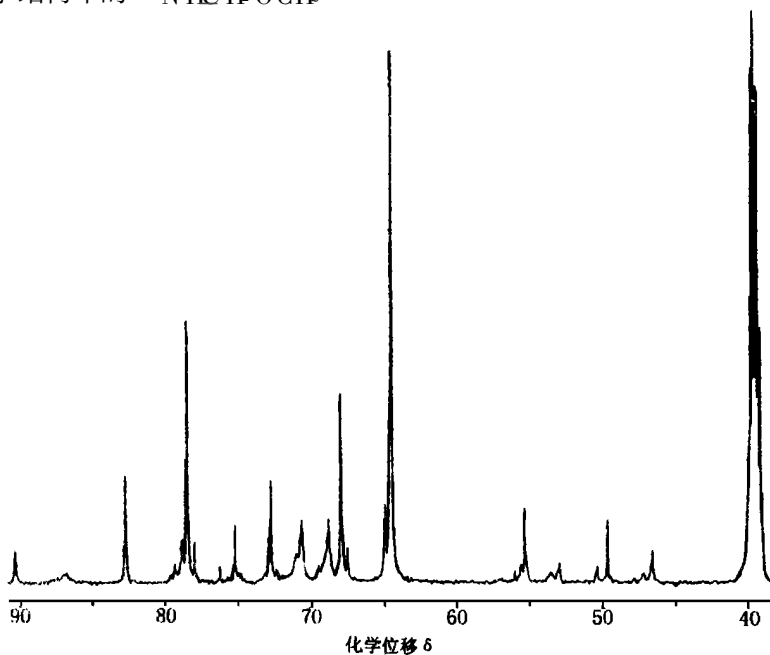
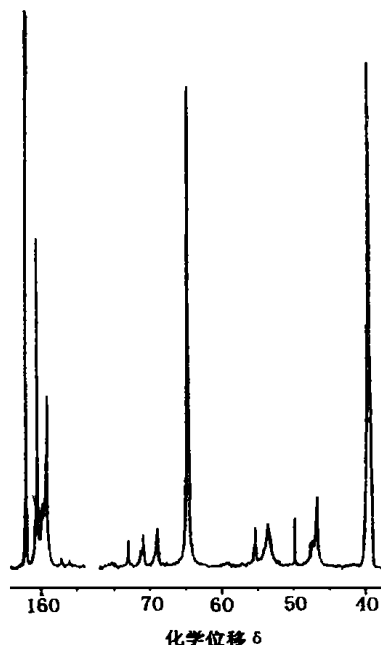
N 1219B(图 2)中在 155~ 170的吸收源于尿素及其衍生物(如羟甲基脒、Uron环等)的羰基碳,根据参考文献和前述模型研究结果,160. 35附近的吸收为二取代脲,158. 98附近的吸收源于三取代脲,154附近的吸收归属于 Uron环。在 1219B的羰基碳区域,除上述吸收外,在 162. 18附近有强吸收,这通常在第二次加尿素后才出现。迄今多数研究者将其归属为游离尿素,根据笔者初步研究,其归属当为一羟甲基脒或类似亚甲基二脲结构中未被取代端的羰基。

残留在树脂中间物中的甲醛很易分辨,其吸收范围为 83~ 95,与原料甲醛的吸收相似。甲醛的存在形式多样,其中 $\text{HOCH}_2\text{OCH}_3$ 的吸收在 90. 1~ 91. 5附近,而 $\text{H(OCCH}_2)_n\text{OCCH}_2\text{OCH}_3$ 的吸收在 95. 0附近,同时甲基 $\text{—CH}_2\text{OCH}_3$ 在 56. 0~ 57. 0附近伴随出现,以聚合形式存在的甲醛($\text{—CH}_2\text{OCCH}_2\text{OH}$)在 87. 0~ 88. 0附近出现吸收,以甲二醇形式存在的甲醛(HOCH_2OH)则在 83. 5附近引起吸收。

一旦甲醛与尿素反应,在 80以下的高场区便引

图 2 样品 N1219B 的 ^{13}C NMR 图谱 (150~165)Fig. 2 ^{13}C NMR of sample N1219B (150~165)

起吸收,其中 45~60 范围的吸收与亚甲基桥键相关 ($-\text{CH}_2-$),是树脂化进行的象征,随着缩聚程度的提高,其强度逐渐增强,因此可根据其吸收强度确定反应进行程度。在 65~72 处的吸收源于羟甲基碳,是尿素与甲醛加成反应的产物,也是缩聚反应的物质基础。69~80 处的吸收源于二亚甲基醚键。在所给定的 N1219B 和 1219B 图谱中,78~80 附近的吸收通常与 154 附近的吸收伴随出现,为取代的 Uron 环中二亚甲基醚键所引起,由于与亚甲基相连的氮的取代程度不同导致了这一吸收区域较宽。此外,结构中 $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 的吸收也在该区域,单纯的 Uron 环上的亚甲基醚键的吸收位置在 75~76 附近,而与环上氮相连的 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 的吸收在 76~77 附近,这一附近吸收也可能由与叔氮相连二亚甲基醚 ($-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) 引起,72.5~74 附近的吸收源于结构中的 $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$

图 3 样品 N1219B 的 ^{13}C NMR 图谱 (40~90)Fig. 3 ^{13}C NMR of sample N1219B (40~90)图 4 样品 1219B 的 ^{13}C NMR 图谱Fig. 4 ^{13}C NMR of sample 1219B

— CH_2OCH_2- 引起,53~54 可归属为交联的亚甲基— $\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2-$,甲醇的吸收在 50 附近,而亚甲基— $\text{NHCH}_2\text{NH}-$ 的化学位移在 46~47.5 之间

由于本研究所使用的仪器分辨力高,图谱中所显示的结构信息更加丰富,在此以前的许多文献^[1,2,5,11]无法确定或重叠的结构得到很好分辨,这些结构的差异主要由 α 位置上所连接的基团引起,如交联的亚甲基中— $\text{NHCH}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$ 和— $\text{NHCH}_2\text{N}-\text{CH}_2-$

— $\text{NH}-$ 在 N1219B (图 3) 中已得到分辨,化学位移分别为 53.0 和 53.6,而 72.0 附近 (交联的羟甲基) 由传统的单个宽峰分裂为三个尖峰,化学位移分别为 72.4 72.8 73.2 可将其分别归属为— $\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{OH}-$ — $\text{NHCH}_2\text{NCH}_2\text{OH}$ 和— $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

事实上,许多更精细的结构差异,如另一侧 N 上所接基团影响已可在图谱中分辨出来,以最为熟悉的单取代羟甲基碳 ($-\text{NHCH}_2\text{OH}$) 和线形亚甲基碳 ($-\text{NHCH}_2\text{NH}-$) 为例,各自的谱峰均有明显的分裂,树脂中的羟甲基碳,强的吸收在 64.49 附近,64.94 附近的肩峰强度也相当高,这表明了两类不同的羟甲基,其结构的差异应在另一侧氮上 ($-\text{NCONHCH}_2\text{OH}$) 上所连接的基团存在差异。这只有三种可能:其一,氮与两个氢原子相连,即一羟甲基脒 ($\text{HNCONHCH}_2\text{OH}$),根据研究结果,其化学位移在 65.5 附近,可初步排除这种可

能;其二,氮分别与一个氢原子和一个亚甲基基团相连,即 $-\text{H}-\text{CN}-\text{HCONHCH}_2\text{OH}$),这种连接方式可能为二羟甲基脲,更可能是其它分子链的末端;其三,氮与两个亚甲基基团相连,即 $(-\text{H}-\text{C})_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$ 要区别如此精细的结构差异,还需要一定的工作积累

同样的精细结构信息在线形亚甲基碳 $(-\text{NHCH}_2\text{NH}-)$ 上也可观测到。在 46.57 和 47.19 处,导致分裂的原因同样来自另一侧氮原子所连接基团的差异。由于分子量增加,其归属指定更加困难

2.3 脲醛树脂 ^{13}C NMR 化学位移

结合文献报道和本研究结果,笔者将脲醛树脂各结构单元的 ^{13}C NMR 化学位移汇总在表 2 中。表中的化学位移是一个区间。

表 2 ^{13}C NMR 图谱中脲醛树脂结构单元化学位移
Tab. 2 ^{13}C NMR chemical shift of urea-formaldehyde resin

名称	化合物结构式	化学位移
Carbonyl group	$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$	163~ 164
	$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$ (单取代脲)	161~ 162
	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ (双取代脲)	160~ 161
	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{C}$ (三取代脲)	159~ 160
Unsubstitute Uron	未取代 Uron 环	157~ 158
Substitute Uron	取代 Uron 环	154~ 157
Methylene	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	46~ 48
	$-\text{N}(-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}-$	53~ 54
	$-\text{N}(-\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2)-$	61~ 62
Methylol group	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$	64~ 66
	$-\text{N}(-\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$	71~ 73
	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{OH}$ 或 $-\text{N}(-\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{OH}$	86~ 87
Hemiformal of methylol group	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	72~ 74
Methyl ether in methylol group	$-\text{N}(-\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	78~ 79
	$\text{Uron}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	76~ 77
Dimethylene ether, group and hemiformal of methylol group	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	66~ 70
	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{NH}-$	68~ 69
	$-\text{N}(-\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{NH}-$	76~ 77
Methanol	CH_3OH	50~ 51
Methoxyl group	$-\text{CH}_3\text{OC}$	55~ 56
Methylene glycol species	HOCH_2OH	82~ 83
	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	86~ 87
	$\text{H}(\text{OCH}_2)_n\text{OCCH}_2\text{OH}$	
	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	90~ 91
	$\text{H}(\text{OCH}_2)_n\text{OCCH}_2\text{OCH}_3$	95~ 96

3 结论

1)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 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 1.8~ 2.2,其中单取代脲的变化更大一些。受羰基另一侧氮上所接官能团的影响,单取代和对称二取代尿素的各官能团的化学位移存在约

0.5 的差异,而单取代和对称二取代的亚甲基二脲中的各种官能团的化学位移几乎无差异或差异很小;

2)通过与模型化合物比较并参照文献,给出了脲醛树脂各结构单元的化学位移,并对化学位移的变化展开讨论。图谱中 155~ 170 处的吸收源于羰基碳,残留在树脂中的游离甲醛的吸收范围为 83~ 95,一旦尿素与甲醛反应,在 80 以下的高场区便引起吸收,其中 45~ 60 范围的吸收与亚甲基桥键相关,是树脂化进行的象征,65~ 72 源于羟甲基碳,而 69~ 95 源于亚甲基醚键;

3)本研究所用仪器的分辨能力较参考文献中所述使用的仪器大大提高,可检测到另一侧 N 上所接基团对结构的影响,使结构表征的精确度提高

谢词 中国科学院昆明植物研究所王得祖研究员在结构分析过程中给予大力支持,在此表示衷心感谢。

4 参考文献

1 Ebdon J R, Heaton P E. Characterization of Urea-formaldehyde Adducts and Resins by C-13 NMR Spectroscopy. Polymer, 1997, (18): 971~ 975

2 Tomita Band Hatono S. Urea-formaldehyde Resin. III. Constitutional Characterization by ^{13}C Fourier Transform NMR Spectroscopy. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, (16): 2509~ 2525

3 Taylor R, Pragnell R J, McLaren J V, et al. Evaluation of NMR Spectroscopy for the Quantitative Characterization of Urea-formaldehyde Resins. Talanta, 1982, (9): 489~ 494

4 Rammon R M, Johns W E, Magnuson J, et al. The Chemical Structure of UF Resins. J. Adhes., 1986, (19): 115~ 135

5 Ferg E E, Pizsa A, Levendis D C. ^{13}C NMR Analysis Method for Urea-formaldehyde Resin Strength and Formaldehyde Emission. J. Appl. Polym. Sci., 1993, (50): 907~ 915

6 Kim M G, Amos L W. Quantitative Carbon-13 NMR Study of Urea-formaldehyde Resins in Relation to the Formaldehyde Emission Levels. Ind. Eng. Chem. Res., 1990, (29): 206~ 212

7 I-Ssuer Chuang, Maciel G E. NMR Study of Stabilities of Urea-formaldehyde Resin Components toward Hydrolytic Treatments. J. Appl. Polym. Sci., 1994, (52): 1637~ 1651

8 Yang Binfeng, Lu Shiduo. Studies on Structure of Urea-Formaldehyde Resins Used for Particleboard 林产化学与工业, 1993, 13(1): 41~ 45

9 孙振莺,吴书泓.一种脲醛树脂胶粘剂的设计.木材工业, 1990, 4(32): 7~ 12

10 Ludlam P R. Thin-layer Chromatography of Simple Urea-formaldehyde-methanol Reaction Products. Analyst, 1973, (98): 107~ 115

11 Tomita B and Hse Chung-Yun. Analysis on Coadensation of Melamine and Urea through Carbon 13 Enriched Formaldehyde with Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. J. Jap. Wood Res. Soc., 1995, 41(5): 490~ 497