

硫脲/三聚氰胺改性脲醛树脂合成工艺及性能研究

摘要

在合成的脲醛树脂中，用硫脲和三聚氰胺共同改性。采用碱-酸-碱的工艺方法，研究甲醛与尿素的摩尔比、硫脲的加入量、硫脲的加入时间、三聚氰胺的加入时间对脲醛树脂的游离甲醛、胶合强度、甲醛释放量、固含量和固化时间的影响。结果显示：甲醛与尿素的摩尔比为 1.15，硫脲的加入量为尿素总量的 4%，加入时间为第一批尿素加入后加入，三聚氰胺的加入时间为第三批尿素加入后加入，合成的脲醛树脂的游离甲醛含量为 0.2187%，胶合强度可以达到 1.12MPa，均达到国家标准要求。胶合板甲醛释放量为 3.768mg/L。达到胶合板 E₂ 的要求。

关键词：硫脲 三聚氰胺 脲醛树脂 甲醛释放量

Research on synthetic process and performance of urea-formaldehyde resin modified with Thiourea and Melamine

Abstract

With thiourea and melamine as modifier in the process of urea formaldehyde resin, The alkali-acid-alkali process was adopted to the synthesis process. Research on the free formaldehyde contents, bonding strength, Solid content, curing time were studied by changing molar ratio of formaldehyde to urea, amount of thiourea addition, time of adding thiourea and time of adding melamine. The results showed that the molar ratio of formaldehyde to urea was 1.15, the amount of thiourea is 4% of the total, thiourea was added into the system after the first batch of urea added and melamine was added into the system after the third batch of urea added, the free formaldehyde content of urea formaldehyde resin was 0.2187%, the bonding strength reached 1.12MPa, they both reached the national standard requirements. The formaldehyde emission was 3.768mg/L , It met the requirements of plywood E₂ .

Key Words: Thiourea ; Melamine; Urea formaldehyde resin; Formaldehyde emission

目录

1. 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 概述	1
1.2.1 脲醛树脂的简介	1
1.2.2 脲醛树脂原料	1
1.2.3 脲醛树脂的生产情况	1
1.2.4 脲醛树脂的特征	2
1.2.5 脲醛树脂的前景展望	2
1.3 脲醛树脂的反应机理	2
1.3.1 碱性条件下的反应	2
1.3.2 酸性条件下的反应	2
1.3.3 脲醛树脂的固化	3
1.4 硫脲改性脲醛树脂	4
1.5 三聚氰胺改性脲醛树脂	4
1.6 论文的内容	4
1.6.1 本论文的内容	4
1.6.2 本论文的意义	4
1.6.3 本论文的创新	5
2. 实验部分	5
2.1 实验设备	5
2.2 实验药品	5
2.3 实验方法	6
2.3.1 脲醛树脂的制备	6
2.3.2 脲醛树脂固化时间的测定	7
2.3.3 脲醛树脂固含量的测定	7
2.3.4 脲醛树脂胶合强度的测定	7
2.3.5 脲醛树脂中游离甲醛的测定	8
2.3.6 粘度的测定	8

2.3.7 甲醛释放量测定	9
2.3.8 脲醛树脂结构特征的测定	9
3. 结果与讨论	9
3.1 变量对脲醛树脂性能的影响	9
3.1.1 硫脲加入时间对脲醛树脂的影响	9
3.1.2 三聚氰胺加入时间对脲醛树脂的影响	10
3.1.3 脲醛比对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响	10
3.1.4 脲醛比对脲醛树脂固含量的影响	11
3.1.5 脲醛比对脲醛树脂固化时间的影响	12
3.1.6 硫脲加入时间对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响	12
3.1.7 硫脲加入量对脲醛树脂固化时间的影响	13
3.1.8 硫脲加入量对脲醛树脂固含量的影响	14
3.2 硫脲/三聚氰胺对脲醛树脂的影响	14
3.2.1 硫脲/三聚氰胺对脲醛树脂的影响	14
3.2.2 胶合板甲醛释放量	15
3.3 红外光谱分析	16
4. 结论.....	18
参考文献.....	19
致谢.....	21

1 绪论

1.1 引言

脲醛树脂是热固性合成树脂的一类，它是目前用量最大的氨基树脂。脲醛树脂来源丰富、经济适用。在人造板制造、竹木加工、材料黏结、纸张黏结、钢化涂料、多彩花纹涂料等行业中应用广泛^[1]。但脲醛树脂的耐水性能和耐气候性差以及释放甲醛的敏感性缺点威胁了其在木材胶领域中的发展。尤其是胶合板中的甲醛释放量，已经对人体的健康造成危害，对自然环境造成了污染。本文采用碱-酸-碱的工艺进行脲醛树脂的合成，通过加入硫脲和三聚氰胺改性剂来改进合成工艺，使最终生产出的树脂甲醛含量低、胶合强度高。

1.2 概述

1.2.1 脲醛树脂的简介

1884年，由 B.Tollens 首次合成，并于 1896 年前后进行的实验研究后开始为人们使用。1920 年，第一份脲醛树脂相关的美国专利指出脲醛树脂作为胶黏剂有许多优势。1929 年，德国一家染料公司中出现了能够胶结木材的脲醛树脂预聚体，获得了木材胶接的专利。1931 年，脲醛树脂初次在市场上销售。从此开始，脲醛树脂成为木材加工行业中的重要胶黏剂^[2]。现在主要有两种方法合成脲醛树脂，一种是经典理论合成三维网状结构脲醛树脂另一种是应用糠醛理论合成 Uron 环结构的脲醛树脂。随着时代的发展，人们意识的提高，人造板甲醛释放量已经成为人们的关注的问题。

1.2.2 脲醛树脂原料

尿素又名脲，学名碳酰胺。分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，分子量为 60.055。尿素在微微超过于它的熔点加热时会分解成氨和氰酸。

甲醛又名福尔马林，分子式为 HCHO ，分子量为 30.03。甲醛溶液是无色透明液体。浓度在 $0.15\sim 0.30\text{mg}/\text{m}^3$ 时，使人感到刺激眼睛和黏膜；浓度在 $2.4\sim 3.6\text{mg}/\text{m}^3$ 时，对呼吸黏膜起刺激作用，也会刺激皮肤，引起灼烧。

硫脲，分子式为 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ，分子量为 76.12。硫脲是白色的晶体，受热时分解，放出氮、硫氧化物的有毒气体。加热熔融时部分会异构成硫氰比铵。

1.2.3 脲醛树脂的生产情况

脲醛树脂胶主要有液状胶和粉状胶两种

(1) 液状胶：固体含量一般为 50%，这类胶主要用于胶合板和细木工板以及

MDF。液体胶具有价格便宜、能耗低的优点，但是液状胶运输费高、销售半径小。

(2) 粉状胶：固体含量为 60%~65%，这类胶主要用于刨花板。粉状胶具有运输费低，销售半径大的优点，但是粉状胶能耗高、价格贵。

近年来液状脲醛树脂技术发展较快，胶的储存期已经能满足人造板厂的生产需求，粉状脲醛树脂尽管运费低，贮存期长，但成本无法与液状胶相比。

1.2.4 脲醛树脂的特征

脲醛树脂颜色浅、硬度高、耐油、抗霉，具有较好的绝缘性和耐温性^[3]。一般作为水溶性的树脂，固化比较容易，固化后的树脂无色、无毒、耐刮伤、耐弱酸弱碱，具有一定的韧性，可以加入各种着色剂制成鲜艳的制品。

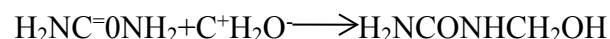
1.2.5 脲醛树脂的前景展望

我国是一个森林资源匮乏的国家，而且全国森林资源分布失衡，在西北、华北和华中地区严重缺乏木材资源，而这些地区经济发展迅速，对木材资源需求量大。人造板的出现解决了他们对木材的需求，同时脲醛树脂胶黏剂又是人造板使用的最主要胶黏剂。脲醛树脂胶黏剂具有胶合强度高、制作简单、成本低廉原料丰富的特点^[4]，现阶段限制脲醛树脂应用的范围主要原因就是含有较高的游离甲醛且固化时会放出刺激性的甲醛，然而现在的研究主题就是如何获得胶合强度高、甲醛释放量低的胶种。可以根据不同的目的，采用不同的方法对脲醛树脂进行改进研究，这样可以获得不同性能的脲醛树脂来满足市场的需求，这样一来脲醛树脂胶黏剂就会应用的更广泛。同时脲醛树脂是一类重要的交联剂，将脲醛树脂改性后加入到涂料中，可以改性涂料的耐水性和耐热性，提高了涂料的应用范围也扩大了脲醛树脂的生产。

1.3 脲醛树脂的反应机理

1.3.1 碱性条件下的反应

在碱性的条件下，尿素与甲醛主要进行加成反应，生成缩聚反应的单体多羟甲基脲^[5]。其反应式如下：

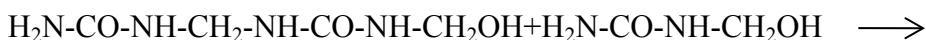
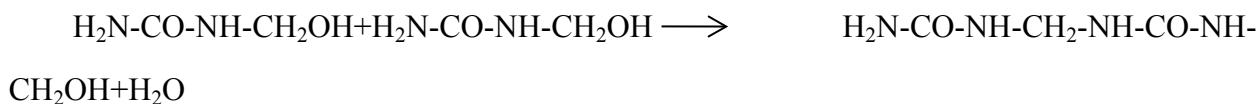


同样，另一个 NH_2 也会和甲醛反应，生成二羟甲基脲。但是 $-\text{NH}_2$ 基和 $-\text{NH}-$ 基性质不同，两者的反应差别很大。反应体系中甲醛过量就会进一步反应，继而生成三羟甲基脲，若量更多就会继续反应生成四羟甲基脲。不过目前并没有办法证明四羟甲基脲的存在。尿素与甲醛的反应是可逆的，反应进行到反应平衡时达到确立，生成的一、二、三羟甲基脲反应速度常数比为 9:3:1^[6]。

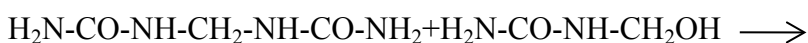
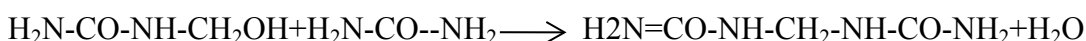
1.3.2 酸性条件下的反应

在酸性条件下，主要进行羟甲基分子的缩聚反应，最终生成具有线型结构的聚合物^[7]。可能性如下所示：

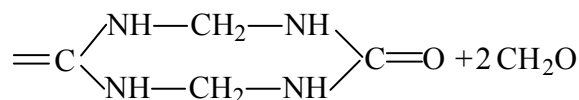
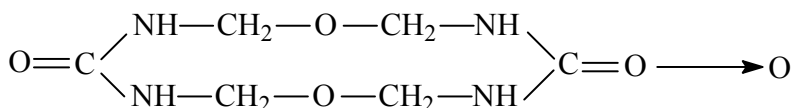
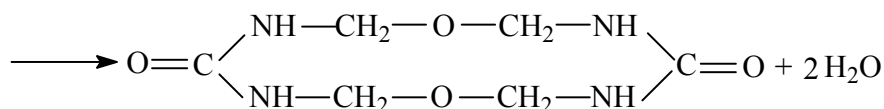
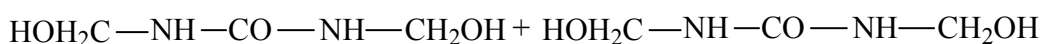
①一羟甲基脲缩聚



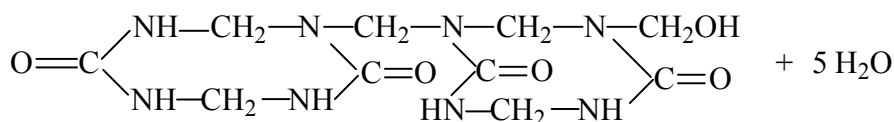
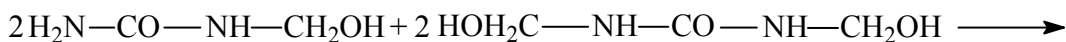
②一羟甲基脲与尿素缩聚生成亚甲基键并析出水



③二羟甲基脲缩聚生成二亚甲基醚键，并析出水和甲醛



④一羟甲基脲和二羟甲基脲缩聚析出水

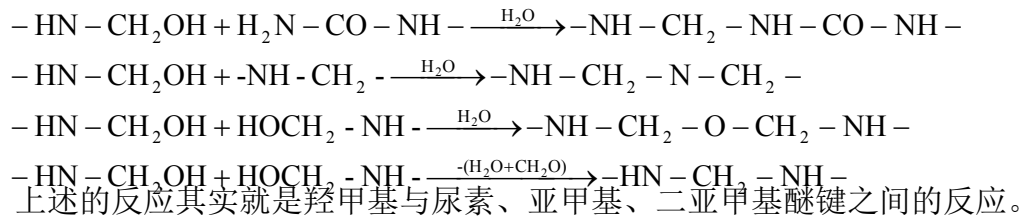


尿素与甲醛的反应过程是复杂的，它的加成反应和缩聚反应并没有绝对化，既没有绝对的加成反应，也没有绝对的缩聚反应，只是两者在酸碱不同情况下占的比例不同。

1.3.3 脲醛树脂的固化

脲醛树脂的固化与酚醛树脂的固化不同，要加入固化剂。在高温和固化剂的作用下

会促进树脂的固化速度。固化剂的加入使树脂中取代脲与亚甲基链节互相反应，从而生成分散性聚合物。反应的时候树脂主要存在羟甲基、亚氨基、二亚甲基醚键的基团，它们之间形成三维网状结构^[8]。这种转化是分子链之间形成横向交联的结果。固化的时候可能发生下列基本反应：



1.4 硫脲改性脲醛树脂

硫脲又名硫代尿素，分子量比尿素大。硫脲与尿素最大的区别为 C 键上链接的为 S，那与氢键结合后不会有亲水基团，能改善脲醛树脂的耐水性。脲醛树脂中加入少量的硫脲，能够破坏脲醛树脂的规整结构，减少二羟甲基脲低聚物的析出，能够提高脲醛树脂的稳定性^[9]。尿素与甲醛反应的后期能够直接与未反应的游离甲醛反应，这样能够减少游离甲醛^[10]。因此，本课题要讨论硫脲的加入量和硫脲的加入时间对脲醛树脂的影响。

1.5 三聚氰胺改性脲醛树脂

脲醛树脂的耐水性极差，而三聚氰胺的加入会有有效的提高耐水性^[11]，这主要因为三聚氰胺自身有一个环状的结构，具有六个活性基团。在与羟甲基脲反应时，三聚氰胺具有一定的缓冲作用，能过抑制 pH 值降低。因此三聚氰胺的加入对游离甲醛降低很有效果。所以本课题要讨论三聚氰胺加入时间对树脂的影响。

1.6 论文的内容

1.6.1 本论文的内容

采用碱-酸-碱的合成工艺合成脲醛树脂。在脲醛树脂合成过程中，先确定脲醛比为 1.20，然后改变硫脲加入量依次为尿素总量的 2%、3%、4%、5%、6%，通过合成树脂的结果确定硫脲的最佳加入量。接着在改变硫脲的加入时间，分别为第一批尿素后加入和第三批尿素后加入，确定硫脲的最佳加入时间。硫脲的最佳加入量和最佳加入时间确定后，改变再三聚氰胺的加入时间，分别为第一批尿素后加入和第三批尿素后加入，确定三聚氰胺的最佳加入时间。最后再改变脲醛比为 1.15、1.10、1.05 来探究最佳脲醛比。

1.6.2 本论文的意义

脲醛树脂胶黏剂是胶黏剂中很重要的胶黏剂，改性剂硫脲的加入对脲醛树脂稳定性的提高的相关研究^[12]已经成熟,然而对于脲醛树脂中游离甲醛的影响还不明确。所以硫脲对脲醛树脂性能的影响就有意义。

1.6.3 本论文的创新

- (1) 采用碱—酸—碱的合成工艺^[13]，能够增加总体的反应时间，增加反应时间。
- (2) 采用尿素分批加入^[14]，尿素的分批加入能够有效的降低游离甲醛。
- (3) 采用混合改性剂加入^[15]，硫脲和三聚氰胺混合的加入，能够有效的改性脲醛树脂的性能。

2 实验部分

2.1 实验设备

实验合成的整个过程中用到的主要设备如表 1 所示：

表 1 设备

仪器	型号	生产厂家
PH 计	PHS-3C	上海雷磁仪器厂
恒温水浴锅	HH-2	江苏国华仪器制造有限公司
精密增力电动搅拌器	JJ-2	江苏国华仪器制造有限公司
电子天平	AE224	上海舜宇恒平仪器有限公司
电热恒温鼓风干箱	DHG-9343BS-III	上海新苗有限公司
平板硫化机	XL13-D63T	湖州星力机械厂
万能试验机	WDW-10G	济南恒瑞金试验机有限公司
紫外分光光度计	TU-1901	北京普析通用仪器有限责任公司
红外	Nicolet iS10	赛默飞世尔科技
游标卡尺	0~150mm	上海量具刃具厂
恒温热磁力搅拌器	CL-2	巩义市予华仪器有限公司

2.2 实验药品

实验合成时用的主要材料如表 2 所示：

表 2 实验主要药品

药品	型号	生产厂家
甲醛	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
硫脲	分析纯 AR	江苏强盛功能化学有限公司
氯化铵	分析纯 AR	江苏强盛功能化学有限公司
氢氧化钠	分析纯 AR	江苏强盛功能化学有限公司
硼酸	分析纯 AR	江苏强盛功能化学有限公司
盐酸	分析纯 AR	上海凌峰化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯 AR	江苏强盛功能化学有限公司
PH	缓冲剂	江苏强盛功能化学有限公司
三聚氰胺	分析纯 AR	天津市光复精细化工有限公司
乙酸铵	优级纯 GR	阿拉丁试剂（上海）有限公司
乙酰丙酮	优级纯 GR	萨恩化学技术（上海）有限公司
冰乙酸	分析纯 AR	上海强盛化工有限公司
硫酸	分析纯 AR	上海凌峰化学试剂有限公司
可溶性淀粉	分析纯 AR	上海凌峰化学试剂有限公司
碘	分析纯 AR	江苏强生功能化学有限公司
碘化钾	分析纯 AR	江苏强生功能化学有限公司

2.3 实验方法

2.3.1 脲醛树脂的制备^[15-18]

碱-酸-碱工艺制备脲醛树脂如下：

- (1) 取 250mL 的四口烧瓶，装好温度计和搅拌棒。
- (2) 称取甲醛倒入四口烧瓶，并迅速清洗小烧杯，调节水浴锅并设置温度为 50℃。
- (3) 升温至 50℃后，用 5%的氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.0~9.0。
- (4) 称取第一批尿素（总尿素的 50%）并缓慢加入至四口烧瓶，称取改性剂并加入四口烧瓶。将温度升温至 85℃，待温度稳定后反应 50 分钟。
- (5) 用 10%的氯化铵溶液调节 pH 至 5.0~5.2，称取第二批尿素（总尿素的 40%）。
- (6) 用滴管吸取少量反应液并测量其雾化情况，当出现小颗粒沉淀时，用 5%的氢氧化钠溶液调节 pH 到 8.0~8.5。

(7) 称取第三批尿素（总尿素的 10%）并缓慢加入四口烧瓶内，称取相应的改性剂并加入四口烧瓶，反应 30 分钟。

(8) 测反应液 pH，然后调节至中性。将树脂降温至 40℃，然后出料。

2.3.2 脲醛树脂固化时间的测定^[19]

(1) 制备试样按脲醛树脂与氯化铵为 100:1 的比例^[19]，取 10g 左右的脲醛树脂，加入 1%的氯化铵，搅拌均匀配置待测胶。

(2) 搅拌均匀后移取 2g 左右的待测胶于试管中，注意不要粘在试管壁上，将试管放入装有沸水的水浴锅中。开始计时，测量时要不断地搅拌，边搅拌边观察树脂变化。树脂变硬时记下此时的时间。

(3) 每个样品需要测试三次，每次的时间之差不能超过 5 秒，最后算取平均值。

2.3.3 脲醛树脂固含量的测定^[19]

(1) 将盛放树脂的玻璃皿放入烘箱中干燥，烘箱的温度设置为 120℃，时间设置为半个小时。烘烤完后取出冷却。

(2) 将冷却好的玻璃皿放到分析天平上，精确到 0.001g，记录此质量为 m_0 ，再称取脲醛树脂和玻璃皿的质量为 m_1 ，脲醛树脂的质量在 $1 \pm 0.1g$ ，精确到 0.001g；

(3) 将称好的试样放入恒温烘箱中，恒温烘箱温度设置为 120 摄氏度，时间设置为两个小时。

(4) 从烘箱取出干燥好的试样，放在干燥的环境中冷却，冷却至室温后称量，记录为 m_2 。

计算公式如下：

$$X = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

2.3.4 脲醛树脂胶合强度的测定^[19-21]

(1) 刻板制样，试样 1 的长为 62.5mm，宽为 2.5mm，试样 2 的长为 34.5mm，宽为 25mm，试样 3 的长为 25mm，宽为 25mm。每组样板有 2 组试样 1，4 组试样 2，1 组试样 3。

(2) 制备试样树脂按脲醛树脂与氯化铵为 100:1 的比例，称取后将树脂和氯化铵搅拌均匀，每个板的涂胶量在 1.2g 左右。

(3) 涂好板后放在平板硫化机里压板，平板硫化机的温度和压力分别为 110 摄氏度、1MPa。压板的时间是根据制出试样板的厚度决定的，通常 3mm 的板样需要 3 分钟。

(4) 取出试样后除去多余胶，放置 24 小时后测其强度。试样规格如图 1

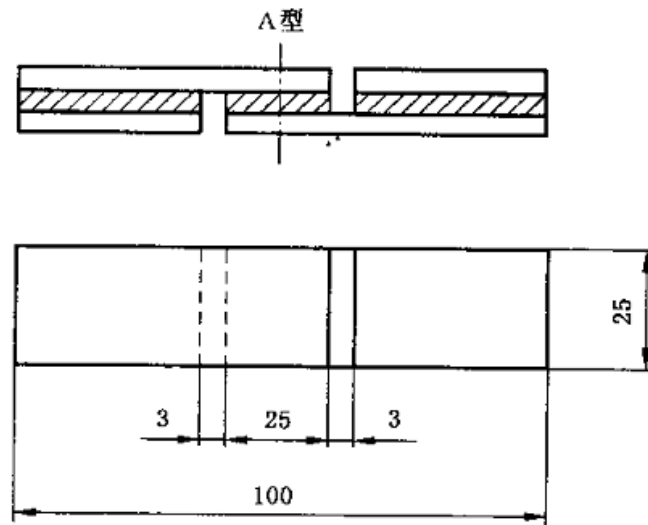


图 1 试样规格

(5) 用游标卡尺测量中间试件的长和宽，将试样固定在万能拉力机的夹具中，注意夹紧，否则数据无效，选好测定方案，设定拉力参数，拉力为 0.1Mp，输入长、宽数据，拉断停止后出现最大强度，记录此时的强度。

(6) 将制出的 10 个样条全部测量，去除最大值和最小值后算平均值。

2.3.5 脲醛树脂中游离甲醛的测定^[19]

采用氯化铵法测定脲醛树脂中的游离甲醛。

实验步骤如下：

(1) 用分析天平称取 5g 脲醛树脂并加入到 250mL 的锥形瓶，精确到 0.001g，取 50mL 的蒸馏水溶解（若树脂与蒸馏水不易溶可加入少量的水与乙醇的混合溶液）。

(2) 添加指示剂，指示剂为甲基红-甲基蓝。滴入 8 至 10 滴。

(3) 用 10mL 的移液管移取 10mL 10% 的氯化铵溶液，摇晃均匀后，再用移液管移取 10mL 的氢氧化钠溶液（注意氯化铵和氢氧化钠的加入时间间隔不能太大），移取完后混合摇匀并放入恒温水浴锅内，水浴锅的温度设置在 20~25 摄氏度。

(4) 30 分钟后取出放置好的锥形瓶进行滴定，将试样滴定至灰青色即为滴定终点，本次滴定的颜色变化为绿色—灰青色—红色。记录滴定的体积为 V_1 ，同时按照上述方法做一组空白试样，滴定的体积记为 V_2 。

脲醛树脂中游离甲醛记录公式如下：

$$F = (V_2 - V_1) \times C \times 0.04505 \times 100 / G \quad (2)$$

测量三次，算取平均值。

2.3.6 粘度的测定

- (1) 测量前用待测液擦拭试杯，在空气中干燥，试杯内壁和流出孔应保持干净。
- (2) 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温室内进行，调节十字架平台为水平位置。
- (3) 将待测液搅拌均匀，注入粘度计并用手指堵住流出孔。注满后用平板在杯上刮平，多余试剂刮如粘度计的边缘。
- (4) 手指放开同时按下秒表计时器，试液流出成线条。当试液断开时停止计时，测得的时间为试液粘度，测两次平行试验，取其平均值，误差不能够超过 3%。

2.3.7 甲醛释放量测定

紫外分光光度计测量甲醛释放量^[22]

- (1) 打开紫外设备，检查仪器设备是否正常，正常后打开定量测量页面。
- (2) 将波长调为 412nm，波长定位后将蒸馏水放入比色皿，进行校零处理。
- (3) 将已知浓度的甲醛溶液放入比色皿测定，同时输入试验序号和已知甲醛的浓度，浓度从小到大依次测量，每次测量完校准曲线。
- (4) 将未知溶液的甲醛放入比色皿中，测量未知溶液的甲醛浓度，从绘制的曲线上可以得出未知溶液的浓度。

2.3.8 脲醛树脂结构特征的测定^[23]

树脂的结构中存在着能够吸收红外的基团，不同基团对红外的吸收程度是不同的，用红外光去照射脲醛树脂，通过脲醛树脂的红外光强度发生变化。把脲醛树脂对红外光强度吸收情况记录下来，就是脲醛树脂的红外光谱图了。通过查找已知的红外光谱的，就可以查找到脲醛树脂中的基团。根据脲醛树脂的反应原理和红外光在波数 $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的基团，可以知道，红外光谱可以完全表征脲醛树脂中的基团。

3 结果与讨论

3.1 变量对脲醛树脂的影响

本论文通过选取甲醛与尿素的摩尔比、硫脲的加入量、硫脲的加入时间、三聚氰胺的加入时间这几个变量，通过改变其中的一个变量的对照实验方法，来探讨各个变量对脲醛树脂性能的影响。

3.1.1 硫脲加入时间对脲醛树脂的影响

确定脲醛比为 1.20，硫脲的加入量为总尿素的 4%，三聚氰胺的加入量为总尿素的 2%，加入时间为第三批尿素后加入，改变硫脲的加入时间来探究硫脲加入时间对脲醛树脂的

影响，加入时间分别为第一批尿素加入后和第三批尿素加入后，结果如表 3 所示：

表 3 硫脲加入时间的影响

硫脲加入时间	游离 F/%	胶合强度/MPa
第一批	0.2754	1.26
第三批	0.3177	1.43

从表 3 可以得出，硫脲第一批加入的游离甲醛比第三批加入的游离甲醛低且低于 0.3%，符合国家标准；第三批加入硫脲的胶合强度比第一批加入的胶合强度大，但两者都高于 0.7MPa。所以综合考虑，硫脲的加入时间选择第一批加入的改进效果好。

3.1.2 三聚氰胺加入时间对脲醛树脂的影响

确定脲醛比为 1.20，三聚氰胺的加入量为总尿素的 2%，改变三聚氰胺的加入时间来探究三聚氰胺加入时间对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响，结果如表 4 所示：

表 4 三聚氰胺加入时间的影响

三聚氰胺加入时间	游离 F/%	胶合强度/MPa
第一批	0.41	1.56
第三批	0.30	1.28

从表 4 中可以得出，三聚氰胺第一批加入的胶合强度比第三批加入的胶合强度高，而三聚氰胺第三批加入的游离甲醛比第一批加入的游离甲醛小，考虑到第三批加入的游离甲醛含量达到标准要求，所以三聚氰胺的加入时间选择第三批尿素后加入。

确定脲醛比为 1.20，三聚氰胺的加入量为总尿素的 2%，同时加入硫脲改性剂，硫脲的加入量为总尿素的 4%，加入时间为第一批尿素后加入，改变三聚氰胺的加入时间来探究三聚氰胺加入时间对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响，结果如表 5 所示：

表 5 硫脲和三聚氰胺共同加入的影响

三聚氰胺加入时间	游离 F/%	胶合强度/MPa
第一批	0.2754	1.26
第三批	0.2581	1.17

表 5 与表 4 相比，表 5 的实验中加入了硫脲改性剂，而表 4 只有三聚氰胺，从表 5 中依然可以看出，三聚氰胺第一批加入的胶合强度比第三批胶合强度高，游离甲醛含量比第三批低。考虑到两次加入时间的胶合强度均达到 0.7MPa 以上，所以三聚氰胺的加入量还是选择第三批加入，同时也证明了表 4 的结论。

3.1.3 脲醛比对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响

脲醛树脂合成时，固定硫脲的加入量为总尿素量的 4%，加入时间为第一批尿素后加入，三聚氰胺的加入量为总尿素的 2%，加入时间为第三批尿素加入。通过改变甲醛与尿素的比例来探究脲醛比对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响。其中，脲醛比分别为 1.20、1.15、1.10、1.05。结果如图 2 所示：

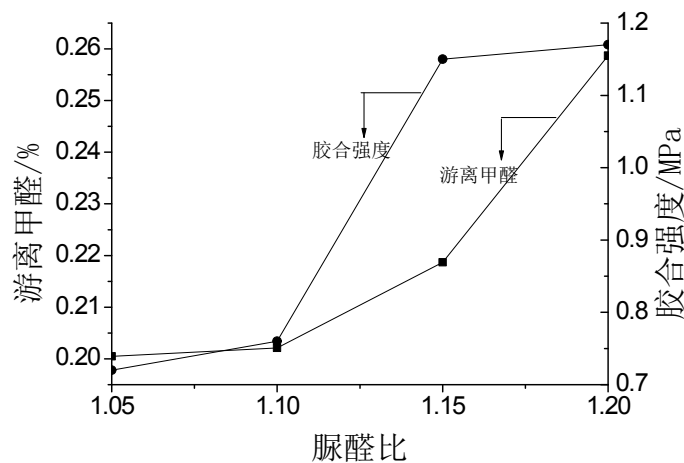


图 2 脲醛比对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响

从图 2 可以看出随着脲醛比的增加，脲醛树脂的游离甲醛含量增加，脲醛树脂的胶合强度也增加。主要因为脲醛比的增大使甲醛的含量增加，体系中尿素总含量的不变情况下，未参与反应的甲醛含量也增多^[24]。同时甲醛含量的增加，产生的二羟甲基脲增多，甚至会产生羟甲基醚键，所以稳定性好，所得到胶合强度就大。

所以将脲醛比 1.20、1.15、1.10、1.05 的结果作综合比较，最终脲醛比确定为 1.15。

3.1.4 脲醛比对脲醛树脂固含量的影响

固定硫脲的加入量为总尿素量的 4%，加入时间为第一批尿素后加入，三聚氰胺的加入量为总尿素的 2%，加入时间为第三批尿素加入。改变脲醛比为 1.20、1.15、1.10、1.05 来探究脲醛比对脲醛树脂固含量的影响。结果如图 3 所示：

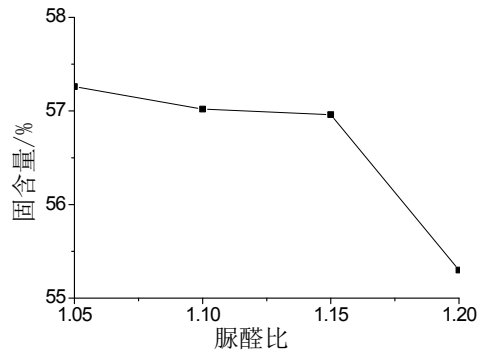


图 3 脲醛比对固含量的影响

从图 3 可以看出，脲醛比 1.05 的固含量最高，脲醛比为 1.20 的固含量最低，且随着脲醛比的降低，固体含量在逐渐增加。所以可以得出结论，脲醛树脂固体含量随脲醛比的增加而降低。这主要是因为，甲醛含量的确定，那么甲醛溶液中所带来的水份含量固定^[25]，增加尿素的含量就会增加固体含量。

3.1.5 脲醛比对脲醛树脂固化时间的影响

固定硫脲的加入量为总尿素量的 4%，加入时间为第一批尿素后加入，三聚氰胺的加入量为总尿素的 2%，加入时间为第三批尿素加入。改变脲醛比为 1.20、1.15、1.10、1.05 来探究脲醛比对脲醛树脂固化时间的影响。结果如图 4 所示：

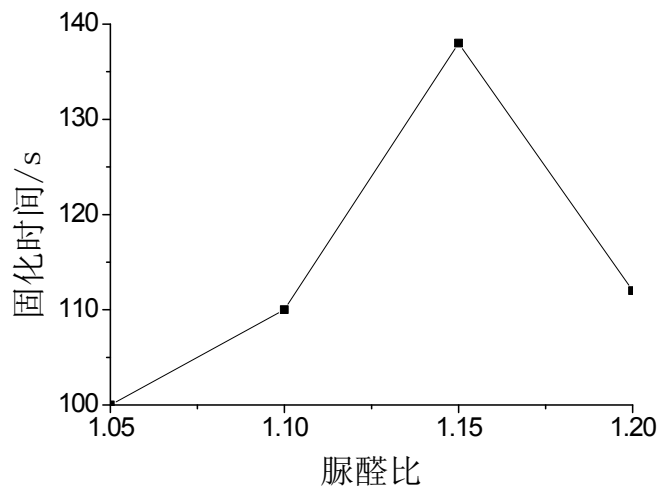


图 4 脲醛比对固化时间的影响

从图 4 中可以看出，脲醛比 1.15 时的固化时间最多，这主要是脲醛比 1.15 时候的游离甲醛较低，脲醛树脂固化的时候，较低的游离甲醛使加入的酸性盐氯化铵固化剂分解速度缓慢^[26]。而脲醛比 1.10 和脲醛比 1.05 呈下降趋势主要是因为这两个脲醛比时的游离尿素开始增加，从而导致固化时间减少。

3.1.6 硫脲加入量对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响

确定脲醛比为 1.15，硫脲的加入时间为第一批尿素后加入，三聚氰胺的加入时间为第三批尿素后加入，三聚氰胺加入量为总尿素的 2%，改变硫脲加入量为 2%、3%、4%、5%、6%来探究硫脲加入量对脲醛树脂游离甲醛和胶合强度的影响，结果图 5 所示：

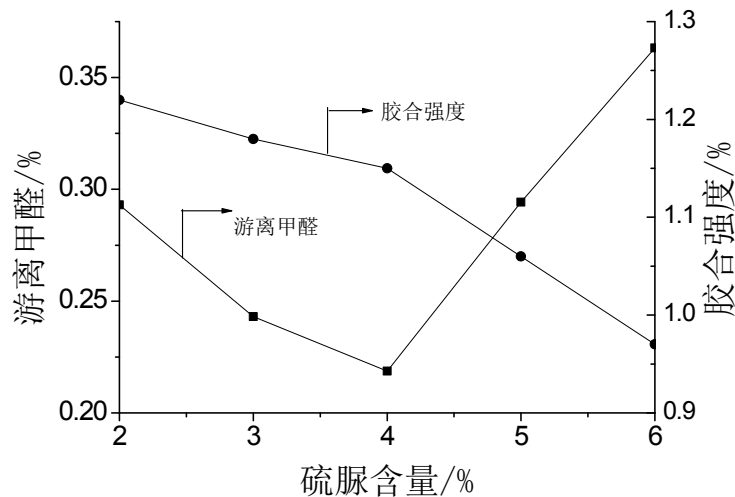


图 5 硫脲加入量的影响

从图 5 中可以看出，当改性剂硫脲的加入量为尿素总量 4%的时候，树脂中的游离甲醛含量最低且低于 0.3%，胶合强度为 1.15，大大高于 0.7MPa。这个主要是因为随硫脲的加入，在尿素不变的情况下，甲醛的消耗量增加，游离甲醛减少。在加入量超过 4%的时候，形成的二羟甲基脲的含量减少，脲醛树脂的强度就会降低，同时形成二羟甲基脲的减少增加了游离甲醛的含量^[27]。所以可以得出，硫脲加入量 4%为最佳加入量。

3.1.7 硫脲加入量对脲醛树脂固化时间的影响

确定脲醛比为 1.15，硫脲的加入时间为第一批尿素后加入，三聚氰胺的加入时间为第三批尿素后加入，三聚氰胺加入量为总尿素的 2%，改变硫脲加入量为 2%、3%、4%、5%、6%来探究硫脲加入量对脲醛树脂固化时间的影响，结果如 6 所示：

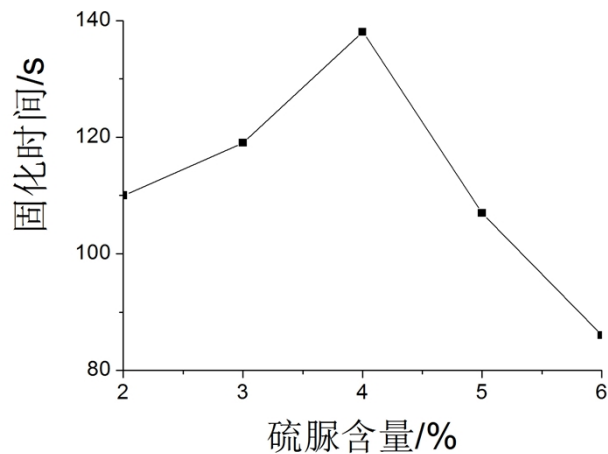


图 6 硫脲加入量对固化时间的影响

通过图 6 中可以知道，硫脲加入量为尿素总量 4% 的时候固化时间最长，这个主要原因就是 4% 的游离甲醛最低，树脂在固化的时候，游离甲醛低能够使酸性盐氯化铵固化剂分解速度缓慢，从而使固化时间增多。那么游离甲醛多促进氯化铵的分解，固化时间就会减少。当然在使用的时候，还是希望降低脲醛树脂的固化时间，可以通过改变固化剂的种类来降低固化时间。

3.1.8 硫脲加入量对脲醛树脂固含量的影响

确定脲醛比为 1.15，硫脲的加入时间为第一批尿素后加入，三聚氰胺的加入时间为第三批尿素后加入，三聚氰胺加入量为总尿素的 2%，改变硫脲加入量为 2%、3%、4%、5%、6% 来探究硫脲加入量对脲醛树脂固含量的影响如图 7 所示

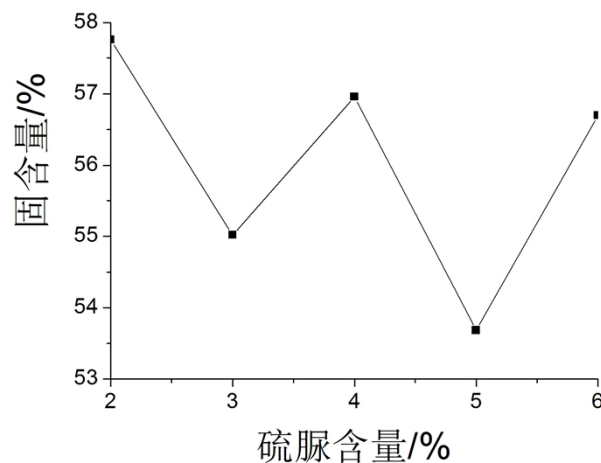


图 7 硫脲加入量对固含量的影响

从图 7 中可以看出硫脲含量加入量为总尿素 2% 的时候固含量最高，硫脲加入量为总尿素 5% 的时候最少。树脂中的固含量是反映出合成树脂缩聚反应的质量^[28]。这说明硫脲

加入量 2%的脲醛树脂缩聚反应好。而硫脲含量为 5%的脲醛树脂反应缩聚差。

3.2 硫脲/三聚氰胺对脲醛树脂的影响

3.2.1 硫脲/三聚氰胺对脲醛树脂的影响

根据实验结果，确定脲醛比为 1.20，硫脲的加入时间为第一批加入，加入量为尿素的 4%，三聚氰胺的加入时间为第三批加入，加入量为尿素的 2%。同时在其他条件不变的情况下，分别合成了不加入三聚氰胺，不加入硫脲和两者都不加的树脂。比较四种脲醛树脂的性能。如表 6 所示：

表 6 硫脲和三聚氰胺共同改性对脲醛树脂性能的影响

实验	游离甲醛/%	胶合强度/Mpa	固化时间 s	固含量/%
空白	0.4610	1.20	58	54.72
硫脲改性	0.4412	1.24	72	55.25

续表 6

三聚氰胺改性	0.3028	1.28	106	56.10
硫脲/三聚氰胺改性	0.2581	1.17	112	55.30

从表 6 中可以看出，三聚氰胺改性剂对脲醛树脂的效果比硫脲改性剂的效果好。

同时也可以看出，两者共同改性的效果比单个改性的效果好。所以综合考虑，硫脲和三聚氰胺共同混合进行改性脲醛树脂。

采用脲醛比为 1.15，硫脲加入时间为第一批尿素后加入，加入量为总尿素的 4%，三聚氰胺加入时间为第三批尿素后加入，加入量为总尿素的 2%的工艺合成脲醛树脂，这组作为改性脲醛树脂，同时采用脲醛比为 1.15，不加入任何改性剂的工艺合成脲醛树脂，这组作为空白组。测量两组的胶合强度和湿强度，以及粘度和耐水性。结果如表 7 所示：

表 7 硫脲和三聚氰胺共同改性对脲醛树脂性能影响

实验	胶合强度/MPa	湿强度/MPa	粘度/s	耐水性/min
空白	1.13	0.88	93	447
硫脲/三聚氰胺改性	1.16	1.12	38	473

通过表 7 可以知道，改性组的胶合强度稍微高于空白组，改性剂的加入会增加甲醛的消耗来降低游离甲醛，同时改性剂的结构为稳定，提高了强度。同时也可以看出，空白组的湿强度远低于胶合强度，而改性组的湿强度只有较少的变化，这说明改性组的耐水性比较好，主要是因为空白组的基团里含有较多的亲水基团^[29]，而改性组中的硫脲和

三聚氰胺的加入，改变了基团的规整结构，不易水解。在粘度方面，改性组的粘度也远低于空白组的粘度。

3.2.2 硫脲/三聚氰胺对脲醛树脂对胶合板甲醛释放量的影响^[30-31]

采用脲醛比为 1.15，硫脲加入时间为第一批尿素后加入，加入量为总尿素的 4%，三聚氰胺加入时间为第三批尿素后加入，加入量为总尿素的 2%的工艺合成脲醛树脂，这组作为改性脲醛树脂，同时采用脲醛比为 1.15，不加入任何改性剂的工艺合成脲醛树脂，这组作为空白组。两组的甲醛释放量如表 8 所示：

表 8 甲醛释放量

序号	类型	浓度[mg/l]	Abs	波长 412nm
1	标准样品	0.0000	0.168	0.168
2	标准样品	0.1500	0.224	0.224
3	标准样品	0.3000	0.226	0.226

续表 8

4	标准样品	0.6000	0.265	0.265
5	标准样品	1.5000	0.397	0.397
6	标准样品	3.0000	0.616	0.616
7	改性样品	3.6230	0.745	0.745
8	空白样品	3.7680	0.766	0.766

从表 8 中可以看出，改性样品的甲醛释放量低于空白样品的甲醛释放量，且改性样品的甲醛释放量为 3.7680mg/l，符合 GB/T 18580—2001 中 E₂ 级指标要求（≤5mg/L）。这说明硫脲和三聚氰胺改性脲醛树脂能够降低胶合板中的甲醛释放量，但是降低的效果不怎么明显。

3.3 红外光谱分析

采用脲醛比为 1.15，硫脲加入时间为第一批尿素后加入，加入量为总尿素的 4%，三聚氰胺加入时间为第三批尿素后加入，加入量为总尿素的 2%的工艺合成脲醛树脂，该组作为改性脲醛树脂，同时采用脲醛比为 1.15，不加入任何改性剂的工艺合成脲醛树脂，这组作为空白组。两组的红外光谱图 8 所示：

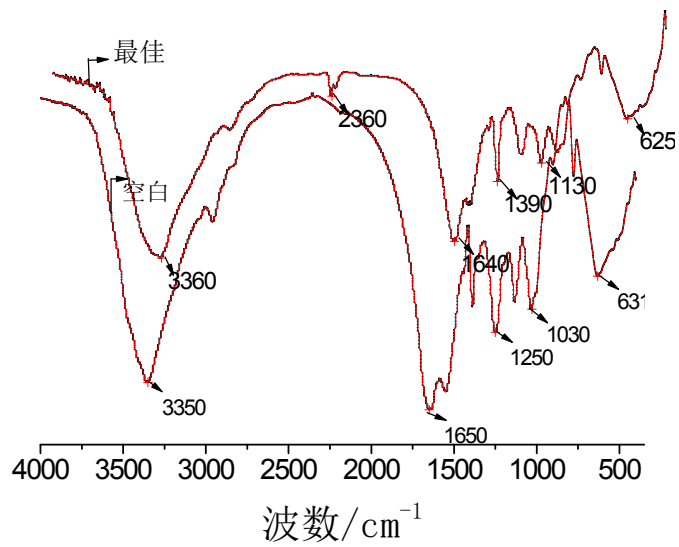


图 8 红外光谱

通过图 8 我们可以看出，红外光谱在波数 3350cm^{-1} 和 3360cm^{-1} 处出现了吸收峰，通过查红外光谱的特征频率可知，在 $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的光谱区域主要是 O-H 和 N-H 的伸缩振动引起的，在 $3300\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 的光谱区域主要是 C-H 的伸缩振动。所以这说明，脲醛树脂中存在-OH、-NH、-CH 这三种基团。同时也可以看出在波数 1640cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 处出现了吸收峰，通过查红外光谱谱带的波数与结构关系图和脲醛树脂反应原理可知，脲醛树脂中存在酰亚胺基团。最后在波数 1250cm^{-1} 出现吸收峰，查表可知脲醛树脂中存在 C-C 基团和 C-O 基团。

4 结论

1、以脲醛比、硫脲加入时间、硫脲加入量、三聚氰胺加入时间作为变量，通过控制变量法找出了制备硫脲和三聚氰胺改性脲醛树脂的最佳工艺。

2、当最终脲醛比为 1.15，硫脲在第一批尿素后加入，加入量为 4%，三聚氰胺在第三批尿素后加入，加入量为总尿素的 2%时，脲醛树脂的游离甲醛含量为 0.2187%，胶合强度可达 1.12MPa，固化时间在 130s，以及固含量在 56.96%，脲醛树脂粘结胶合板的甲醛释放量为，3.7680mg/l，达到 E₂ 胶合板要求（≤5mg/L）。

参考文献

- [1] 胡韬. 脲醛树脂胶黏剂的改性研究[D]. 东北大学, 2010.
- [2] 刘晓颖. 脲醛树脂胶接人造板耐老化性研究[D]. 北京林业大学, 2012.
- [3] 范捷. 脲醛树脂胶黏剂低毒性改性研究[J]. 绿色科技, 2013,6: 150-151.
- [4] 张树敏, 王圣滔, 韩贺麟. 利用农作物秸秆制造人造板发展前景[J]. 农业机械学报, 2004, 32(2): 122-123.
- [5] 张云飞, 刘辉, 莫艳光. 酚醛树脂改性脲醛树脂胶黏剂的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(4): 23-28.
- [6] 刘毅. 淀粉胶黏剂用改性脲醛树脂防水剂的制备[D]. 南昌大学, 2012.
- [7] 王辉, 杜官本, 岳秀. 脲醛树脂胶接耐久性评价[J]. 粘结, 2015, 56-58.
- [8] 李建章, 李文军, 同文. 脲醛树脂固化机理及应用[J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(4): 90-94.
- [9] 俞丽珍, 顾婷, 孙乐花. 木质素改性脲醛树脂合成工艺及性能研究[J], 科研报告, 2012, (9).
- [10] 黄纾洁, 吕建, 韦春. 改性低毒脲醛树脂的合成及性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(5): 16-19.
- [11] 张统, 俞丽珍. 弱酸性起始条件硫代硫酸钠/三聚氰胺改性脲醛树脂合成工艺及性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2016, (5).
- [12] 张铭, 单元刚, 刘洁. 脲醛树脂胶黏剂复合改性研究[J]. 中国胶黏剂, 2006, 15(10): 21-24.
- [13] 铁迪, 夏茹, 郝家宝. 改性脲醛树脂-石蜡相变储能微胶囊的制备与表征[J]. 功能材料, 2015, 15(46): 15142-15141.
- [14] 文美玲, 朱丽滨, 张彦. 低甲醛释放脲醛树脂的合成温度与固化性能[J]. 东北林业大学学报, 2015, 43(4): 123-126.
- [15] N. Esmaeili, M. J. Zohuriaan-Mehr, S. Mohajeri. Hydroxymethyl furfural-modified urea-formaldehyde resin: synthesis and properties[J]. Wood Prod, 2017,75: 71-80.
- [16] Yun-fei Zhang, Cheng-hua Yang, Yin-wen Li. Low formaldehyde emission urea-formaldehyde resins modified by 2,4,6-trimethylolphenate and physical properties of its impregnated papers. J Polym Res[J], 2014,21: 374.
- [17] 崔举庆, 冯小朴, 谷杨. 三聚氰胺添加方式对三聚氰胺改性脲醛树脂胶合成纤维板性能的影响[J]. 东北林业大学学报. 2015, 43(4):134-136.
- [18] GB/T 14074-2004 木材胶黏剂及其树脂检验方法 [S].
- [20] GB/T 9846.8-2004 胶合板第 8 部分试件尺寸的测量 [S].
- [21] GB/T 17657-2013 人造板及饰面人造板理化性能试验方法 [S].
- [22] 范少文, 王宏力, 姚林祥. 紫外分光光度法测定酚醛废水中酚醛和甲醛[J]. 河南化工, 2011, 9(28): 63-64.
- [23] 刘迎, 魏荣卿, 刘晓宁. 红外光谱法测定共聚物含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 661-664.
- [24] 陆立楠, 顾顺飞, 张统, 等. 弱酸性起始条件合成聚乙烯醇改性脲醛树脂胶黏剂的工艺及性能研究[J]. 林产工业, 2015, 42(12).
- [25] 倪荣超, 顾继友, 张志梅. 脲醛树脂黏度和固体含量的关系[J]. 东北林业大学学报, 2006, 1(34): 67-68+71.
- [26] 陈娅. 阻燃脲醛树脂胶的研制及在胶合板中的应用[D]. 东华大学, 2011.
- [27] 黄纾洁. 新型改性低毒脲醛树脂的合成及其 UF/SF 复合材料的制备研究[D]. 桂林工学院, 2007.
- [28] 陈秀兰, 王丽, 王俊伟. 快速检测三聚氰胺改性脲醛树脂固体含量的方法探讨[J]. 中国人造板, 2016, 8(5): 9-10+14.
- [29] 杨杰. 低成本环保脲醛树脂合成工艺研究[D]. 中国石油大学, 2007.
- [30] 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, 2005.
- [31] 喻湘宁. 后交联改性脲醛树脂胶黏剂的制备及性能研究[D]. 北京化工大学, 2007.

致谢

本论文能够顺利的完成，离不开Y老师的细心指导，在此我要感谢Y老师。论文从定题开始，到实验方案的确定，实验的整个内容，以及到后面论文的撰写，Y老师给予了我很多帮助。尤其是在实验的过程中，实验器材的使用方式，实验药品的缺失，实验失败的因素，Y老师都给我细心地解决了。没有Y老师的帮助，这些我都是很难完成的。同时还要感谢和我共同做实验的C、D、T和S同学，是他们的陪伴让为在实验的时候变的不孤单，变得很有乐趣。我们之间的互相帮助也让我们在实验遇到难题的时候不放弃，感谢他们和我共同的度过了大学的美好时光。

最后。要感谢所有老师，是他们平时的教育使我产生了对化学实验的了解和喜爱，使我具有了完成化学实验的能力。感谢与我相关的所有你们，是你们铸造了我的人生世界。