

УДК 674.817

## ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТА ГУАНИЛМОЧЕВИНЫ КАК МОДИФИКАТОРА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

© Д.В. Иванов\*, А.А. Леонович, А.С. Мазур

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия),  
e-mail: Ivanov.D.V.SPB@74.ru

Древесноволокнистые плиты изготавливают из растительного сырья и, главным образом, карбаминоформальдегидных связующих. Необходимость связать формальдегид, образующийся в ходе горячего прессования, побудила к поиску модификаторов, способных обеспечивать снижение токсичности древесных плит без ухудшения их физико-механических свойств. Изучали влияние сульфата гуанилмочевина на основные процессы, протекающие при образовании древесноволокнистых плит при разных способах введения модификатора в композицию. Синтезировали соли при мольных соотношениях дициандиамида : серная кислота от 1 : 0.1 до 1 : 0.5 и исследовали их влияние на технологические параметры связующего. Установили, что для совмещения с карбаминоформальдегидной смолой наиболее подходит сульфат гуанилмочевина, синтезированный при мольном соотношении 1 : 0.5 и обозначенный как СГМ-0.5, поскольку он ускоряет желатинизацию смолы без негативного влияния на другие стандартные показатели. Методами физико-химических испытаний, а также с использованием твердотельной ЯМР-спектроскопии <sup>13</sup>С доказали, что при введении в связующее СГМ-0.5 реагирует с функциональными группами карбаминоформальдегидного олигомера, встраиваясь в структуру отверждающейся смолы. В случае введения в композицию отдельно от связующего при температурах горячего прессования древесных плит СГМ-0.5 подвержен термпревращениям с образованием аммиака. Показано, что свойства древесноволокнистых плит зависят от способа введения модификатора в композицию. Для эффективного снижения токсичности без ухудшения физико-механических свойств плит следует использовать комбинированный способ применения модификатора, когда одну половину вводят в составе связующего, а другую – отдельно.

*Ключевые слова:* акцепторы формальдегида, дициандиамида, карбаминоформальдегидные смолы, сульфат гуанилмочевина, токсичность древесных плит, формальдегид, MDF.

### Введение

Из растительного сырья в виде лесосечных отходов, дровяной древесины и отходов деревообработки изготавливают древесноволокнистые плиты (ДВП), удовлетворяя потребности социального заказа и способствуя решению проблемы комплексной переработки биомассы дерева. Среди потребителей большим спросом пользуются ДВП средней плотности (MDF от англ. *medium density fiberboard*), обладающие однородной структурой и высоким качеством поверхности. В нашей стране объемы производства MDF по сравнению с 2016 г. увеличились на 6% и составили 590 млн м<sup>2</sup> [1].

В производстве MDF основным видом связующего остаются карбаминоформальдегидные смолы (КФС), отверждение которых сопровождается активным образованием формальдегида, что создает опасность для окружа-

---

Иванов Даниил Валерьевич – аспирант кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов, e-mail: Ivanov.D.V.SPB@74.ru

Леонович Адольф Ануфриевич – заведующий кафедрой древесных и целлюлозных композиционных материалов, доктор технических наук, профессор, e-mail: wood-plast@mail.ru

Мазур Антон Станиславович – инженер ресурсного центра магнитно-резонансных методов исследования, e-mail: a.mazur@spbu.ru

ющей среды и человека. Формальдегид частично остается в структуре готовых плит и постепенно выделяется в процессе эксплуатации изделий, а частично выбрасывается в воздух в составе парогазовой смеси при производстве плит. Токсичность формальдегида и, следовательно, плит достаточно изучена [2–6]. Эмиссию формальдегида снижают использованием акцепторов – специальных модификаторов, прямо или опосредованно вступающих в химическую

---

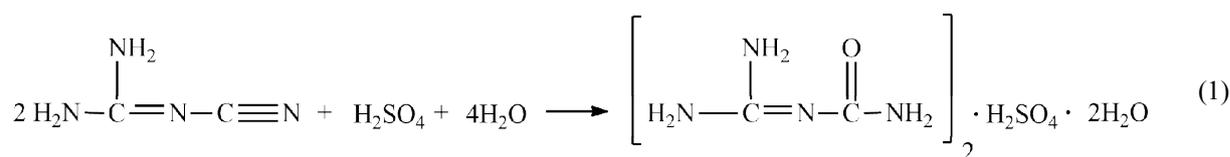
\* Автор, с которым следует вести переписку.

реакцию с формальдегидом с образованием безвредных продуктов. Наиболее эффективны такие акцепторы, которые во время горячего прессования подвергаются термопревращениям с образованием аммиака, вступающего во взаимодействие с формальдегидом с образованием гексаметилентетрамина [7, 8]. Аммиак, находясь в газообразном агрегатном состоянии, заполняет весь объем прессуемой плиты и обеспечивает наиболее полный фазовый контакт реакции с формальдегидом.

Основным недостатком акцепторов, образующих аммиак, является увеличение значения рН прогревающей ковер парогазовой смеси, тогда как для отверждения КФС необходима кислая среда. В присутствии аммиака не достигается достаточная глубина поликонденсации КФ-олигомеров и их конверсии в полимер, что приводит к несоответствию физико-механических свойств плит требованиям стандарта. В статье приводятся результаты решения задачи создания такого акцептора, который обеспечивает образование аммиака для эффективного связывания формальдегида, но при этом компенсирует создаваемую аммиаком щелочную среду парогазовой смеси, способствуя отверждению КФС. Исследовали сульфат гуанилмочевины (СГМ) – продукт взаимодействия дициандиамида (ДЦДА) и серной кислоты (СК), представляющий собой нетоксичный порошок белого цвета, структура и свойства которого подробно описаны в монографиях [9, 10].

### Экспериментальная часть

Акцептор синтезировали по аналогии с фосфатом гуанилмочевины [11] по реакции (1) при мольных соотношениях ДЦДА : СК от 1 : 0.1 до 1 : 0.5, что отражено в обозначении: СГМ-0.1 – СГМ-0.5 соответственно.



Связующее готовили из КФС марки КФ-МТ-15 [12]. С целью снижения вязкости смолы ее разбавляли водой до концентрации 55%, как принято при производстве древесных плит. Массовые доли дополнительно вводимого СГМ и отвердителя (сульфата аммония) в связующем составили 10 и 1% от массы абс. сух. смолы соответственно. При анализе КФС условную вязкость КФС определяли с использованием вискозиметра типа ВЗ-4 согласно [13]; физико-химические свойства смолы определяли согласно [14, 15]. Отвержденные образцы КФС исследовали с использованием спектров твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Анализ проводили на спектрометре BRUKER MSL-400. Условия проведения анализа: циркониевый 7-мм ротор прибора вращался с частотой в 8 кГц; ширина пульса и  $^{13}\text{C}$  составляла 90°; задержка пульса 4 с; время контакта 1,5 мс; число пульсов 5000. При анализе спектров КФС использовали [16, 17].

Чтобы установить способность СГМ-0,5 выделять аммиак, готовили навески массой 1 г и помещали в термостат, нагретый до двух характерных для прессования ДВП температур: 130 или 220 °С. Выдержку проводили в течение 15 мин с момента выхода температуры на заданную величину. В исходном акцепторе и в препаратах, полученных после термообработки, определяли количество азота по Кьельдалю [15].

Количество аммиака ( $N_{\text{ам}}$ , моль), выделившегося при термообработке, определяли по формуле:

$$N_{\text{ам}} = \frac{(N_{\text{a.1}} - N_{\text{a.2}}) \cdot 100}{82.35}, \quad (2)$$

где  $N_{\text{a.1}}$  – количество азота в исходной навеске, моль;  $N_{\text{a.2}}$  – количество азота в препарате, полученном после термообработки навески, моль; 82.35 – массовая доля азота в аммиаке, %.

Для изготовления лабораторных образцов MDF использовали техническое древесное волокно, изготовленное из технологической щепы березы. Его фракционный состав полидисперсен: 70% древесных частиц проходят через сита с размерами ячеек 2.5×2.5 мм, 23% через сита с размерами ячеек 1×1 мм, остальное – пылевая фракция. Готовили лабораторные образцы MDF размером 200×200×10 мм, расчетной плотностью 700 кг/м<sup>3</sup>, при температуре прессования 220 °С, удельном времени прессования 0.3 мин/мм толщины и удельном давлении 2.8 МПа. Массовая доля смолы в композиции составила 13% от общей массы плиты. Гидро-

фобную добавку не использовали. Определение физико-механических свойств плит проводили согласно методикам, ссылки на которые даны в стандарте [18]. Определение прочности и модуля упругости при изгибе проводили по [19], прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты по [20], плотности, влажности и разбухания по толщине за 24 ч по [21], содержания формальдегида по [22]. Математическую обработку результатов эксперимента проводили при  $P = 0.95$  согласно [23].

### Обсуждение результатов

Исследовали влияние мольного соотношения ДЦДА : СК при синтезе СГМ на технологические параметры связующего: время желатинизации и жизнеспособность КФС, значение pH связующего и содержание формальдегида в образцах MDF. Связующие, приготовленные при введении синтезируемых модификаторов, сравнивали со связующим, приготовленным при введении ДЦДА и со связующим без модификаторов. Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что с увеличением доли СК при синтезе СГМ уменьшаются значения pH модификаторов и связующего, ускоряется процесс желатинизации КФС, жизнеспособность смолы и содержание формальдегида в образцах MDF меняются незначительно. Начиная с соотношения 1 : 0.4 (модификатор СГМ-0.4) время желатинизации КФС по сравнению со связующим без модификаторов перестает увеличиваться, жизнеспособность смолы сохраняется. Установлено, что при введении СГМ в состав связующего значение pH снижается, однако ускорение отверждения наблюдается только при добавлении СГМ-0.5, то есть модификатор СГМ-0.5 работает как прямой катализатор отверждения КФС.

В ходе исследования влияния модификаторов на жизнеспособность КФС каждый час проводили замер значения pH. Установили, что ДЦДА и СГМ влияют на кинетику изменения значения pH модифицированного связующего. Все исследуемые модификаторы кроме ДЦДА имеют слабокислую реакцию, поэтому при их введении значение pH связующего падает на момент начала испытаний ( $\tau = 0$  ч), однако дальнейшее увеличение кислотности замедляется. Кинетику процесса можно наблюдать на примере модификатора СГМ-0.2. На рисунке 1 видно, что при введении СГМ-0.2 изначально происходит заметное падение значения pH, однако спустя пять часов с начала эксперимента этот показатель становится таким же, как и у связующего без модификаторов, а спустя семь часов значение pH связующего без модификаторов становится ниже, чем у связующего со слабокислым СГМ-0.2. В свою очередь, при введении СГМ-0.5 подобного не наблюдается.

Таблица 1. Влияние исследуемых модификаторов на свойства карбамидного связующего и токсичность древесноволокнистых плит

Наименование модификатора	pH модификатора	pH связующего	$\tau_{ж}$ , с	q, ч	$E_{ф}$ , мг/100г
ДЦДА	8.08	7.00	$88 \pm 2$	> 7	$10.0 \pm 0.2$
СГМ-0,1	5.84	6.44	$73 \pm 1$	> 7	$10.2 \pm 0.3$
СГМ-0,2	5.53	6.25	$69 \pm 2$	> 7	$10.2 \pm 0.4$
СГМ-0,3	5.14	6.10	$65 \pm 2$	> 7	$10.5 \pm 0.1$
СГМ-0,4	4.75	6.00	$60 \pm 1$	7	$10.8 \pm 0.3$
СГМ-0,5	3.84	5.86	$55 \pm 1$	6	$11.1 \pm 0.2$
Связующее без модификаторов	–	6.86	$61 \pm 1$	> 7	$17.0 \pm 0.3$

Обозначения:  $\tau_{ж}$  – время желатинизации смолы, с; q – жизнеспособность смолы, ч,  $E_{ф}$  – содержание формальдегида в образцах плит, изготовленных с использованием исследуемых добавок, мг/100 г.

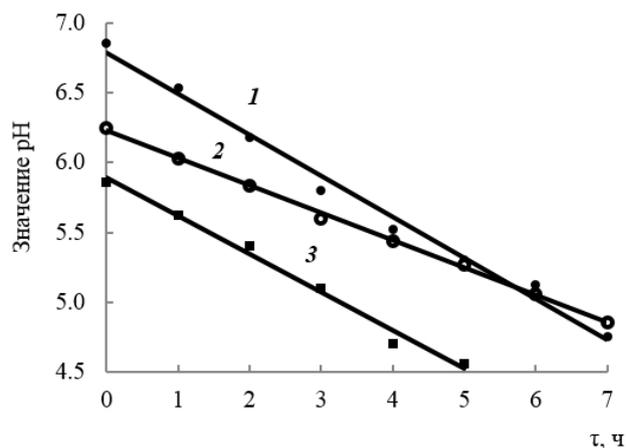


Рис. 1. Изменение значения pH карбамидного связующего в течение времени: 1 – связующее без добавок; 2 – связующее с СГМ-0.2; 3 – связующее с СГМ-0.5

Рассчитали скорость увеличения кислотности ( $V_{\text{pH}}$ , pH/ч). Для получения точных значений были построены прямые зависимости значения pH от времени и найдены их уравнения (табл. 2). По уравнениям находили значение pH связующего спустя 5 ч ( $\tau = 5$  ч) с начала эксперимента, поскольку в течение этого времени должна сохраняться жизнеспособность связующего в производстве.

Установили, что при введении в связующее всех исследуемых модификаторов кроме СГМ-0.5 значение  $V_{\text{pH}}$  значительно падает по сравнению со связующим без модификаторов. Это обстоятельство требует дополнительного обсуждения. Известно [5], что сульфат аммония создает кислую среду, главным образом, в результате образования СК за счет реакции со свободным формальдегидом КФС (реакция 3).



При введении в связующее исследуемых модификаторов СК расходуется на реакцию с ДЦДА по (1), что приводит к замедлению скорости падения значения pH связующего и увеличению время желатинизации КФС. То же самое наблюдается и при использовании модификаторов СГМ-0.1, СГМ-0.2, СГМ-0.3 и СГМ-0.4, поскольку при их синтезе остается некоторое количество остаточного (непрореагировавшего) ДЦДА. Важно, что для всех исследуемых модификаторов, кроме СГМ-0.5, значение  $V_{\text{pH}}$  одинаковое, поскольку при их введении в связующем не остается свободной серной кислоты. Так, при синтезе СГМ-0.4 согласно реакции (1) во взаимодействие с СК вступает только 80% дициандиамида, в то время как 20% остается непрореагировавшим. При введении в связующее 10% модификатора СГМ-0.4 количество остаточного ДЦДА ( $N_{\text{д}}$ , моль) можно рассчитать по формуле:

$$N_{\text{д}} = \frac{m_{\text{СГМ}} \cdot 0.2}{Mr_{\text{д}}}, \quad (4)$$

где  $m_{\text{СГМ}}$  – масса модификатора СГМ-0,4 в связующем, г;  $Mr_{\text{д}}$  – молярная масса дициандиамида, г/моль.

Рассмотрим способность СГМ способствовать отверждению КФС путем создания кислой среды. При введении в связующее, содержащее 1000 г абс. сух. смолы, 100 г СГМ-0.4 (10% от массы абс. сух. смолы) количество остаточного ДЦДА в модификаторе будет равно 0.24 моль. При массовой доле сульфата аммония в связующем 1% его масса составит 10 г. По реакции (3) 1 моль сульфата аммония дает 1 моль СК, тогда 10 г отвердителя дадут 0.08 моль кислоты, которая согласно механизму (1) может связать 0.16 моль ДЦДА (остаточного ДЦДА в СГМ-0.4 согласно расчету по формуле (4) 0.24 моль). Таким образом, вся СК реагирует с ДЦДА даже при введении СГМ-0.4 и подкисляет среду не свободная кислота, а кислый СГМ, что негативно отражается на скорости падения значения pH. Чтобы значение  $V_{\text{pH}}$  оставалось на уровне связующего без модификаторов требуется использовать СГМ, не имеющий остаточного ДЦДА, что экспериментально подтверждено на примере СГМ-0.5.

В дальнейших исследованиях работали только с СГМ-0,5, поскольку при его использовании получили лучшее время отверждения (рис. 2), хорошую жизнеспособность связующего и пониженную токсичность образцов MDF.

Определяли способность СГМ-0.5 выделять аммиака при температуре внутреннего и наружных слоев при прессовании древесных плит (табл. 3), а также физико-химические свойства КФС, совмещенной с модификатором СГМ-0.5, введенным при массовой доле 10% от массы абс. сух. смолы (табл. 4).

Таблица 2. Скорость изменения значения pH при введении в карбамидное связующее дициандиамида и солей гуанилмочевины

Наименование модификатора	Уравнение зависимости pH от $\tau$	$V_{\text{pH}}$ , pH/ч
ДЦДА	$pH = 6.99 - 0.196\tau$	0.20
СГМ-0.1	$pH = 6.37 - 0.207\tau$	0.21
СГМ-0.2	$pH = 6.23 - 0.196\tau$	0.20
СГМ-0.3	$pH = 6.07 - 0.210\tau$	0.22
СГМ-0.4	$pH = 5.97 - 0.209\tau$	0.21
СГМ-0.5	$pH = 5.89 - 0.273\tau$	0.27
Связующее без модификаторов	$pH = 6.79 - 0.295\tau$	0.30

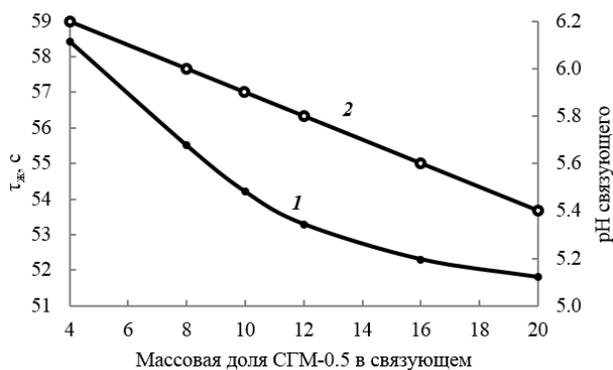


Рис. 2. Влияние модификатора СГМ-0,5 на время желатинизации смолы (1) и значение pH связующего (2)

Таблица 3. Содержание азота в модификаторе СГМ-0.5

Время выдержки	После выдержки при температуре, °C		Исходный СГМ-0.5
	130	220	
Массовая доля, %	32.1	26.5	33.6
Количество на 1 г препарата, моль	0.023	0.016	0.024

В препаратах, полученных после термообработки СГМ-0.5 при 220 °C, наблюдается уменьшение массовой доли азота на 7%, что косвенно свидетельствует об образовании аммиака и способности СГМ-0.5 работать как акцептор формальдегида комплексного действия [24]. В результате расчета по формуле (2) установили, что 1 г СГМ-0.5 образует 0.16 г аммиака (0.097 моль) при выдержке в течение 15 мин. Небольшое количество аммиака образуется также в ходе выдержки СГМ-0.5 при 130 °C. Возможно из-за присутствия в порошке влаги (влажность СГМ-0.5 приблизительно 1–4%) идет частичная деструкция препарата с образованием гуанидина [25]. Известно, что в присутствии насыщенного водяного пара процесс термопревращения солей гуанилмочевины ускоряется, поэтому в условиях горячего прессования может образовываться больше аммиака.

При совмещении готовой КФС с СГМ-0.5 наблюдается снижение массовых долей свободного формальдегида и гидроксиметильных групп. При этом негативного действия на процесс отверждения смолы не оказывается, о чем свидетельствует не изменившаяся прочность клеевого шва.

Были сняты спектры твердотельного ЯМР <sup>13</sup>C отвержденных образцов КФС (рис. 3). В смоле, совмещенной с СГМ-0.5, зафиксировали увеличение площадей пиков в области 160 ppm, где локализованы карбонильные группы и в области 45–50 ppm, где локализованы метиленовые связи. Увеличение количества метиленовых связей является косвенным подтверждением взаимодействия модификатора с функциональными группами КФС. В таком случае сшивки между макромолекулами КФ-олигомера образуются не только через реакцию между гидроксиметильными группами, но и через взаимодействие с аминогруппами СГМ-0.5. Поскольку аминогруппы также являются источником аммиака при термопревращении модификатора, можно говорить о том, что при совмещении СГМ-0.5 со смолой аммиак не образуется, так как еще до достижения необходимой температуры для термопревращения аминогруппы расходуются на реакцию со свободным формальдегидом КФС и гидроксиметильными группами КФ-олигомера. Таким образом, находясь в составе связующего, СГМ-0,5 действует не как акцептор формальдегида, образующий аммиак, а как модификатор смолы, ускоряющий ее отверждение и встраивающийся в ее структуру. Для того чтобы СГМ-0.5 связывал формальдегид через образование аммиака, следует исключить возможность его взаимодействия с КФС, то есть вводить в композицию отдельно от связующего.

Таблица 4. Физико-химические свойства карбаминоформальдегидной смолы, совмещенной с модификатором СГМ-0,5

Наименование показателя	КФС с СГМ-0.5	КФС без добавок
Время отверждения, с	55±1	61±1
Массовая доля свободного формальдегида, %	0.10	0.15
Массовая доля гидроксиметильных групп, %	9.82	10.31
Прочность клеевых швов, МПа	2.35	2.35
Условная вязкость по ВЗ-4, с	16.2	15.8
Жизнеспособность, ч	6	> 7

Разные механизмы действия СГМ-0,5 при разных способах введения в композицию были доказаны при исследовании влияния модификатора на свойства MDF (табл. 5). Модификатор наносили на волокно тремя способами: в составе связующего, отдельно от связующего и комбинированно. При комбинированном введении модификатора одну половину наносили на волокно в составе связующего, а другую – отдельно от связующего.

Установили, что при введении СГМ-0.5 отдельно от связующего содержание формальдегида падает на 37%, однако ухудшаются практически все базовые свойства плит. При введении модификатора в составе связующего содержание формальдегида снижается только на 20%, однако свойства MDF не ухудшаются. При комбинированном введении модификатора получается сохранить исходные свойства MDF и снизить содержание формальдегида более чем на 30%.

Кислотный остаток СГМ-0.5 при введении добавки отдельно от связующего не способен компенсировать щелочную реакцию аммиака, так как, находясь на поверхности древесных частиц в твердой фазе, акцептор практически не взаимодействует с КФС и не может ускорять ее отверждение. В то же время аммиак, являясь газом, заполняет весь объем плиты и замедляет падение значения pH связующего. При введении СГМ-0.5 в составе связующего аммиака не образуется, поэтому прочность не падает, но токсичности снижается незначительно. При комбинированном введении находящийся в составе связующего СГМ-0.5 ускоряет отверждение смолы, поэтому аммиак, образующийся при работе акцептора, введенного отдельно от связующего, снижает токсичность, но не ухудшает прочность.

Таким образом, СГМ-0.5 может быть использован для изготовления MDF пониженной токсичности. Полученные результаты об эффективности СГМ распространяются на другие виды древесных плит, изготавливаемых с использованием КФС с корректировкой расхода по техническому регламенту.

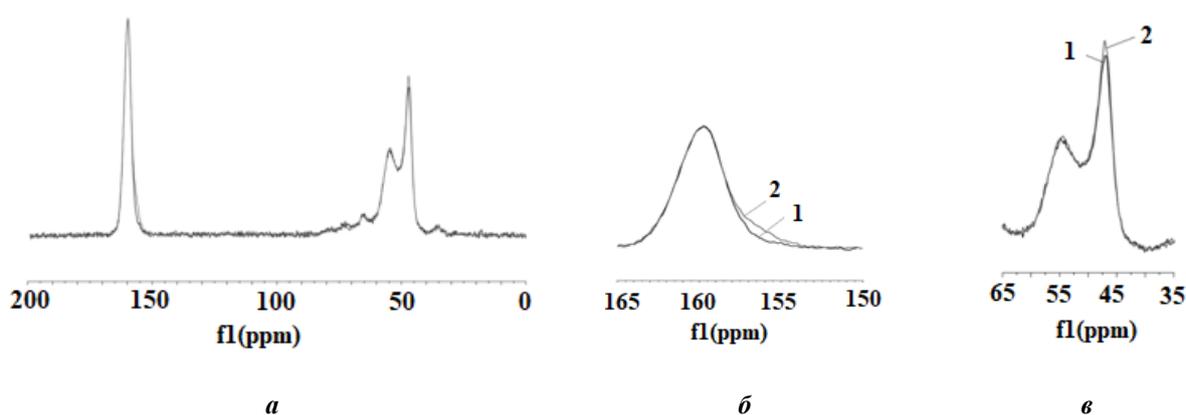


Рис. 3. Спектры образцов отвержденной карбамидоформальдегидной смолы: *a* – общий спектр, *б* – спектр, увеличенный в области 150–160 ppm, *в* – спектр, увеличенный в области 35–65 ppm; 1 – смола без добавок, 2 – смола с добавкой СГМ-0.5

Таблица 5. Свойства древесноволокнистых плит средней плотности, изготовленных при разных способах нанесения модификатора СГМ-0,5 на волокно

Наименование показателя	MDF при нанесении СГМ-0.5 на волокно		
	отдельно от связующего	в составе связующего	комбинированно
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	690 ± 22	700 ± 18	710 ± 16
$\sigma_{изг}$ , МПа	17.5 ± 1	22.4 ± 1	22.7 ± 0.5
$\sigma_{\perp}$ , МПа	0.29 ± 0.04	0.43 ± 0.04	0.48 ± 0.08
$\omega$ , %	6.4 ± 0.5	6.3 ± 0.3	6.5 ± 0.5
$\Delta S$ в воде, %	44 ± 2	38 ± 1	36 ± 2
$E_{упр}$ , МПа	2700 ± 200	2900 ± 200	2700 ± 200
$E_{ф}$ , мг/100 г плиты	6.8 ± 0.2	8.6 ± 0.3	7.2 ± 0.5

Обозначения:  $\rho$  – плотность;  $\sigma_{изг}$  – прочность при изгибе;  $\omega$  – влажность;  $\Delta S$  – разбухание по толщине;  $\sigma_{\perp}$  – прочность при растяжении перпендикулярно к пласти плиты;  $E_{упр}$  – модуль упругости при изгибе;  $E_{ф}$  – содержание формальдегида в плите.

### Выводы

1. Установлено, что при введении ДЦДА и СГМ технологические параметры связующего – жизнеспособность и время желатинизации КФС зависят от состава модификатора, определяющего его значение pH и скорость изменения значения pH связующего. Скорость увеличения кислотности уменьшается из-за способности остаточного ДЦДА в СГМ реагировать с кислотой, образующейся в результате работы латентного катализатора отверждения. Для совмещения с КФС наиболее подходят соли не содержащие остаточного ДЦДА, то есть синтезированные при мольном соотношении ДЦДА : СК равном 1 : 0.5 (модификатор СГМ-0.5).

2. При введении в композицию отдельно от связующего СГМ-0.5 действует как акцептор формальдегида, образующий аммиак в ходе горячего прессования. При введении в составе связующего СГМ-0.5 действует как модификатор КФС, ускоряющий отверждение смолы и реагирующий с функциональными группами КФ-олигомера в ходе отверждения.

3. Установлено, что физико-механические свойства MDF и эффективность акцептора-модификатора зависят от способа введения СГМ-0.5 в композицию. Для сохранения исходных свойств плит и эффективного снижения содержания формальдегида необходимо использовать комбинированный способ ввода в древесноволокнистую массу, когда одна половина СГМ-0.5 находится в составе связующего, а другая отдельно от связующего. Таким образом, возможно изготавливать MDF класса эмиссии E1 с физико-механическими свойствами, соответствующими стандарту.

### Список литературы

1. Шалашов А.П. Состояние и перспективы развития рынка древесных плит в России // Состояние и перспективы развития производства древесных плит: сборник докладов 21-й международной научно-практической конференции. Балабаново, 2018. С. 3–11.
2. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов. СПб., 2014. 148 с.
3. Огородников С.К. Формальдегид. Л., 1984. 280 с.
4. Разиньков Е.М., Ищенко Т.Л. Снижение токсичности древесных плит и клееных материалов: монография. Saarbrken: Palmarium Academic Publishing, 2013. 168 с.
5. Романов Н.М. Химия карбамидо- и меламиноформальдегидных смол. М., 2016. 528 с.
6. Роффазель Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит / под ред. А.А. Эльберта. М., 1991. 160 с.
7. Иванов Д.В., Леонович А.А., Силичева М.Д. Изготовление химически безопасных древесноволокнистых плит с использованием дициандиамида как акцептора формальдегида // Состояние и перспективы развития производства древесных плит: сборник докладов 21-й международной научно-практической конференции. Балабаново, 2018. С. 120–128.
8. Леонович А.А., Войтова Т.Н., Шпаковский В.Г. Акцептор формальдегида с заданным температурным интервалом действия // Древесные плиты: теория и практика: материалы 18 Международной научно-практической конференции. СПб., 2015. С. 33–40.
9. Майофис Л.С. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов. Л., 1964. 716 с.
10. Бьюкенен Д. Цианистые соединения и их анализ. Л., 1933. 125 с.
11. Патент 009912 (ЕАС). Улучшенный антипирен / Ю.А. Пэйсек, С.М. Томасон. 28.04.2008.
12. ТУ 6-06-12-88. Смола карбамидоформальдегидная КФМТ-15. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://pkf-volga.ru/smola-karbamidoformaldegidnaya-kfnt-15>, свободный. [Дата обращения – 31.05.18].
13. ГОСТ 8420–74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. М., 2004. 7 с.
14. ГОСТ 14231–88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. М., 2003. 15 с.
15. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., 1963. 288 с.
16. Kim M.G. Examination of Selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy // Journal of Polymer Science. Part A. 1999. Vol. 37. Pp. 995–1007.
17. Rammon R.M. The chemical structure of UF Resins // The Journal of Adhesion. 1986. Vol. 19. Pp. 115–135.
18. ГОСТ 32274–2013. Плиты древесные моноструктурные. Технические условия. М., 2014. 12 с.
19. ГОСТ 10635–88. Плиты древесностружечные. Методы определения прочности и модуля упругости при изгибе. М., 1991. 7 с.
20. ГОСТ 10636–88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты. М., 1990. 7 с.
21. ГОСТ 10634–88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств. М., 1991. 9 с.
22. Васильев В.В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах // Древесные материалы: требования и сертификация в Европе, России и США: сборник научных трудов по итогам международного симпозиума. Балабаново, 2016. С. 85–87.
23. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М., 1977. 552 с.

24. Иванов Д.В., Леонович А.А., Мазур А.С. О механизмах действия и способах оценки эффективности акцепторов формальдегида в древесных плитах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 263–275.
25. Вирпша Э., Бжезинский Я. Аминопласты. М., 1973. 344 с.

*Поступила в редакцию 15 июня 2018 г.*

*После переработки 31 августа 2018 г.*

*Принята к публикации 2 октября 2018 г.*

**Для цитирования:** Иванов Д.В., Леонович А.А., Мазур А.С. Исследование сульфата гуанилмочевины как модификатора древесноволокнистых плит // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 277–285. DOI: 10.14258/jcprm.2019014181.

*Ivanov D.V.\**, *Leonovich A.A.*, *Mazur A.S.* THE STUDY OF GUANIL UREA SULFATE AS A MODIFIER OF FIBRE-BOARD

*St. Petersburg State Forestry University S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, St. Petersburg, 194021 (Russia),  
e-mail: Ivanov.D.V.SPB@74.ru*

Fiberboards are producing of vegetable raw materials and urea-formaldehyde glues. The necessity to bind formaldehyde led to the search for modifiers that are capable to reduce the toxicity of wood boards without impairment of their physico-mechanical properties. It was researched how guanylurea sulfate influences on some process, which are occur during the formation of wood boards. The salts were synthesized at molar ratios of cyanoguanidine : sulfuric acid from 1 : 0.1 to 1 : 0.5 and their effects on the technological parameters of the glue were investigated. It was found that in combination with the urea-formaldehyde resin guanylurea sulfate sworn GUS-0.5 synthesized at a 1 : 0.5 molar ratio is most suitable as it accelerates hardening of the resin without negative influence on other standard parameters. Physicochemical tests and <sup>13</sup>C solid-state NMR spectroscopy have shown that upon injection into the glue GUS-0.5 reacts with the functional groups of the urea-formaldehyde oligomer while embedding into the structure of the curing resin. At temperatures of hot pressing of wood boards in case of injection into the composition separately from the glue GUS-0.5 is subject to thermal transformations with the formation of ammonia. It's shown that the properties of fiberboards depend on the method of injection of the modifier into the composition. To effectively reduce toxicity without impairment of their physico-mechanical properties should be used a combined method of using the modifier when one half is injected into the glue and the other half separately.

*Keywords:* cyanoguanidine, guanylurea sulfate, formaldehyde, acceptors of formaldehyde, toxicity of wood boards.

---

\* Corresponding author.

## References

1. Shalashov A.P. *Sostoyaniye i perspektivy razvitiya proizvodstva drevesnykh plit: sbornik dokladov 21-oy mezh-dunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [The state and prospects of development of the production of wood-based panels: a collection of reports of the 21st international scientific-practical conference]. Balabanovo, 2018, pp. 3–11. (in Russ.).
2. Varankina G.S., Chubinskiy A.N. *Formirovaniye nizkotoksichnykh kleyenykh drevesnykh materialov*. [Formation of low toxic glued wood materials]. St. Petersburg, 2014, 148 p. (in Russ.).
3. Ogorodnikov S.K. *Formal'degid*. [Formaldehyde]. Leningrad, 1984, 280 p. (in Russ.).
4. Razin'kov Ye.M., Ishchenko T.L. *Snizheniye toksichnosti drevesnykh plit i kleyenykh materialov: monografiya*. [Reduction of toxicity of wood-based panels and glued materials: monograph]. Saarbrken: Palmarium Academic Publishing, 2013, 168 p. (in Russ.).
5. Romanov N.M. *Khimiya karbamido- i melaminoformal'degidnykh smol*. [Chemistry of urea and melamine formaldehyde resins]. Moscow, 2016, 528 p. (in Russ.).
6. Roffael E. *Vydeleniye formal'degida iz drevesnostruzhechnykh plit*. [Formaldehyde emission from chipboard]. Ed. A.A. Elbert. Moscow, 1991, 160 p. (in Russ.).
7. Ivanov D.V., Leonovich A.A., Silicheva M.D. *Sostoyaniye i perspektivy razvitiya proizvodstva drevesnykh plit: sbornik dokladov 21-oy mezh-dunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [The state and prospects of development of the production of wood-based panels: a collection of reports of the 21st international scientific-practical conference]. Balabanovo, 2018, pp. 120–128. (in Russ.).
8. Leonovich A.A., Voytova T.N., Shpakovskiy V.G. *Drevesnyye plity: teoriya i praktika: Materialy 18 Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsiya*. [Wood plates: theory and practice: Materials of the 18th International Scientific Practical Conference]. St. Petersburg, 2015, pp. 33–40. (in Russ.).
9. Mayofis L.S. *Khimiya i tekhnologiya khimiko-farmatsevticheskikh preparatov*. [Chemistry and technology of chemical and pharmaceutical preparations]. Leningrad, 1964, 716 p. (in Russ.).
10. B'yukenen D. *Tsianistyye soyedineniya i ikh analiz*. [Cyanide compounds and their analysis]. Leningrad, 1933, 125 p. (in Russ.).
11. Patent 009912 (EAC). 28.04.2008. (in Russ.).
12. TU 6-06-12-88. *Smola karbamidoformal'degidnaya KFMT-15*. [Technical specifications 6-06-12-88. Carbamide formaldehyde resin KFMT-15] URL: <http://pkf-volga.ru/smola-karbamidoformaldegidnaya-kfnt-15>. (in Russ.).
13. GOST 8420-74. *Materialy lakokrasochnyye. Metody opredeleniya uslovnoy vyazkosti*. [Government Standard 8420-74. Paint materials. Methods for determining the conditional viscosity.]. Moscow, 2004, 7 p. (in Russ.).
14. GOST 14231-88. *Smoly karbamidoformal'degidnyye. Tekhnicheskiye usloviya*. [Government Standard 14231-88. Urea-formaldehyde resins. Technical conditions.]. Moscow, 2003, 15 p. (in Russ.).
15. Kasterina T.N., Kalinina L.S. *Khimicheskiye metody issledovaniya sinteticheskikh smol i plasticheskikh mass*. [Chemical methods for the study of synthetic resins and plastics]. Moscow, 1963, 288 p. (in Russ.).
16. Kim M.G. *Journal of Polymer Science. Part A*, 1999, vol. 37, pp. 995–1007.
17. Rammon R.M. *The Journal of Adhesion*, 1986, vol. 19, pp. 115–135.
18. GOST 32274-2013. *Plity drevesnyye monostrukturnyye. Tekhnicheskiye usloviya*. [Government Standard 32274-2013. Monostructural wood plates. Technical conditions.]. Moscow, 2014, 12 p. (in Russ.).
19. GOST 10635-88. *Plity drevesnostruzhechnyye. Metody opredeleniya prochnosti i modulya uprugosti pri izgibe*. [Government Standard 10635-88. Flake boards. Methods for determining the strength and modulus of elasticity in bending]. Moscow, 1991, 7 p. (in Russ.).
20. GOST 10636-88. *Plity drevesnostruzhechnyye. Metody opredeleniya predela prochnosti pri rastyazhenii perpendikulyarno plasti plity*. [Government Standard 10636-88. Flake boards. Methods for determining the tensile strength perpendicular to the plate]. Moscow, 1990, 7 p. (in Russ.).
21. GOST 10634-88. *Plity drevesnostruzhechnyye. Metody opredeleniya fizicheskikh svoystv*. [Government Standard 10634-88. Flake boards. Methods for determining physical properties]. Moscow, 1991, 9 p. (in Russ.).
22. Vasil'yev V.V. *Drevesnyye materialy: trebovaniya i sertifikatsiya v Yevrope, Rossii i SSHA: sbornik nauchnykh trudov po itogam mezhdunarodnogo simpoziuma*. [Wood materials: requirements and certification in Europe, Russia and the USA: a collection of scientific papers on the basis of the international symposium]. Balabanovo, 2016, pp. 85–87. (in Russ.).
23. Khartman K. *Planirovaniye eksperimenta v issledovanii tekhnologicheskikh protsessov*. [Planning an experiment in the study of technological processes]. Moscow, 1977, 552 p. (in Russ.).
24. Ivanov D.V., Leonovich A.A., Mazur A.S. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2018, issue 222, pp. 263–275. (in Russ.).
25. Virpsha Z., Bzhezinskiy YA. *Aminoplasty*. [Aminoplasts]. Moscow, 1973, 344 p. (in Russ.).

Received June 15, 2018

Revised August 31, 2018

Accepted October 2, 2018

**For citing:** Ivanov D.V.\*, Leonovich A.A., Mazur A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 277–285. (in Russ.).  
DOI: 10.14258/jcprm.2019014181.

\* Corresponding author.

