

УДК 674.817

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИ- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК АЛЬТЕРНАТИВЫ ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИМ СМОЛАМ В ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХОГО СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ

© Д.В. Иванов<sup>1\*</sup>, А.А. Рябинков<sup>2</sup>, Е.В. Орехов<sup>1</sup>, М.А. Екатеринчева<sup>1</sup>, П.К. Никифорова<sup>1</sup>, А.С. Мазур<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021  
(Россия), e-mail: Ivanov.D.V.SPB@74.ru

<sup>2</sup> ООО «Кристалл», ул. Шахматова, 10А, Петергоф, Санкт-Петербург,  
198504 (Россия)

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетский пр., 26, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 (Россия)

Древесноволокнистые плиты благодаря сравнительно высокой химической активности технического древесного волокна являются уникальным материалом, чье образование может быть обеспечено за счет превращений компонентов древесины. Однако при режимах горячего прессования, характерных для плит сухого способа, химические реакции не успевают пройти в нужной степени, что требует использования специальных модификаторов, усиливающих активность наполнителя. В качестве модификаторов исследовали би- и полифункциональные соединения – сахарозу, карбамид и лимонную кислоту. Наименьшую эффективность показала сахароза, не способная обеспечить соответствие физико-механических показателей готовых плит требованиям стандартов; использование карбамида и лимонной кислоты позволяет изготавливать плиты, не уступающие по своим свойствам материалам из карбамидоформальдегидной смолы. Методами химического и инструментального анализа (ИК-спектроскопия, спектроскопия твердотельного ЯМР <sup>13</sup>C) установили, что в ходе горячего прессования карбамид и лимонная кислота реагируют с компонентами клеточной стенки древесины. Карбамид при прессовании разрушается с образованием аммиака и изоциановой кислоты, которая, в свою очередь, обеспечивает межволоконное взаимодействие. Лимонная кислота в ходе горячего прессования реагирует с гидроксильными группами компонентов древесины по механизму этерификации. На примере лимонной кислоты установили, что плиты, соответствующие требованиям марки ТСН-30, могут быть изготовлены только при продолжительности прессования не менее 0.4 мин/мм толщины готовой плиты, что существенно превышает современные требования технологии. Для обеспечения конкурентоспособности выбранных модификаторов по отношению к существующим синтетическим смолам требуется найти пути сокращения времени прессования.

*Ключевые слова:* древесноволокнистые плиты, древесные композиционные материалы без синтетических смол, снижение токсичности древесных плит, карбамид, сахароза, лимонная кислота, HDF.

### Введение

В связи с ужесточением требований российских стандартов к токсичности древесных плит разработка новых способов снижения выделения формальдегида из древесных композиционных материалов является актуальной научно-технической задачей. Самым радикальным и эффективным решением проблемы токсичности является отказ от традиционных карбамидо-, меламинакарбамидо- и фенолформальдегидных смол

*Иванов Даниил Валерьевич* – кандидат технических наук,  
старший преподаватель, e-mail: ivanov.D.V.SPB@74.ru

*Рябинков Андрей Андреевич* – химик-технолог,  
e-mail: and.ryabinkov@gmail.com

*Орехов Евгений Владимирович* – магистрант,  
e-mail: Orekhov.E.V@yandex.ru

(соответственно, КФС, МКФС и ФФС) как от основного компонента, связующего для древесных плит. В качестве альтернативы формальдегидсодержащим смолам на сегодняшний день известны полиметиленидифенилдиизоцианаты, минеральные

Окончание на С. 288.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

связующие на основе жидкого стекла [1], термопласты [2, 3], а также многочисленные связующие на основе природных соединений, перечисленные в работе [4]. Во всех названных случаях реализуется классическая схема, при которой роль наполнителя в композиционном материале выполняет древесина, а роль связующего выполняет бесформальдегидная смола различного состава. Однако представляют интерес механизмы плитообразования, при которых используется химический потенциал компонентов древесины; в таком случае древесина совмещает функции как наполнителя, так и связующего, что вовсе исключает необходимость использования каких-либо смол.

Характерным примером древесных композиционных материалов без синтетических смол являются пьезотермопластики. В пособии [5] описано изготовление материалов, где в качестве наполнителя использовали древесные опилки; готовые пластики обладали высокими физико-механическими показателями, однако режимы их прессования были очень жесткими (удельное давление 15 МПа, общая продолжительность прессования около 40 мин). Предварительная кавитационная обработка опилок [6] и использование бифункциональных соединений как модификаторов древесины [7] позволили смягчить режимы незначительно (удельное давление удалось снизить до 10 МПа, но общая продолжительность пьезотермической обработки осталась на уровне 40 мин).

Сложности в связывании опилок и тем более стружки за счет превращений компонентов древесины можно объяснить низкой доступностью активных центров, однако техническое древесное волокно – наполнитель, используемый для формирования древесноволокнистых плит сухого и мокрого способов производства (ДВП(с) и ДВП(м) соответственно) обладает меньшими размерами, развитой по сравнению с опилками и стружкой удельной поверхностью и проходит активацию в ходе предшествующей размолу гидротермической обработки щепы. В совокупности все перечисленные достоинства обеспечивают способность волокон к тесному контакту между собой в ходе горячего прессования и химическому взаимодействию между компонентами клеточных стенок [8, 9].

ДВП(м) по сравнению с остальными видами древесных плит являются уникальным композиционным материалом, где целлюлоза играет роль армирующего компонента, а лигнин, сшитый экстрактивными веществами и продуктами разложения гемицеллюлоз, выполняет функции матрицы. ДВП(м) можно изготавливать без синтетических смол [8], а используемая в некоторых случаях ФФС (как правило, ее массовая доля не превышает 1% по а.с.в.) выполняет роль не столько связующего, сколько упрочняющей добавки.

Однако для твердых ДВП(м) при малых толщинах и принятой в технологии температуре прессования (200–220 °С) продолжительность процесса составляет 7–10 мин, в то время как для прессования аналогичных по применению, но изготавливаемых сухим способом древесноволокнистых плит высокой плотности (HDF от англ. *high density fiberboard*), требуется 0.48–0.96 мин (0.15–0.3 мин/мм для плиты толщиной 3.2 мм). При этом вклад химического потенциала древесины в образование плиты в сухом способе сведен к минимуму. Ранее мы показали [10], что после горячего прессования ДВП(с) химический состав древесины меняется крайне незначительно, а физико-механические свойства плит, изготовленных без связующего, существенно ниже требований существующих стандартов. ДВП(с) представляют собой своеобразный гибрид ДВП(м) и древесностружечных плит (ДСтП). С одной стороны, как и в ДВП(м), наполнитель в виде технического древесного волокна обеспечивает высокое качество поверхности плиты, однородность ее структуры и сравнительную легкость механической обработки. С другой стороны, по механизму плитообразования ДВП(с) намного ближе к ДСтП, так как прочность и водостойкость материала обеспечивается, главным образом, благодаря отверждению синтетического связующего.

Одним из способов усиления межволоконного взаимодействия можно назвать увеличение активной поверхности древесных частиц путем их предварительной механической активации путем гидродинамической обработки. Авторам работы [11] удалось получить плиты, обладающие высокой прочностью и водостойкостью (полученные образцы выдерживали даже циклические испытания) при удельной продолжитель-

ности прессования 2–4 мин/мм толщины, что практически на порядок меньше, чем в технологии ДВП(м), но по-прежнему значительно больше, чем при прессования ДВП(с) с использованием КФС или МКФС. Известны способы усиления химической активности компонентов древесины путем

*Екатеринчева Мария Александровна* – магистрант,  
e-mail: ekaterincheva.ma97@yandex.ru

*Никифорова Полина Константиновна* – студент,  
e-mail: polina435@inbox.ru

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

использования би- и полифункциональных соединений (по отношению к волокну такие соединения выступают как модификаторы). В диссертации [12] показана способность карбамида, а также малеинового и фталевого ангидридов взаимодействовать с полисахаридами древесины в условиях горячего прессования. Также в разное время в качестве альтернативы синтетическим смолам рассматривали ВЖК талового масла [13], производные лигносульфонатов [14–16] и даже антипирены марок КМ и ФКМ [17]. Однако практически во всех перечисленных случаях ДВП(с) изготавливали при жестких режимах горячего прессования (не менее 1 мин/мм толщины) и даже использовали термообработку готовых плит.

Целью работы было усиление химической активности компонентов древесины путем использования би- и полифункциональных модификаторов при характерных для современной технологии ДВП(с) режимах горячего прессования. В качестве объектов исследования выбрали карбамид (источник аминогрупп), сахарозу (главным образом, источник гидроксильных групп) и лимонную кислоту (ЛК, главным образом, источник карбоксильных групп). Важным требованием, предъявляемым к модификаторам, была способность образовывать концентрированные водные растворы с массовой долей сухих веществ 50–60%; подобное необходимо для лучшей адаптации модификаторов к технологии ДСП(с), так как именно такую концентрацию имеет связующее из КФС. В ходе исследований требовалось установить способность выбранных модификаторов обеспечивать требуемые стандартами физико-механические показатели ДВП, а также оценить их влияние на химические превращения компонентов древесины.

### *Экспериментальная часть*

В качестве би- и полифункциональных модификаторов исследовали карбамид технической марки А (ГОСТ 2081–2010), сахарозу (ГОСТ 33222–2015, марка экстра) и лимонную кислоту (ГОСТ 908–2004). При изготовлении HDF использовали техническое древесное волокно березы степени помола 12 °ШР. Модификаторы наносили на волокно в виде водных растворов (концентрация раствора карбамида составляла 50%, сахарозы и ЛК – 60%) так, чтобы их массовая доля от массы абс. сух. древесины составляла 15 или 20%; растворы распыляли путем пневматического диспергирования. Обработанное волокно высушивали до относительной влажности 7–8%, как это принято в технологии ДВП(с). Изготавливали HDF размером 200×2000×3.2 мм при температуре греющих плит пресса 220 °С, удельном давлении 5.8 МПа, удельном времени прессования 0.2–1.0 мин/мм толщины.

При изготовлении контрольных плит использовали КФС марки КФ-МТ-15 с массовой долей 20% от массы абсолютно сухой плиты; отвердитель – сульфат аммония при массовой доле 1% от массы абсолютно сухой смолы. Гидрофобные добавки не использовали. Продолжительность прессования составляла 0.3 мин/мм толщины.

Определяли прочность при изгибе готовых плит по ГОСТ 10635–88; плотность, влажность, разбухание по толщине и водопоглощение за 24 ч согласно ГОСТ 10634–88. Содержание формальдегида определяли методом WKI [18].

Для предварительной оценки превращений модификаторов и компонентов клеточной стенки проводили общий химический анализ компонентов древесины. Анализ подвергали препараты, полученные после измельчения HDF и отбора фракции 0.5/–. Определяли вещества, экстрагируемые горячей водой (ЭВВ), вещества, экстрагируемые органическими растворителями (ЭВО), легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП), трудногидролизуемые полисахариды (ТГП) и вещества, полученные по методике определения лигнина сернокислотным способом (ВСЛ). Все анализы проводили по методикам, описанным в пособии [19], в качестве растворителя для определения ЭВО использовали изопропиловый спирт.

Для инструментального анализа полученных препаратов использовали ИК-спектроскопию и спектроскопию твердотельного ЯМР <sup>13</sup>С. ИК-спектры получали на спектрометре марки ФСМ-1201, спектральный диапазон которого составляет 400–7800 см<sup>-1</sup>; спектральное разрешение – 1.0 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР получали на спектрометре BRUKER MSL-400; циркониевый 7-мм ротор прибора вращался с частотой в 8 кГц; ширина пульса и <sup>13</sup>С составляла 90°; задержка пульса – 4 с; время контакта – 1.5 мс; число пульсов – 5000.

### *Обсуждение результатов*

Результаты физико-механических испытаний HDF (плиты прессовали в течение 1 мин/мм толщины, при содержании модификаторов или абсолютно сухой смолы 20% от массы абсолютно сухого волокна) по-

казали, что использование би- и полифункциональных соединений позволяет значительно улучшить показатели готовых плит по сравнению с плитами без добавок (табл. 1). Образцы, изготовленные из сахарозы, имеют высокую прочность, но низкую водостойкость; их разбухание по толщине значительно выше, чем у изготавливаемых сухим способом, плит марок ТСН (для ТСН-30 и ТСН-40 разбухание не должно превышать соответственно 40 и 30% [20]) или у ДВП средней плотности согласно ГОСТ 32274–2013 (разбухание не более 50%). Плиты из ЛК при высокой прочности имеют высокую водостойкость, соответствующую требованиям, предъявляемым даже к твердым ДВП(м) по ГОСТ 4598-2018 (разбухание по толщине для твердых плит группы А и Б соответственно 20 и 23%). HDF из карбамида при высокой прочности имеют сравнительно среднюю водостойкость.

Особенно следует отметить весьма низкую токсичность образцов, изготовленных с использованием исследуемых модификаторов. Незначительное содержание формальдегида в HDF без КФС можно объяснить частичной деструкцией гемицеллюлоз и лигнина под действием высоких температур горячего прессования и органических кислот [21], образующихся, главным образом, на стадии размола [8].

Согласно данным общего химического анализа (табл. 2), в препаратах, полученных при измельчении HDF, снижаются доли полисахаридов и экстрактивных веществ, увеличивается доля веществ, выделенных по методике определения сернокислотного лигнина; то есть наблюдаются те же закономерности, что и при прессовании ДВП(м) [9]. Отдельное внимание следует обратить на высокое содержание экстрактивных веществ в обработанном волокне, что объясняется растворимостью выбранных модификаторов в воде и изопропиловом спирте. Однако в препаратах из HDF содержание экстрактивных веществ снижается, что подтверждает превращения выбранных би- и полифункциональных соединений в ходе горячего прессования. Сравнительно незначительно уменьшается доля экстрактивных веществ в препаратах с сахарозой, что говорит о ее низкой химической активности и объясняет пониженную водостойкость готовых плит.

Для проверки способности выбранных модификаторов взаимодействовать с компонентами клеточной стенки исследовали ИК-спектры (рис. 1) и спектры твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 2) препаратов HDF, из которых предварительно удалили экстрактивные вещества экстракцией изопропиловым спиртом.

Спектр препарата HDF из сахарозы практически не отличается от спектра препарата HDF из необработанного волокна, что подтверждают результаты физико-механических испытаний и химического анализа, свидетельствующие о самой низкой химической активности сахарозы среди исследуемых модификаторов. В спектрах препаратов HDF с карбамидом были обнаружены новые сигналы в области 1715, 1680, 1660  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в сложных эфирах и амидах (полоса «амид I»), а также валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{N}$  [22].

Таблица 1. Физико-механические показатели древесноволокнистых плит, изготовленных с использованием би- и полифункциональных соединений

Наименование показателя	HDF, изготовленные с использованием				HDF без модификаторов
	сахарозы	карбамида	лимонной кислоты	КФС	
$\rho$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	980	983	980	842	890
$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	39.0	50.0	38.5	52.0	10.5
$\Delta S$ , %	50	30	10	30	91
$\Delta W$ , %	110	73	49	75	192
$E_{\text{ф}}$ , $\text{мг}/100 \text{ г}$	0.8	0.5	0.9	15.4	0.6

Обозначения:  $\rho$  – плотность;  $\sigma_{\text{изг}}$  – предел прочности при изгибе;  $\Delta S$  – разбухание по толщине за 24 ч;  $\Delta W$  – водопоглощение за 24 ч;  $E_{\text{ф}}$  – содержание формальдегида (по WKI)

Таблица 2. Массовые доли основных групп компонентов древесины в волокне, обработанном би- и полифункциональными соединениями и в препаратах полученных после измельчения готовых плит

Наименование показателя	Наименование модификатора					
	сахароза		карбамид		лимонная кислота	
	волокно	препарат	волокно	препарат	волокно	препарат
ЭВВ, %	19.1	16.4	19.5	9.0	15.4	4.6
ЭВО, %	20.9	17.5	20.5	9.7	16.9	6.9
ЛГП, %	36.8	24.9	16.1	15.7	18.4	17.4
ТГП, %	34.0	30.6	30.7	31.5	33.3	30.2
ВСЛ, %	17.6	18.8	16.9	21.6	22.3	25.5

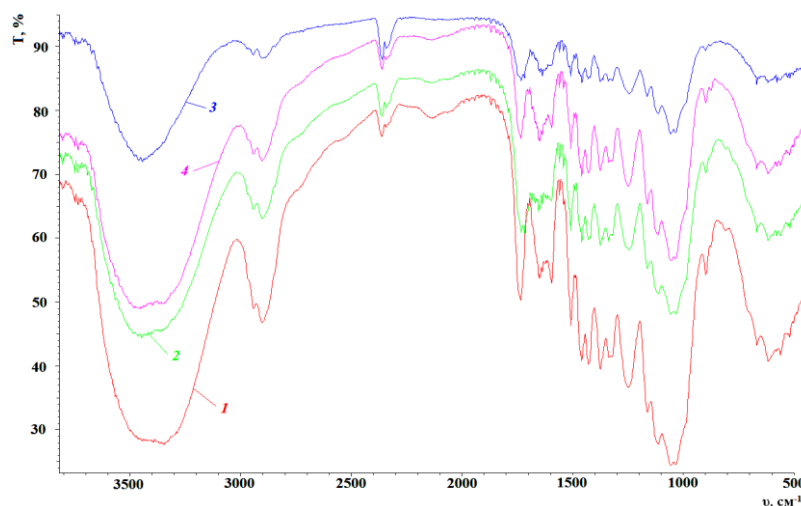


Рис. 1. ИК-спектры обесмоленных препаратов HDF: 1 – препарат из HDF без модификаторов; 2 – препарат из HDF с карбамидом; 3 – препарат из HDF с лимонной кислотой; 4 – препарат из HDF с сахарозой

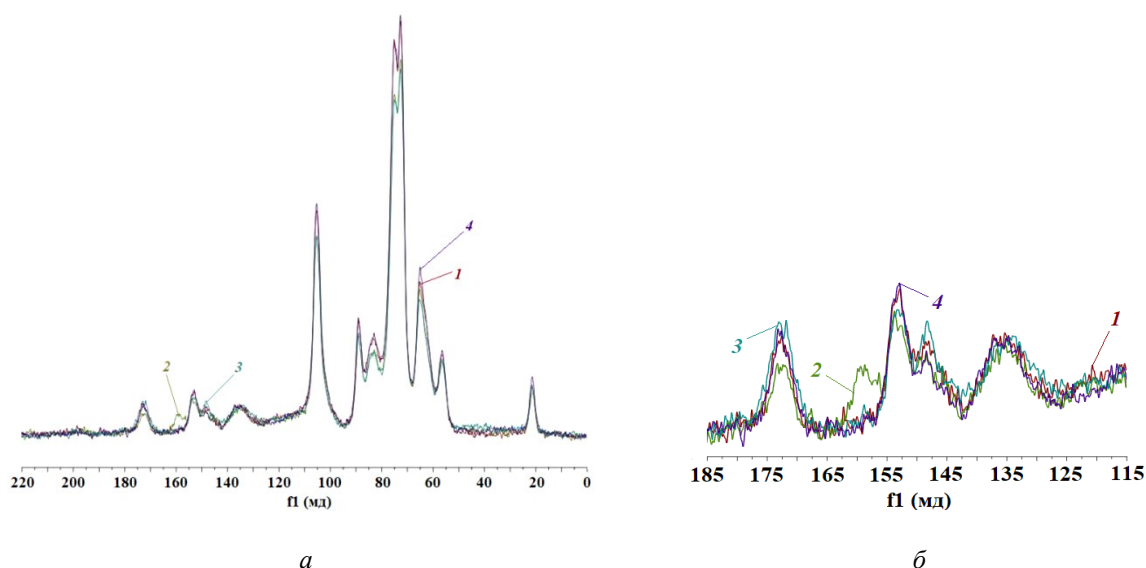


Рис. 2. Спектры твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$  обесмоленных препаратов HDF: а – общий спектр; б – спектр, увеличенный в области 115–185 мд; 1 – препарат из HDF без модификаторов; 2 – препарат из HDF с карбамидом; 3 – препарат из HDF с лимонной кислотой; 4 – препарат из HDF с сахарозой

Известно [23], что карбамид при температуре, превышающей  $132.7\text{ }^\circ\text{C}$ , разрушается с образованием изоциановой кислоты и аммиака; изоциановая кислота, в свою очередь, способна взаимодействовать с протонодонорными соединениями. В диссертации [12] на моделях была показана способность карбамида реагировать с такими моносахаридами как глюкоза и ксилоза с образованием уретанов или эфиров аллофановой кислоты. Возможно, при горячем прессовании HDF образующаяся при термическом разложении карбамида изоциановая кислота реагирует с гидроксильными группами полисахаридов и лигнина по механизму, характерному для изоцианатов. В пользу этого предположения говорит также активное образование аммиака во время горячего прессования.

Спектры твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$  частично подтвердили результаты, полученные при изучении ИК-спектров. Препараты из плит с сахарозой менее всего отличаются от HDF из необработанного волокна. В препаратах из HDF с карбамидом была обнаружена новая группа пиков в области 155–163 м.д., где локализованы атомы углерода иминов ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) и карбонильных групп амидов [24]. Отнесение обнаруженной группы пиков к нескольким разнотипным атомам можно оправдать большой площадью сигналов и четким

различием у них нескольких вершин. Предположительно аминокруппы уретанов, образовавшихся после взаимодействия изоциановой кислоты с доступными гидроксильными группами, в дальнейшем реагируют с альдегидными группами лигнина или редуцирующих звеньев полисахаридов. В результате образуются сшивки между высокомолекулярными компонентами древесины, обеспечивающие в том числе межволоконное взаимодействие (рис. 3).

В спектрах препаратов из HDF с ЛК было обнаружено увеличение площадей пиков в области 145–150 м.д., где локализованы ароматические атомы углерода лигнина. Согласно имеющимся сведениям по ЯМР  $^{13}\text{C}$  в спектроскопии лигнина [25] сигналы в области 147.0–148.5 м.д. относятся к 4 атому углерода в этерифицированных гваяцилпропановых единицах, что может свидетельствовать об образовании сложных эфиров за счет взаимодействия кислоты с фенольным гидроксильным лигнином. В пользу этого предположения говорит также увеличение площади пика в области 168–178 м.д., где в древесине локализованы карбонильные группы сложных эфиров и карбоновых кислот [26], а также появление нового сигнала области 1715  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах (рис. 1, кривая 3). Однако поскольку твердотельный ЯМР не является методом количественного анализа, строгих выводов по спектрам препаратов HDF из ЛК делать некорректно; требовалось проводить дополнительные исследования.

Отдельно изучали спектры твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$  сернокислотного лигнина. На рисунке 4 видно, что новые сигналы имеет только спектр лигнина из плит, изготовленных с использованием ЛК. Были обнаружены химические сдвиги в области 30–45, 68–76 и 167–182 м.д. Согласно имеющимся литературным данным по ЯМР  $^{13}\text{C}$  препаратов лигнина [25, 27], эти области могут быть отнесены соответственно к метиленовым группам ( $-\text{CH}_2-$ ) в насыщенных алифатических соединениях, этерифицированным атомам углерода в пропановой цепи ( $-\text{CH}-\text{O}-$ ) и к карбонильным группам.

Кроме того, обнаруженные новые сигналы практически полностью совпадают с химическими сдвигами используемой нами ЛК. На рисунке 5 видно, что спектр кислоты имеет два сигнала в области 43 и 44 м.д., один сигнал в области 73 м.д., который можно отнести к четвертичному атому углерода ( $>\text{C}<$ ), и три сигнала в области 175, 177 и 179 м.д. Полученные результаты косвенно подтверждают взаимодействие кислоты с гидроксильными группами лигнина в ходе горячего прессования, однако вступают в противоречие с известными сведениями об ЛК, согласно которым при 175  $^{\circ}\text{C}$  она превращается в анакионовую кислоту, разлагающуюся при температуре свыше 190  $^{\circ}\text{C}$ . Тем не менее в спектрах древесины и ВСЛ мы не обнаружили сигналы в области 130–140 м.д. по которым можно определить атомы углерода двойной связи ( $>\text{C}=\text{CH}-$ ) и выявить анакионовую кислоту [24]. К тому же явное наблюдение в спектрах ВСЛ сигналов, характерных для четвертичного атома углерода ЛК и карбонильных групп, позволяет говорить об устойчивости остатка кислоты к дегидратации и декарбосилированию соответственно.

Поскольку ЛК способна образовывать сложные эфиры уже при 110  $^{\circ}\text{C}$  [28], можно предположить, что она взаимодействует с лигнином еще до того, как прессуемые HDF прогреются до 175  $^{\circ}\text{C}$ . Образующиеся сшивки между фенолпропановыми единицами, вероятно, более устойчивы к воздействию высокой температуры, чем исходная кислота.

Таким образом, результаты исследований спектров ВСЛ позволяют заключить, что в ходе горячего прессования ЛК реагирует с гидроксильными группами компонентов клеточной стенки по механизму этерификации и выполняет при межволоконном взаимодействии роль сшивающего агента.

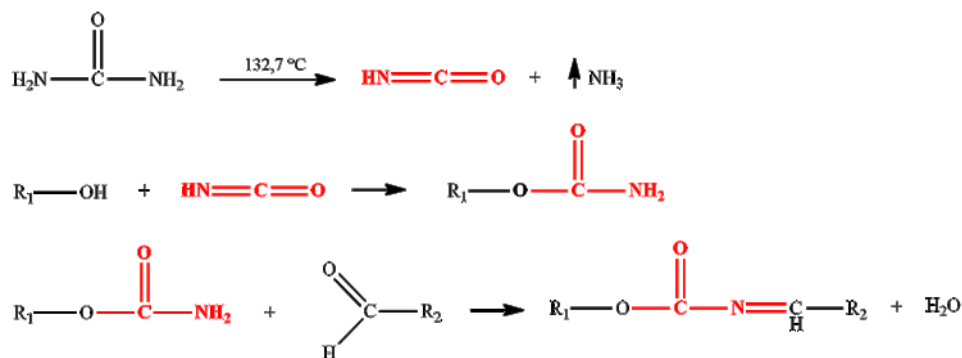


Рис. 3. Предполагаемая схема действия карбамида как сшивающего агента при межволоконном взаимодействии:  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  – остатки лигнина и полисахаридов

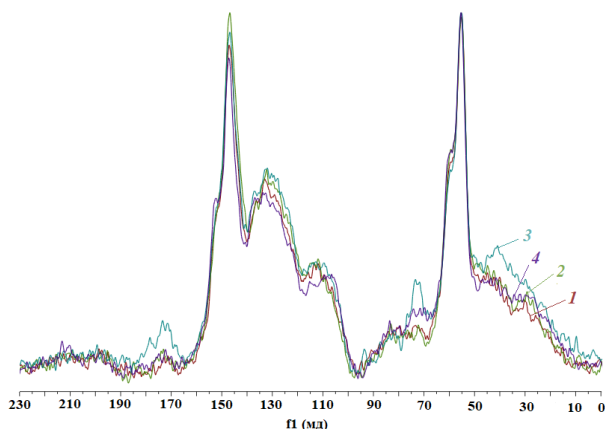


Рис. 4. Спектры твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$  веществ, выделенных из HDF по методике определения сернокислотного лигнина: 1 – препарат из HDF без модификаторов; 2 – препарат из HDF с карбамидом; 3 – препарат из HDF с лимонной кислотой; 4 – препарат из HDF с сахарозой

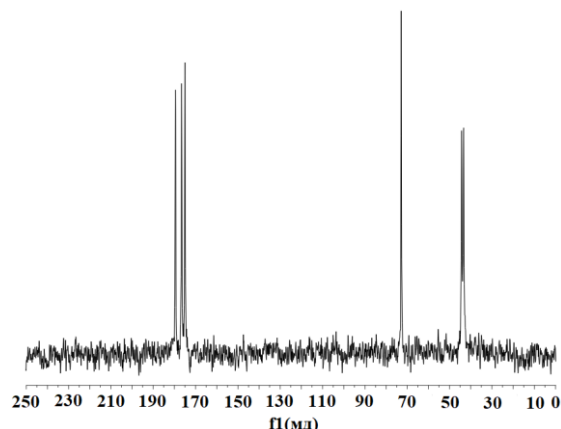


Рис. 5. Спектры твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$  лимонной кислоты

Схожие результаты были получены в работе [29], где авторы доказали роль ЛК как сшивающего агента между частицами древесного порошка *Cryptomeria Japonica* в ходе горячего прессования при 180 °С в течение 10 мин. Хотя полноценных древесных плит в этом эксперименте изготовлено не было, авторы показали образование сшивок через гидроксил 6 атома углерода целлюлозы, 2 атома углерода ксилана и углерода в  $\gamma$ -положении лигнина. В нашем случае этерификацию с полисахаридами обнаружить не удалось, возможно, по причине преобладания лигнина на поверхности технических древесных волокон [8, 17].

Технологические аспекты использования выбранных модификаторов исследовали только на примере ЛК, так как ранее она показала наиболее интересные результаты, главным образом, обеспечив высокую водостойкость HDF. На сегодняшний день уже есть работы, посвященные использованию ЛК при изготовлении ДСтП [30, 31]; авторам удалось получить плиты с высокими физико-механическими свойствами при продолжительности горячего прессования 1 мин/мм, что, тем не менее, в 5–10 раз превышает требования технологии в российской практике. В таблице 3 представлены результаты испытания HDF, изготовленных при пониженном расходе кислоты (15% от абсолютно сухой древесины) и разном времени горячего прессования. Согласно полученным данным, при снижении продолжительности прессования с 1.0 до 0.2 мин/мм наблюдается значительное ухудшение физико-механических свойств HDF. Показатели на уровне требований к плитам марки ТСН-30 можно получить при удельном времени выдержки в прессе 0.4 мин/мм толщины, что, тем не менее, превышает продолжительность прессования плит из КФС более чем в два раза.

Общий химический анализ древесины подтвердил выявленные ранее закономерности (табл. 4). При увеличении продолжительности прессования увеличивается массовая доля веществ, выделенных по методике определения сернокислотного лигнина, и уменьшается доля ЛГП; улучшение показателей сопровождается уменьшением массовой доли экстрактивных веществ в готовых плитах. При этом HDF, изготовленные при малой продолжительности выдержки в прессе, имеют высокое содержание экстрактивных веществ, что говорит о большой доле непрореагировавшей ЛК и указывает на необходимость поиска путей ускорения реакции этерификации.

Таблица 3. Физико-механические показатели древесноволокнистых плит, изготовленных с использованием лимонной кислоты при разных продолжительностях горячего прессования

Наименование показателя	Значение показателя при продолжительности горячего прессования, мин/мм					
	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	823	840	807	855	896	846
$\sigma_{изг}$ , МПа	25.9	30.0	30.3	34.0	38.6	35.9
$\Delta W$ за 24 ч, %	141	87	84	70	64	77
$\Delta S$ за 24 ч, %	87	34	28	24	18	19

Таблица 4. Массовые доли основных групп компонентов древесины в волокне, обработанном лимонной кислотой и в препаратах, полученных после измельчения готовых плит

Определяемая группа	Волокно с ЛК	HDF при продолжительности горячего прессования, мин/мм					
		0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
ЭВВ, %	16.7	18.4	15.5	13.4	11.3	9.1	8.3
ЭВО, %	13.01	14.1	10.2	10.3	8.0	7.5	6.6
ЛГП, %	19.9	18.8	20.8	20.4	20.3	19.5	19.2
ТПП, %	36.6	35.2	32.6	31.6	31.6	37.3	37.2
ВСЛ, %	19.7	18.3	19.1	20.5	21.0	21.8	22.5

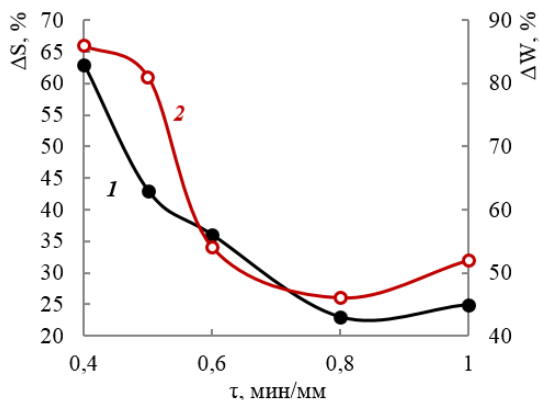


Рис. 6. Разбухание по толщине (1) и водопоглощение (2) HDF, изготовленных из лимонной кислоты, при кипячении в течение 2 ч

Главным достоинством HDF из ЛК, помимо низкой токсичности, является их высокая водостойкость. Согласно данным рисунка 6, изготовленные образцы способны выдерживать кипячение в воде, что не характерно для плит из КФС. Однако удовлетворительные результаты можно получить только при продолжительном времени горячего прессования (минимум 0.4 мин/мм толщины).

Таким образом, би- и полифункциональные соединения, такие как карбамид и ЛК, могут быть использованы для изготовления ДВП(с) пониженной токсичности без ухудшения физико-механических показателей готовых плит. Однако нерешенной остается задача большой продолжительности горячего прессования, более чем в два раза превышающей продолжительность прессования плит из КФС или МКФС. В нынешних условиях замена аминоформальдегидных смол на би- и полифункциональные соединения приведет к сокращению объемов выпуска готовой продукции и значительным финансовым потерям, поэтому поиск путей ускорения химического взаимодействия модификаторов с древесиной должен стать приоритетной задачей в дальнейших исследованиях.

### Выводы

1. Использование таких би- и полифункциональных соединений как сахароза, карбамид и лимонная кислота позволяет значительно улучшить физико-химические показатели древесноволокнистых плит высокой плотности по сравнению с плитами без модификаторов. При использовании сахарозы, карбамида и лимонной кислоты прочность при изгибе увеличивается более чем в 3.5 раза, более чем в 4.5 раза и более чем в 3.5 раза соответственно; разбухание по толщине снижается в 1.8 раза, в 3 раза и в 9 раз соответственно. Все испытанные образцы, кроме тех, что были изготовлены из сахарозы, не уступают по своим показателям плитам из карбамидоформальдегидной смолы и соответствуют требованиям существующих стандартов к плитам марки ТСН-30.

2. Методами общего химического анализа древесины, ИК-спектроскопии и спектроскопии твердого тела ЯМР  $^{13}\text{C}$  установили, что сахароза наименее активно реагирует с компонентами клеточной стенки в ходе горячего прессования. Количество экстрактивных веществ в обработанном сахарозой волокне и готовых древесноволокнистых плитах меняется незначительно; спектры препаратов из измельченных плит с сахарозой были идентичны спектрам древесноволокнистых плит из необработанного волокна.

3. Установлено, что карбамид в ходе горячего прессования разрушается с образованием изоциановой кислоты и аммиака. Изоциановая кислота, в свою очередь, реагирует с доступными гидроксильными груп-



пами лигнина и полисахаридов с образованием уретанов; межволоконное взаимодействие предположительно идет благодаря реакции аминогруппы уретана с альдегидной группой лигнина или редуцирующих концевых звеньев полисахаридов.

4. Установлено, что лимонная кислота в ходе горячего прессования реагирует с гидроксильными группами компонентов клеточной стенки по механизму этерификации; основная роль в межволоконном взаимодействии отводится лигнину. Получаемые с помощью лимонной кислоты межмолекулярные шивки стойки к гидролизу даже в присутствии разбавленных и концентрированных кислот, что обеспечивает высокую водостойкость древесноволокнистых плит и их способность выдерживать кипячение.

5. Использование лимонной кислоты позволяет получать древесноволокнистые плиты с высокими физико-механическими свойствами только при продолжительном времени горячего прессования. Плиты, соответствующие требованиям к марке ТСН-30, могут быть изготовлены только при времени прессования 0,4 мин/мм толщины готовой плиты, что превышает сложившиеся сегодня требования технологии более чем в два раза. Для обеспечения конкурентоспособности модификаторов по отношению к существующим синтетическим смолам требуется найти пути сокращения продолжительности прессования.

### Список литературы

1. Вьюнков С.Н. Технология древесных плит с использованием связующего на основе жидкого стекла: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. СПб., 1999. 16 с.
2. Enayati A.A., Sani F.R., Kavei F. A Study on Application of Polyvinylchloride (PVC) Waste and Sawdust in Wood-Plastic Composite // Res. Dev. Material Sci. 2021. Vol. 15(2). Pp. 1662–1666. DOI: 10.31031/RDMS.2021.15.000856.
3. Li J., Fu W., Li F., Li D. Study on the mechanical properties of composite wall covered with PVC eco-wood board // Ferroelectrics. 2020. Vol. 566(1). Pp. 54–80. DOI: 10.1080/00150193.2020.1762430.
4. Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. Wood Composites and Their Polymer Binders // Polymers. 2020. Vol. 12(5). 1115. DOI: 10.3390/polym12051115.
5. Щербаков А.С., Гамова И.А., Мельникова Л.В. Технология композиционных древесных материалов: учебное пособие для вузов. М., 1992. 192 с.
6. Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Получение пресс-масс и плитных материалов на основе кавитированного растительного сырья // Известия Алтайского государственного университета. 2014. №3-1 (83). С. 204–208. DOI: 10.14258/izvasu(2014)3.1-37.
7. Катраков И.Б., Маркин В.И., Колосов П.В. Бифункциональные синтетические связующие как альтернатива бесформальдегидного производства древесных плитных материалов // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 251–260. DOI: 10.14258/jcrpm.2018034338.
8. Солечник Н.Я. Производство древесно-волоконных плит. М., 1963. 338 с.
9. Соловьёва Т.В. Превращения компонентов лигноуглеводной матрицы в технологии древесноволокнистых плит: автореф. дисс. ... д-ра. техн. наук. Минск, 1998. 36 с.
10. Иванов Д.В., Рябинков А.А., Орехов Е.В. Аспекты изготовления древесноволокнистых плит без использования синтетических смол // Древесные плиты и фанера: теория и практика: Всерос. науч.-практ. конф. СПб., 2021. С. 79–86.
11. Ермолин В.Н., Баяндин М.А., Казизин С.Н., Намятов А.В., Острякова В.А. Водостойкость древесных плит, получаемых без использования связующих веществ // Известия вузов. Лесной журнал. 2020. №3. С. 151–158. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-151-158.
12. Гамова И.А. Исследование и разработка способа получения древесноволокнистых плит и пластиков повышенной прочности и водостойкости: дисс. ... канд. техн. наук. Л., 1968. 142 с.
13. Царев Г.И., Леонович А.А. Закономерности образования ДВП с использованием таловых продуктов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 1995. №161. С. 169–180.
14. Antov P., Savov V., Trichkov N., Krišt'ák L., Réh R., Papadopoulos A.N., Taghiyari H.R., Pizzi A., Kunecová D., Pachikova M. Eco-Friendly Fiberboard Panels from Recycled Fibers Bonded with Calcium Lignosulfonate // Polymers. 2021. Vol. 13. 639. DOI: 10.3390/polym13040639.
15. Antov P., Jivkov V., Savov V., Simeonova R., Yavorov N. Structural Application of Eco-Friendly Composites from Recycled Wood Fibres Bonded with Magnesium Lignosulfonate // Applied Sciences. 2020. Vol. 10 (21). 7526. DOI: 10.3390/app10217526.
16. Savov V., Antov V. Engineering the Properties of Eco-Friendly Medium Density Fibreboards Bonded with Lignosulfonate Adhesive // Drvna Industrija. 2020. Vol. 71(2). Pp. 157–162. DOI: 10.5552/drvind.2020.1968.
17. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб., 2003. 192 с.
18. 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.
19. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.

20. Плиты МДФ твердые. [Электронный ресурс]. URL: <http://service-group.ru/lot3116>.
21. Roffaël E. Formaldehyde release from particleboard and other wood based panels. Kuala Lumpur, 1993. 281 p.
22. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие. СПб., 2007. 54 с.
23. Вирша Э., Бжезиньский Я. Аминопласты. М., 1973. 344 с.
24. Прэч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строение органических соединений. Таблицы спектральных данных. М., 2006. 438 с.
25. Lignin and Lignans: advances in chemistry / ed. by C. Heitner, D. Dimmel, J.A. Schmidt. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. 629 p.
26. Кострюков С.Г., Петров П.С., Мастерова Ю.Ю., Идрис Т.Д., Хамдамов С.С., Юнусов И.А., Кострюков Н.С. CP MAS ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопия в определении видовых различий состава древесины // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 95–102. DOI: 10.14258/jcrpm.2021028790.
27. Евстигнеев Э.И., Юзихин О.С., Гуринов А.А., Иванов А.Ю., Артамонова Т.О., Ходорковский М.А., Бессонова Е.А., Васильев А.В. Химическое строение и физико-химические свойства окисленного гидролизного лигнина // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, вып. 5. С. 1175–1183.
28. Леванова С.В., Красных Е.Л., Моисеева С.В., Сафронов С.П., Глазко И.Л. Научные и технологические особенности синтеза новых сложнэфирных пластификаторов на основе возобновляемого сырья // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. №6. С. 69–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6369.
29. Ando D., Umemura K. Bond Structures between Wood Components and Citric Acid in Wood-Based Molding // Polymers. 2021. Vol. 13. 58. DOI: 10.3390/polym13010058.
30. Pereira D.C., Nakamura A.P.D., Brum S.S. Adhesivity of Bio-Based Anhydrous Citric Acid, Tannin-Citric Acid and Ricinoleic Acid in the Properties of Formaldehyde-Free Medium Density Particleboard (MDP) // Drvna industrija: Scientific journal of wood technology. 2020. Vol. 71. N3. Pp. 232–245. DOI: 10.5552/drvind.2020.1917.
31. Cahyono T.D., Syahidah. Citric acid, an environmentally friendly adhesive and wood impregnation material-review of research // 14th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 593. 012009. DOI: 10.1088/1757-899X/593/1/012009.

*Поступила в редакцию 17 сентября 2021 г.*

*После переработки 20 января 2022 г.*

*Принята к публикации 24 января 2022 г.*

**Для цитирования:** Иванов Д.В., Рябинков А.А., Орехов Е.В., Екатеринчева М.А., Никифорова П.К., Мазур А.С. Использование би- и полифункциональных соединений как альтернативы формальдегидсодержащим смолам в технологии древесноволокнистых плит сухого способа изготовления // Химия растительного сырья. 2022. №2. С. 287–298. DOI: 10.14258/jcrpm.20220210293.

Ivanov D.V.<sup>1\*</sup>, Ryabinkov A.A.<sup>2</sup>, Orekhov E.V.<sup>1</sup>, Ekaterincheva M.A.<sup>1</sup>, Nikiforova P.K.<sup>1</sup>, Mazur A.S.<sup>3</sup> USAGE OF BI- AND POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS AS AN ALTERNATIVE OF SYNTHETIC RESINS IN FIBERBOARD TECHNOLOGY

<sup>1</sup> Saint Petersburg State Forest Technical University, Institutskiy per., 5, St. Petersburg, 194021 (Russia), e-mail: Ivanov.D.V.SPB@74.ru

<sup>2</sup> LLC "Kristacel", ul. Shakhmatova, 10A, Peterhof, St. Petersburg, 198504 (Russia)

<sup>3</sup> Saint Petersburg State University, Universitetskiy pr., 26, Peterhof, St. Petersburg, 198504 (Russia)

Due to the high chemical activity of its filler, fiberboard is a unique material, its formation can be ensured by chemical reactions of wood components. However, under hot pressing modes, typical for dry-process boards, chemical reactions do not have time to go through to the required extent, which requires the use of special modifiers that enhance the activity of the wood fiber. Bi- and polyfunctional compounds - sucrose, carbamide, and citric acid - were investigated as modifiers. The lowest efficiency was shown by sucrose, which is not able to ensure the compliance of the physical and mechanical parameters of the fiberboards with the requirements of standards; The use of urea and citric acid makes it possible to produce fiberboards that are not inferior in their properties to materials from urea-formaldehyde resin. Using the methods of chemical and instrumental analysis (IR spectroscopy, solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy), it was found that during hot pressing, urea and citric acid react with components of the wood cell wall. Urea decomposes during pressing with the formation of ammonia and isocyanic acid, which, in turn, provides interfiber interaction. During hot pressing, citric acid reacts with hydroxyl groups of cell wall components by the esterification mechanism. Using the example of citric acid, it was found that plates that meet the requirements of the TSN-30 standart can be made only with a pressing time of 0.4 min / mm of the fiberboard thickness, which exceeds the technology requirements by more than two times. To ensure the competitiveness of the selected modifiers with respect to existing synthetic resins, it is necessary to find ways to reduce the pressing time.

**Keywords:** fiberboards, wood composites without synthetic resins, toxicity of wood boards, urea, sucrose, citric acid, HDF.

### Referenses

1. V'yunkov S.N. *Tekhnologiya drevesnykh plit s ispol'zovaniyem svyazuyushchego na osnove zhidkogo stekla: avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk.* [Technology of wood-based panels using a binder based on liquid glass: Ph.D. diss. ... cand. tech. Sciences]. St. Petersburg, 1999, 16 p. (in Russ.).
2. Enayati A.A., Sani F.R., Kavei F. *Res. Dev. Material Sci.* 2021, vol. 15(2), pp. 1662–1666. DOI: 10.31031/RDMS.2021.15.000856.
3. Li J., Fu W., Li F., Li D. *Ferroelectrics*, 2020, vol. 566(1), pp. 54–80. DOI: 10.1080/00150193.2020.1762430.
4. Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. *Polymers*, 2020, vol. 12(5), 1115. DOI: 10.3390/polym12051115.
5. Shcherbakov A.S., Gamova I.A., Mel'nikova L.V. *Tekhnologiya kompozitsionnykh drevesnykh materialov: uchebnoye posobiye dlya vuzov.* [Technology of composite wood materials: textbook for universities]. Moscow, 1992, 192 p. (in Russ.).
6. Katrakov I.B., Markin V.I., Bazarnova N.G. *Izvestiya altayskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2014, no. 3-1 (83), pp. 204–208. DOI: 10.14258/izvasu(2014)3.1-37. (in Russ.).
7. Katrakov I.B., Markin V.I., Kolosov P.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 251–260. DOI: 10.14258/jcpm.2018034338. (in Russ.).
8. Solechnik N.Ya. *Proizvodstvo drevesno-voloknistykh plit.* [Production of wood fiber boards]. Moscow, 1963, 338 p. (in Russ.).
9. Solov'yova T.V. *Prevrashcheniya komponentov lignouglevodnoy matritsy v tekhnologii drevesnovoloknistykh plit: avtoref. diss. ... d-ra. tekhn. nauk.* [Transformation of the components of the lignocarbhydrate matrix in the technology of fibreboards: Ph.D. diss. ... dr. tech. Sciences]. Minsk, 1998, 36 p. (in Russ.).
10. Ivanov D.V., Ryabinkov A.A., Orekhov Ye.V. *Drevesnyye plity i fanera: teoriya i praktika: Vseros. nauch.-prakt. konf.* [Wood boards and plywood: theory and practice: All-Russian scientific-practical conf.]. St. Petersburg, 2021, pp. 79–86. (in Russ.).
11. Yermolin V.N., Bayandin M.A., Kazitsin S.N., Namyatov A.V., Ostryakova V.A. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2020, no. 3, pp. 151–158. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-151-158. (in Russ.).
12. Gamova I.A. *Issledovaniye i razrabotka sposoba polucheniya drevesnovoloknistykh plit i plastikov povy-shennoy prochnosti i vodostoykosti: diss. ... kand. tekhn. nauk.* [Research and development of a method for obtaining fiberboards and plastics of increased strength and water resistance: diss. ... cand. tech. Sciences]. Leningrad, 1968, 142 p. (in Russ.).
13. Tsarev G.I., Leonovich A.A. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 1995, no. 161, pp. 169–180. (in Russ.).
14. Antov P., Savov V., Trichkov N., Krišt'ák L., Réh R., Papadopoulos A.N., Taghiyari H.R., Pizzi A., Kunecová D., Pachikova M. *Polymers*, 2021, vol. 13, 639. DOI: 10.3390/polym13040639.
15. Antov P., Jivkov V., Savov V., Simeonova R., Yavorov N. *Applied Sciences*, 2020, vol. 10 (21), 7526. DOI: 10.3390/app10217526.
16. Savov V., Antov V. *Drvna Industrija*, 2020, vol. 71(2), pp. 157–162. DOI: 10.5552/drwind.2020.1968.
17. Leonovich A.A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy obrazovaniya drevesnykh plit.* [Physical and chemical bases of formation of wood boards]. St. Petersburg, 2003, 192 p. (in Russ.).

\* Corresponding author.

18. Vasil'yev V.V. *Drevesnyye materialy: trebovaniy 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. Collection of scientific papers based on the results of the international symposium]. Balabanovovo, 2016, pp. 85–87. (in Russ.).
19. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: uchebnoye posobiye dlya vuzov*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
20. Plity MDF tverdyye. [MDF boards, solid]. URL: <http://service-group.ru/lot3116>. (in Russ.).
21. Roffael E. *Formaldehyde release from particleboard and other wood based panels*. Kuala Lumpur, 1993, 281 p.
22. Vasil'yev A.V., Grinenko Ye.V., Shchukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soyedineniy: Uchebnoye posobiye*. [Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Tutorial]. St. Petersburg, 2007, 54 p. (in Russ.).
23. Virpsha Z., Bzhezinskii Ya. *Aminoplasty*. [Aminoplasts]. Moscow, 1973, 344 p. (in Russ.).
24. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. *Opredeleniye stroyeniye organicheskikh soyedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh*. [Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, 2006, 438 p. (in Russ.).
25. *Lignin and Lignans: advances in chemistry*, ed. C. Heitner, D. Dimmel, J.A. Schmidt. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010, 629 p.
26. Kostryukov S.G., Petrov P.S., Masterova Yu.Yu., Idris T.D., Khamdamov S.S., Yunusov I.A., Kostryukov N.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 95–102. DOI: 10.14258/jcprm.2021028790. (in Russ.).
27. Yevstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessono-va Ye.A., Vasil'yev A.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2015, vol. 88, no. 5, pp. 1175–1183. (in Russ.).
28. Levanova S.V., Krasnykh Ye.L., Moiseyeva S.V., Safronov S.P., Glazko I.L. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2021, vol. 64, no. 6, pp. 69–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6369. (in Russ.).
29. Ando D., Umemura K. *Polymers*, 2021, vol. 13, 58. DOI: 10.3390/polym13010058.
30. Pereira D.C., Nakamura A.P.D., Brum S.S. *Drvna industrija: Scientific journal of wood technology*, 2020, vol. 71, no. 3, pp. 232–245. DOI: 10.5552/drvind.2020.1917.
31. Cahyono T.D., Syahidah. *14th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 593, 012009. DOI: 10.1088/1757-899X/593/1/012009.

Received September 17, 2021

Revised January 20, 2022

Accepted January 24, 2022

**For citing:** Ivanov D.V., Ryabinkov A.A., Orekhov E.V., Ekaterincheva M.A., Nikiforova P.K., Mazur A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 287–298. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220210293.