

УДК 547.992.3: 66.095.3: 665.939.56: 674.815

ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЛИГНОФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛЕННОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

© Д.В. Иванов¹*, М.Г. Глазунова¹, Э.И. Евстигнеев¹, А.С. Мазур²

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021, Россия, ivanov.D.V.SPB@yandex.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034, Россия

Изучено образование и свойства лигнофеноформальдегидных смол, синтезированных при замещении 10–40% фенола на окисленный гидролизный лигнин относительно рецептуры базовой фенолоформальдегидной смолы. Методом спектроскопии ЯМР ¹³C установлено, что взаимодействие окисленного гидролизного лигнина с формальдегидом и фенолоспиртами протекает преимущественно при выдержке реакционной смеси при 96–98 °C, причем метилолирование препарата лигнина возможно только при израсходовании реакционных центров фенола. В ходе синтеза окисленный гидролизный лигнин частично нейтрализует щелочной катализатор с образованием натриевой соли. Уменьшение содержания щелочи в реакционной смеси приводит к интенсификации поликонденсации фенолоспиртов и увеличению молекулярной массы фенолоформальдегидных олигомеров. С увеличением степени замещения фенола на окисленный гидролизный лигнин растет реакционная способность лигнофенолоформальдегидных смол. Методом ИК-спектроскопии и твердотельной спектроскопии ЯМР ¹³C установлено, что отвержденные смолы, синтезированные при замещении 30 и 40% фенола на окисленный гидролизный лигнин, по сравнению с отвержденной базовой фенолоформальдегидной смолой отличаются сравнительно густой сетчатой структурой, образованной, главным образом, метиленовыми связями. Древесностружечные плиты, изготовленные с использованием смол, синтезированных при замещении 30 и 40% фенола на окисленный гидролизный лигнин, отличаются высокими физико-механическими показателями по сравнению с плитами на основе базовой фенолоформальдегидной смолы и не уступают по своим показателям плитам на основе промышленной фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014.

Ключевые слова: окисленный гидролизный лигнин, лигнофенолоформальдегидная смола, фенолоформальдегидная смола, поликонденсация, древесностружечные плиты, спектроскопия ЯМР ¹³C

Для цитирования: Иванов Д.В., Глазунова М.Г., Евстигнеев Э.И., Мазур А.С. Образование и свойства лигнофенолоформальдегидных смол, синтезированных с использованием окисленного гидролизного лигнина // Химия растительного сырья. 2025. №3. С. 329–341. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250316542>.

Введение

Одним из направлений развития химии синтетических смол является полная или частичная замена синтетического сырья на природные или искусственные соединения. Так, замена синтетического фенола при синтезе фенолоформальдегидных смол (ФФС) на препараты лигнина позволяет синтезировать лигнофенолоформальдегидные смолы (ЛФФС), отличающиеся меньшей стоимостью при сопоставимых свойствах самих смол и изготовленных с их использованием фанеры и древесных плит. Наиболее перспективным сырьем для синтеза ЛФФС являются технические препараты лигнина, такие как лигносульфонаты, сульфатный и гидролизный лигнин, т.к. они являются побочным продуктом крупных промышленных производств.

Использование немодифицированных лигносульфонатов [1–4] или сульфатного лигнина [4–7] позволяет без значительной потери качества смолы заместить до 40% фенола относительно рецептуры базовой ФФС. Гидролизный лигнин непригоден для синтеза термореактивных смол, т.к. он не растворим ни в каких растворителях. Значительно повысить растворимость гидролизного лигнина возможно путем его окисления

* Автор, с которым следует вести переписку.

пероксидом водорода в присутствии минеральных кислот [8]. Растворимость окисленного гидролизного лигнина (ОГЛ) в щелочи составляет 92.9%, что делает его совместимым с условиями синтеза резольных ФФС.

Цель работы – установить состав компонентов ЛФФС, полученных при различной степени замещения фенола на ОГЛ, и оценить влияние степени замещения фенола на ОГЛ на свойства готовых смол и изготовленных с их использованием древесных плит.

Экспериментальная часть

Для синтеза ФФС и ЛФФС использовали фенол синтетический технический марки А (ГОСТ 23519-93); гидроксид натрия ч.д.а. (ГОСТ 4328-77) в виде водного раствора концентрацией 40%; параформальдегид марки С (ТУ 6-09-141-03-89); ОГЛ фракции –/0.25, полученный по методике, описанной в работе [7]; дистиллированную воду.

Физико-химические показатели ОГЛ были следующими [9]: содержание сернокислотного лигнина 88.1%, содержание карбоксильных групп 8.9%, содержание фенольных гидроксильных групп 2.9%, зольность 0.8%, растворимость в щелочи 92.9%.

Древесностружечные плиты (ДСтП), изготовленные с использованием синтезированных смол, сравнивали с ДСтП, изготовленными с использованием промышленной ФФС марки СФЖ-3014, произведенной на одном из отечественных предприятий. Физико-химические показатели СФЖ-3014 были следующими: массовая доля сухого остатка 47.5%; условная вязкость (определенная с использованием вискозиметра ВЗ-4) 70 с; концентрация водородных ионов (рН) 11.7; содержание щелочи 6.6%; содержание свободного фенола 0.01%; содержание свободного формальдегида 0.06%.

Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Температуру реакционной смеси регулировали при помощи водяной бани. В колбу загружали фенол, дистиллированную воду и водный раствор NaOH концентрацией 40%. Подключали колбу к механической мешалке. Загрузку ОГЛ проводили при температуре 85–90 °С несколькими порциями (одна порция соответствовала 10% фенола, замещенного на лигнин) с промежутком в 5 мин после полного растворения каждой порции. Через 5 мин после растворения последней порции лигнина реакционную смесь нагревали до 96–98 °С и выдерживали 1 ч.

Реакционную смесь охлаждали до 45–50 °С, загружали первую порцию параформа, нагревали смесь до 55–60 °С и выдерживали в течение 1 ч (первая стадия синтеза). Далее реакционную смесь нагревали до 96–98 °С и выдерживали в течение 15 мин (вторая стадия синтеза). По окончании выдержки смесь охлаждали до 80 °С, загружали вторую порцию параформа и выдерживали при температуре 80–85 °С в течение 10 мин (третья стадия синтеза). Готовую смолу охлаждали до 25–30 °С и сливали в приемную емкость. Всего синтезировали 5 вариантов смол с различной степенью замещения фенола на ОГЛ (табл. 1). При замещении фенола на ОГЛ менялось мольное соотношение фенол : формальдегид (Фе : Ф) и фенол : гидроксид натрия (Фе : NaOH).

При анализе синтезированных смол определяли: массовую долю сухого остатка (ГОСТ 20907-2016); условную вязкость с использованием вискозиметра ВЗ-4 (ГОСТ 8420-2022); концентрацию водородных ионов (рН) с использованием прибора рН-410; содержание щелочи (ГОСТ 20907-2016) и содержание свободного формальдегида (ГОСТ 16704-2017, метод 1) с использованием прибора рН-410; содержание свободного фенола методом отгонки водяным паром (ГОСТ 20907-75, прил. 3).

Для исследования строения компонентов смолы проводили анализ методом спектроскопии ЯМР ¹³С. В качестве растворителя использовали дейтерированную воду (D₂O). Для проведения анализа использовали пробу реакционной смеси, отобранную после каждого этапа синтеза (всего по 3 пробы на каждый синтезированный образец). Смешивали 400 мкл анализируемой пробы с 50 мкл растворителя. Измерения проводили на спектрометре «Bruker» при рабочей частоте 100 МГц (1024 измерений за 1 ч).

Методом ИК-спектроскопии исследовали отвержденные образцы синтезированных смол. Для подготовки образцов к анализу 5 г смолы, помещенной в стеклянный бюкс, подвергали термообработке в термостате при температуре 160 °С в течение 7 мин (таким образом, воспроизводили режим прессования ДСтП). Полученный полимер измельчали и отбирали порошок, прошедший через сито диаметром 0.5 мм и оставшийся на поддоне (отбирали фракцию 0.5/–). Спектры получали на спектрометре марки ФСМ-1201 со спектральным диапазоном 400–7800 см^{–1} и спектральным разрешением 1.0 см^{–1}.

Таблица 1. Характеристика синтезированных смол

Наименование показателя	Значение показателя				
Обозначение образца	Б	10	20	30	40
Вид смолы	ФФС	ЛФФС			
Массовая доля замещенного фенола, %	0	10	20	30	40
Мольное соотношение Фе : Ф:					
на первой и второй стадиях	1 : 1.9	1 : 2.1	1 : 2.4	1 : 2.7	1 : 2.7
на третьей стадии	1 : 2.1	1 : 2.3	1 : 2.6	1 : 3.0	1 : 3.0
Мольное соотношение Фе : NaOH	1 : 0.73	1 : 0.81	1 : 0.91	1 : 1.04	1 : 1.22
Рецептура, масс.ч.:					
фенол	100	100	100	100	100
дистиллированная вода	233.4	248.2	266.8	290.6	303.6
NaOH	31.0	34.5	38.8	44.3	51.7
ОГЛ	–	11.1	25.0	42.9	66.7
формальдегид (первая порция)	60.6	67.4	77.4	86.2	86.2
формальдегид (вторая порция)	6.4	7.1	8.1	9.6	9.6

Отвержденные образцы синтезированных смол также исследовали методом твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C . Спектры получали с использованием спектрометра Bruker Avance III 400 WB, оснащенный двухканальным датчиком с системой вращения образца под магическим углом. Циркониевый 4-мм ротор вращался с частотой 12.5 кГц; использовали кроссполаризационную $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ последовательность импульсов; релаксационная задержка 2 с; время контакта 2 мс; количество накоплений 2048.

Синтезированные смолы использовали для изготовления ДСтП расчетной плотностью 680 кг/м³, размерами 200×200×10 мм. Для изготовления ДСтП использовали березовую стружку, соответствующую следующим характеристикам: длина до 40 мм, ширина до 2 мм, толщина 0.15–0.45 мм, абсолютная влажность 3%. Связующее наносили на стружку путем пневматического распыления при давлении компрессора 0.2 МПа; расход связующего составлял 8% абс. сух. смолы от массы абс. сух. плиты. Для осмоления использовали связующее с концентрацией 38%. Горячее прессование проводили при температуре греющих плит пресса 200 °С, удельном давлении 2.8 МПа и удельной продолжительности прессования 0.7 мин/мм толщины готовой плиты.

При испытаниях ДСтП определяли плотность (ГОСТ 10634-88), прочность при изгибе (ГОСТ 10632-2014), прочность при растяжении перпендикулярно пласти плиты (ГОСТ 10636-2018), разбухание по толщине и водопоглощение в холодной воде за 24 ч (ГОСТ 10633-2018), содержание свободного формальдегида баночным методом [10].

Дополнительно проводили определение разбухания и водопоглощения образцов в кипящей воде за 1 ч. Для проведения испытания образцы с габаритными размерами 50×35×10 мм помещали в стеклянный стакан объемом 500 см³ и заливали 400 см³ кипящей дистиллированной воды. Для фиксации образцов на требуемом уровне на дно стакана и на глубине 10 мм от поверхности воды помещались ограничители в виде металлических сеток. Стакан устанавливали на электрическую плитку и продолжали кипячение в течение 1 ч. По окончании испытаний определяли разбухание по толщине и водопоглощение точно так же, как после выдержки образцов в холодной воде.

Обсуждение результатов

С увеличением степени замещения фенола на ОГЛ в синтезированных образцах растут массовая доля сухого остатка, условная вязкость и содержание свободного формальдегида; снижаются содержание щелочи и содержание свободного фенола (табл. 2).

Снижение содержания свободного фенола в ЛФФС (образцы 10, 20, 30 и 40) по сравнению с базовой ФФС (образец Б) можно объяснить как общим снижением количества фенола в реакционной смеси, так и его лучшей нейтрализацией формальдегидом в связи с меняющимся мольным соотношением Фе : Ф (табл. 1). Рост содержания свободного формальдегида с увеличением доли фенола, замещенного на ОГЛ, свидетельствует о низкой химической активности ОГЛ по сравнению с фенолом. Причиной роста массовой доли сухого остатка при увеличении степени замещения фенола на ОГЛ может быть наличие нерастворимых веществ в лигнине. Рост вязкости синтезированных смол при замене фенола на препараты лигнина является характерной особенностью ЛФФС [11–13], связанной с большей молекулярной массой олигомеров

препаратов лигнина по сравнению с ФФ-олигомерами. Так, среднечисловая молекулярная масса олигомеров ОГЛ составляет 2000 а.е. [9], в то время как молекулярная масса фенолоформальдегидных олигомеров (ФФ-олигомеров) составляет 400–1000 а.е.

Особенностью использования ОГЛ для синтеза ЛФФС является его значительное влияние на содержание щелочи в готовых смолах. По сравнению с образцом Б, содержание щелочи в образцах 10, 20, 30 и 40 падает на 4.3, 14.3, 27.1 и 35.7% соответственно. Снижение содержания щелочи в ЛФФС, вероятно, объясняется ее нейтрализацией ОГЛ. Согласно результатам работы [14] в присутствии щелочи дилактоновые структуры ОГЛ раскрываются с образованием карбоксилат-анионов. Снижение количества щелочи в реакционной смеси также может оказывать влияние на превращения фенола и формальдегида. Поскольку ФФС отличаются сложным составом [15], уменьшение содержания щелочи оказывает значительное влияние на свойства готовых смол [16, 17].

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (рис. 1) в синтезированных образцах удалось обнаружить только производные фенола и формальдегида; ОГЛ и его производные обнаружены не были. Согласно сведениям, приведенным в работе [14], для получения качественного спектра ЯМР ^{13}C концентрация ОГЛ в навеске должна составлять не менее 200 мг/мл. В образце 40 с самым высоким содержанием ОГЛ (10.5% абс. сухого ОГЛ от массы товарной смолы) при принятом объеме навески в 400 мкл, концентрация лигнина составляет только 156 мг/мл. Судить о взаимодействии ОГЛ с формальдегидом можно только косвенно, по изменению доли ядер ^{13}C фенолоспиртов и ФФ-олигомеров.

На спектрах преконденсатов (реакционная смесь после первой стадии синтеза) всех синтезированных образцов преобладают сигналы, характерные для фенолоспиртов. О незначительной поликонденсации свидетельствует наличие сигналов в области 33–36 и 39–41 м.д., относящиеся к ядрам ^{13}C метиленовых связей *орто-пара'* и *пара-пара'* соответственно. На спектрах преконденсата образца Б наблюдаются только сигналы характерные для метиленовой связи *пара-пара'*, в то время как на спектрах преконденсатов образцов 10, 20, 30 и 40 также появляются сигналы метиленовой связи *орто-пара'*. С уменьшением количества фенола в реакционной смеси на спектрах преконденсатов практически исчезает пик, характерный для углерода в свободном *орто*-положении ароматического кольца, при этом появляются сигналы, характерные для свободного формальдегида (преконденсаты образцов 30 и 40).

Согласно данным количественного анализа спектров ЯМР ^{13}C (табл. 3), с увеличением степени замещения фенола на ОГЛ, в преконденсатах увеличивается содержанием метиленового углерода. По сравнению с преконденсатом образца Б, в преконденсатах образцов 10, 20, 30 и 40, доля метиленового углерода увеличивается на 13, 19, 33 и 32%. Увеличение доли метиленового углерода в преконденсатах, вероятно, связано с уменьшением количества фенола в реакционной смеси и изменением мольного соотношения $\text{Фе} : \text{Ф}$ (табл. 1). По окончании второй стадии синтеза в реакционной смеси образцов Б, 10 и 20 содержание метиленового углерода практически не меняется; в реакционной смеси образцов 30 и 40 снижется на 10 и 13%. Возможно, изменение содержания метиленового углерода в ходе второй стадии синтеза связано, главным образом, с превращениями свободного формальдегида и ОГЛ. Свободный формальдегид преконденсатов 30 и 40 при выдержке реакционной смеси при 96–98 °С взаимодействует с ОГЛ с образованием метиловых групп, которые невозможно обнаружить методом спектроскопии ЯМР ^{13}C из-за низкого содержания лигнина. В пользу этого предположения говорит отсутствие сигналов производных свободного формальдегида в спектрах реакционной смеси после второй стадии синтеза.

Таблица 2. Физико-химические показатели синтезированных смол

Наименование показателя	Значение показателя				
	Б	10	20	30	40
Массовая доля сухого остатка, %	40.5	42.1	42.6	43.2	47.6
Условная вязкость, с	14	15	21	46	142
Концентрация ионов водорода (рН)	10.4	10.6	10.7	10.9	10.8
Содержание, %:					
щелочи	7.0	6.7	6.0	5.1	4.5
свободного фенола	0.36	0.14	0.17	0.13	0.10
свободного формальдегида	0.03	0.20	0.24	0.57	0.72

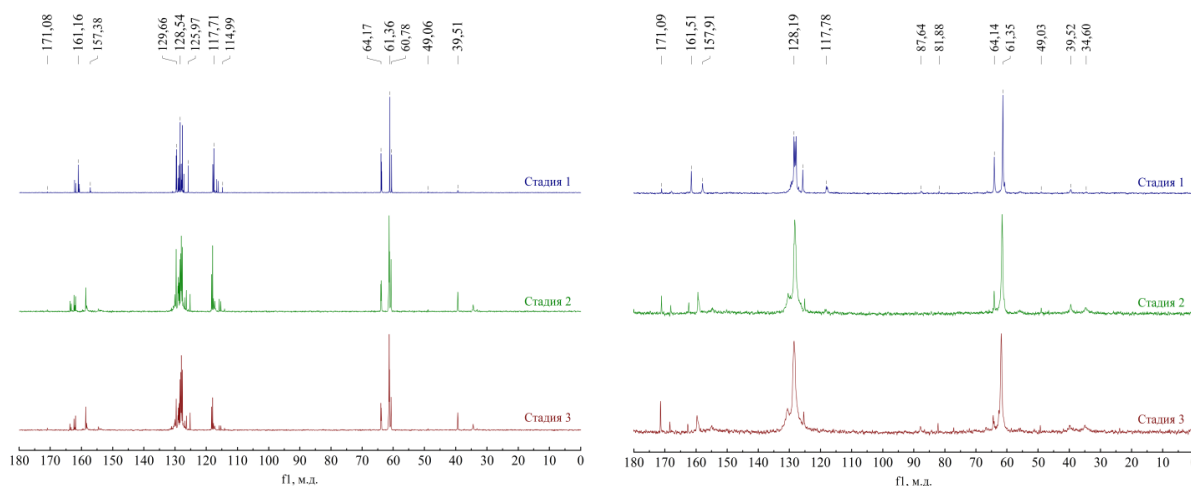


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C базовой фенолоформальдегидной смолы (а) и лигнофенолоформальдегидной смолы с 40% фенола, замещенного на окисленный гидролизный лигнин (б), снятые на разных этапах синтеза (100 МГц, D_2O)

На спектрах всех синтезированных образцов на каждом этапе синтеза наблюдаются сигналы в области 49.0–50.0 и 170.0–172.0 м.д., характерные для метанола и формиат-иона соответственно («прочие» компоненты). Поскольку в качестве источника формальдегида был использован параформ, появление метанола и карбоновых кислот в реакционных смесях можно объяснить протеканием реакции Канниццаро–Тищенко, в ходе которой формальдегид в присутствии оснований превращается в метанол и соль муравьиной кислоты [18]. В ходе синтеза содержание «прочих» компонентов увеличивается для каждого образца, однако количество образующихся метанола и формиата натрия отличается для разных образцов. В ходе выдержки реакционной смеси на второй стадии синтеза для образцов Б, 10, 20, 30 и 40 суммарная доля ядер ^{13}C «прочих» компонентов увеличивается в 1.41, 1.33, 1.60, 1.84, 1.85 раз соответственно. При этом, в ходе выдержки реакционных смесей на третьей стадии синтеза, содержание «прочих» компонентов увеличивается в 1.57, 1.21, 1.21, 1.59 и 1.54 раза. Возможно, в ходе второй стадии синтеза более активное увеличение доли «прочих» компонентов связано не только с образованием метанола и муравьиной кислоты в ходе реакции Канниццаро–Тищенко, но и в ходе присоединения фенолоспиртов к ОГЛ и уменьшения доли ядер ^{13}C , относящихся к ароматическому и метиленовому углеродам. На третьей стадии синтеза взаимодействия фенолоспиртов с ОГЛ не происходит и содержание «прочих» компонентов в образцах ЛФФС растет в той же степени, что и в базовой ФФС. Таким образом, в условиях синтеза ЛФФС возможны превращения с участием ОГЛ, однако для них требуются более жесткие условия, чем для взаимодействия формальдегида с фенолом. Кроме того, для взаимодействия ОГЛ с формальдегидом требуется практически полное израсходование реакционных центров фенола.

О частичной нейтрализации щелочи ОГЛ свидетельствует изменение сигналов ^{13}C в области 152–164 м.д., характерной для ядер четвертичного атома углерода, связанного с гидроксильной группой (C1). Не смотря на увеличение количества NaOH по отношению к фенолу в связи с замещением фенола на ОГЛ (табл. 1), в смолах образцов ЛФФС увеличивается доля атомов C1, связанных с неионизированным гидроксидом.

Снижение содержания щелочи в реакционной смеси способствует поликонденсации фенолоспиртов [15]; возможно частичная нейтрализация щелочи ОГЛ также приводит к образованию ФФ-олигомеров большей молекулярной массы, о чем свидетельствует увеличение количества метиленовых связей *орто-пара'* по отношению к связям *пара-пара'* при увеличении количества фенола, замещенного на ОГЛ. Поскольку в щелочной среде *пара*-положение ароматического кольца обладает большей реакционной способностью чем *орто*-положение, при взаимодействии фенола с формальдегидом в первую очередь образуется 4-монометилолфенол, который вступает в поликонденсацию с фенолом с формированием метиленовой связи *пара-пара'*. Дальнейшая поликонденсация идет с формированием метиленовых связей *орто-пара'*, по количеству которых можно косвенно судить о молекулярной массе олигомеров.

Таблица 3. Характеристики спектров ЯМР ^{13}C синтезированных образцов

Структура	Химический сдвиг, м.д.	Обозначение образца											
		Б			10			20			30		
		ст. 1	ст. 2	ст. 3	ст. 1	ст. 2	ст. 3	ст. 1	ст. 2	ст. 3	ст. 1	ст. 2	ст. 3
Метиленовый углерод	–	28.94 100	29.63 100	32.79 100	32.67 100	33.03 100	36.46 100	34.36 100	34.21 100	35.51 100	38.44 100	34.71 100	38.10 100
Метиленовые связи	–	2.57	13.31	12.97	3.45	11.71	12.84	4.18	14.84	14.28	5.06	13.4	4.61
<i>орто</i> - CH_2 - <i>пара</i> '	33.0–35.9	–	4.85	4.71	0.56	4.02	4.77	0.48	6.04	6.03	0.98	6.74	0.83
<i>пара</i> - CH_2 - <i>пара</i> '	39.0–41.0	2.57	8.46	8.26	2.89	7.69	8.07	3.7	8.79	8.24	4.08	6.65	3.79
<i>пара-пара</i> ' : <i>орто-пара</i> '	–	–	$I : 0.57$	$I : 0.57$	$I : 0.19$	$I : 0.52$	$I : 0.59$	$I : 0.13$	$I : 0.69$	$I : 0.73$	$I : 0.21$	$I : 1.01$	$I : 0.22$
Метильные группы	–	97.43	86.69	87.03	96.55	88.29	87.16	95.82	85.16	85.72	93.13	86.6	85.83
<i>орто</i> - CH_2OH	61.4–61.5	17.48	17.83	13.07	14.75	13.07	8.22	10.87	10.99	6.63	5.81	–	7.36
<i>диорто</i> - CH_2OH	61.6–62.3	46.74	50.02	57.19	51.09	57.13	64.37	56.9	62.09	67.86	64.04	77.33	61.87
<i>пара</i> - CH_2OH	63.0–66.0	33.21	18.83	16.77	30.71	18.09	14.57	28.06	12.09	11.23	23.28	9.27	23.95
Св. формальдегид	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.81	–	2.2
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$	81.0–83.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.68	–	0.62
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	85.0–87.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.13	–	1.11
Ароматическое кольцо	–	70.91 100	70.16 100	66.87 100	67.15 100	66.73 100	63.25 100	65.29 100	65.23 100	63.81 100	61.05 100	64.35 100	61.20 100
Св. <i>орто</i> -положение	115.0–119.0	22.03	16.85	11.26	17.33	9.5	3.43	12.32	6.34	1.66	4.52	0.82	4.37
$\text{C}2-\text{C}6$	127.6–133.9	66.65	72.73	77.73	72.88	79.95	85.93	76	83.29	87.33	84.84	90.03	84.88
$\text{C}1$	–	11.23	10.42	11.01	9.79	10.56	10.64	11.69	10.37	11	10.65	9.14	10.75
$\text{C}1-\text{O}-$	152.0–158.0	1.42	0.56	0.69	2.17	0.78	0.71	2.89	1.44	1.93	4.23	1.59	4.46
$\text{C}1-\text{OH}$	158.0–164.0	9.9	9.86	10.32	7.62	9.78	9.93	8.8	8.93	9.08	6.42	7.55	6.3
$\text{C}1-\text{O}- : \text{C}1-\text{OH}$	–	$I : 0.14$	$I : 0.06$	$I : 0.07$	$I : 0.28$	$I : 0.08$	$I : 0.07$	$I : 0.33$	$I : 0.16$	$I : 0.21$	$I : 0.66$	$I : 0.21$	$I : 0.71$
Прочее	–	0.15 100	0.21 100	0.33 100	0.18 100	0.24 100	0.29 100	0.35 100	0.56 100	0.68 100	0.51 100	0.94 100	0.71 100
Метанол	49.0–50.0	55.33	53.33	32.14	36.36	29.17	25.00	29.41	33.33	15.63	28.57	10.91	29.63
Формиат-ион	170.0–172.0	46.67	46.67	67.86	63.64	70.83	75.00	70.59	66.67	84.38	71.43	89.09	70.37
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

В числителе дробей указана доля ядер ^{13}C , рассчитанная относительно общего углерода

Согласно данным спектроскопии ЯМР, ФФ-олигомеры готовых смол Б, 10 и 20 состоят, главным образом, из производных дифенилметана, в то время как в смолах 30 и 40 преобладают олигомеры, состоящие из трех остатков фенола, соединенных одной метиленовой связью *para-para'* и одной метиленовой связью *орто-para'*. Таким образом, рост вязкости готовых смол при увеличении степени замещения фенола на ОГЛ (табл. 2), может быть связан не только с введением в реакционную смесь олигомеров лигнина, но и с увеличением молекулярной массы образующихся в ходе синтеза ФФ-олигомеров.

ИК-спектры отвержденных образцов (рис. 2) отличаются сигналами в областях 1475, 1260, 1150, 1120 и 1020 см^{-1} . С увеличением степени замещения фенола на ОГЛ, в спектрах отвержденных образцов становятся менее отчетливыми сигналы в области 1260 см^{-1} , характерные для валентных колебаний связи С-О фенольной гидроксильной группы. Возможно, снижение количества гидроксильных групп в отвержденных смолах связано с уменьшением количества фенола в реакционных смесях синтезированных образцов и низким содержанием фенольных гидроксидов в ОГЛ по сравнению с чистым фенолом.

По сравнению со спектрами отвержденных образцов Б и 10, спектры отвержденных образцов 20, 30 и 40 характеризуются менее отчетливой полосой поглощения в области 1475 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связей С-Н в ароматическом кольце. Снижение интенсивности полосы в области 1475 см^{-1} в спектрах отвержденных образцов 20, 30 и 40 может быть связано как с общим уменьшением количества ароматических колец при замещении фенола на ОГЛ, так и с большим содержанием поперечных связей в отвержденных образцах ЛФФС по сравнению с отвержденным образцом ФФС (образец Б). Также на спектрах отвержденных образцов 20, 30 и 40 появляются сигналы в области 1450 и 1420 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний связи С-Н метиленовых связей [19] и метоксильных групп [20] соответственно. Возможно, появление новых полос поглощения в спектрах образцов 20, 30 и 40 связано с проявлением сигналов метиленовых связей лигнофенолоформальдегидного полимера (ЛФФ-полимера) и метоксильных групп ОГЛ.

На спектрах образцов 10, 20 и 30 по сравнению со спектрами образцов Б и 10 практически полностью сглаживаются полосы поглощения в областях 1150 и 1020 см^{-1} , характерные соответственно для валентных и деформационных колебаний связи С-О метилольных групп [19, 21]. Снижение содержания метилольных групп в ЛФФ-полимерах, в совокупности с ростом содержания метиленовых связей по сравнению с фенолоформальдегидным полимером (ФФ-полимером) образца Б свидетельствует о более глубоком отверждении смол 10, 20 и 30 по сравнению с базовой смолой.

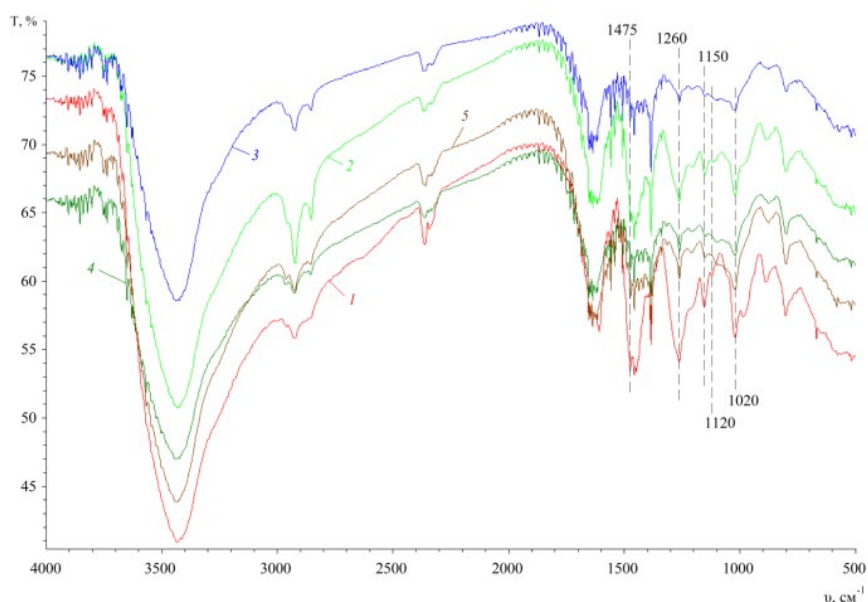


Рис. 2. ИК-спектры отвержденных образцов: 1 – базовая ФФС; 2 – смола с 10% фенола, замещенного на ОГЛ; 3 – смола с 20% фенола, замещенного на ОГЛ; 4 – смола с 30% фенола, замещенного на ОГЛ; 5 – смола с 40% фенола, замещенного на ОГЛ

Поперечные связи в ЛФФ-полимерах образцов 10, 20 и 30 образованы, главным образом, метиленовыми связями. Об образовании в ходе отверждения диметиленэфирных связей свидетельствует наличие на ИК-спектрах слабой полосы в области 1120 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи С-О простых эфиров [22]. На спектре отвержденного образца Б полоса в области 1120 см^{-1} проявляется значительно отчетливее.

На твердотельных спектрах ЯМР ^{13}C отвержденных образцов (рис. 3), с увеличением степени замещения фенола на ОГЛ, проявляются сигналы, характерные для лигнина. В области 179.90 и 173.30 проявляются сигналы, характерные для карбонильного углерода ОГЛ [14]. В области 55.55 м.д. появляется сигнал, характерный для углерода метоксильной группы [23].

С увеличением степени замещения фенола на ОГЛ, смещается вершина пика в области 151–165 м.д., т.е. меняется соотношение ионизированных и неионизированных фенольных гидроксильных групп. Если в отвержденном образце Б преобладают ионизированные гидроксилы (пик 163.55 м.д.), то в отвержденных образцах 20, 30 и 40 преобладают неионизированные гидроксилы (пик 151.61 м.д.).

В отличие от спектров отвержденного образца Б, на спектрах отвержденных смол 20, 30 и 40 не наблюдаются сигналы свободного *орто*-положения ароматического кольца и диметиленэфирных связей. Поскольку в готовых смолах 30 и 40 практически отсутствовали свободные реакционные центры ароматических колец фенола (табл. 3), в ходе отверждения метиленовые связи могут образовываться за счет взаимодействия метилольных групп ФФ-олигомеров с реакционными центрами ароматических колец ОГЛ. Также возможно взаимодействие метилольных групп ФФ-олигомеров между собой с образованием диметиленэфирных связей и их последующим превращением в метиленовые, однако, в таком случае, содержание остаточных диметиленэфирных связей в отвержденных образцах ЛФФС было бы существенным.

Сетчатая структура изучаемых ФФ- и ЛФФ-полимеров образована, главным образом, метиленовыми связями. На спектре отвержденной смолы Б пик метиленового углерода имеет две вершины: преобладающую, в области связей *пара-пара'* (40.7 м.д.) и менее выраженную, в области связей *орто-пара'* (34.0 м.д.). При увеличении степени замещения фенола на ОГЛ, на спектрах отвержденных образцов вершина в области 40.7 м.д. практически сглаживается и преобладающей становится вершина в области 34.0 м.д. Возможно, появление сигналов в области 34.0–37.0 м.д. связано с проявлением метиленовых групп пропановой цепи ОГЛ. Также вероятно более активное образование связей *орто-пара'* при отверждении смол 10, 20, 30 и 40 по сравнению с базовой смолой, что согласуется с предположением о большей реакционной способности синтезированных ЛФФС по сравнению с базовой ФФС.

С использованием синтезированных образцов изготавливали ДСтП, физико-механические показатели которых приведены в таблице 4. Плиты, изготовленные с использованием синтезированных смол, сравнивали с плитами, изготовленными с использованием промышленной ФФС марки СФЖ-3014. ДСтП на основе ЛФФС, по всем показателям превосходят плиты на основе базовой ФФС, что подтверждает предположение о низкой реакционной способности смолы Б по сравнению с остальными образцами.

Низкая вязкость смолы Б (табл. 2), не характерная для клеящих ФФС, и преобладание в ее составе олигомеров невысокой молекулярной массы (*пара-CH₂-пара'* : *орто-CH₂-пара'* = 1 : 0.57, табл. 3) не позволяют за цикл прессования образовать прочное и водостойкое клеевое соединение. Прочность и водостойкость плит на основе ЛФФС растет до 30% фенола, замещенного на ОГЛ. Возможно ОГЛ увеличивает реакционную способность смол за счет частичной нейтрализации щелочи и ускорения поликонденсации ФФ- и ЛФФ-олигомеров. Смолы 30 и 40 содержат ФФ-олигомеры с самой высокой молекулярной массой среди всех испытанных образцов (*пара-CH₂-пара'* : *орто-CH₂-пара'* = 1 : 1.31, табл. 3) и содержат больше всего лигнина сравнительно высокой молекулярной массы. Разбухание и водопоглощение плит на основе смолы 30 меньше даже чем у плит на основе смолы СФЖ-3014, используемой в промышленности для изготовления материалов повышенной водостойкости.

Плиты на основе смолы 40 уступают плитам на основе смолы 30 по прочности и водостойкости, но по-прежнему превосходят плиты на основе смолы Б и обладают сопоставимой водостойкостью по сравнению с плитами на основе смолы СФЖ-3014. Возможно, среднемассовая молекулярная масса компонентов смолы 40 слишком высока за счет повышенного содержания олигомеров ОГЛ и продуктов их взаимодействия с формальдегидом и фенолоспиртами. Применительно к ФФС негативное влияние слишком высокой молекулярной массы олигомеров на прочность и водостойкость клеевого соединения, как правило, объясняют снижением их адгезионных свойств и отсутствием в составе смолы свободного фенола, выполняющего пластифицирующую функцию [24, 25].

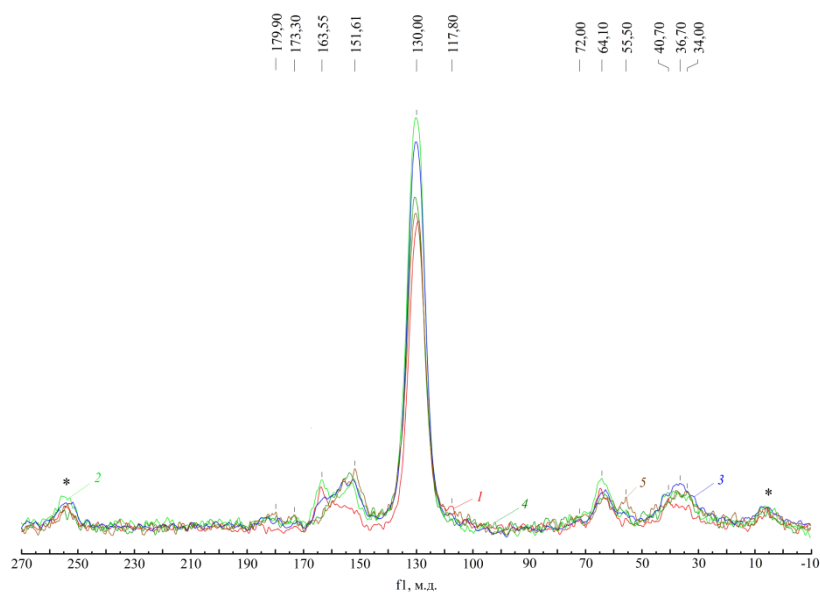


Рис. 3. Спектры твердотельного ЯМР ^{13}C отверженных образцов: 1 – базовая ФФС; 2 – смола с 10% фенола, замещенного на ОГЛ; 3 – смола с 20% фенола, замещенного на ОГЛ; 4 – смола с 30% фенола, замещенного на ОГЛ; 5 – смола с 40% фенола, замещенного на ОГЛ. (Символами * обозначены пики сателлитов вращения от изотропной линии около 130 м.д.)

Таблица 4. Физико-механические показатели древесностружечных плит

Наименование показателя	Значение показателя					
	Б	10	20	30	40	СФЖ-3014
Плотность, кг/м ³	689	692	668	680	684	682
Прочность при изгибе, МПа	15.8	19.7	21.7	25.6	26.1	26.6
Прочность при растяжении, МПа	0.09	0.13	0.18	0.39	0.27	0.45
Разбухание по толщине, %						
в холодной воде за 24 ч	44	33	30	28	31	36
в кипящей воде за 1 ч	72	61	48	43	53	53
Водопоглощение, %						
в холодной воде за 24 ч	95	93	94	86	91	98
в кипящей воде за 1 ч	113	109	98	86	102	103
Содержание формальдегида, мг/100 г	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.5
Показатели, приведенные к плотности 680 кг/м ³						
Прочность при изгибе, МПа	15.7	19.3	23.2	26.6	26.0	26.4
Прочность при растяжении, МПа	0.09	0.13	0.18	0.39	0.28	0.46
Разбухание по толщине, %						
в холодной воде за 24 ч	43	33	31	28	31	39
в кипящей воде за 1 ч	71	61	48	41	52	53

Содержание формальдегида в ДСтП, изготовленных на основе разных синтезированных образцов, практически не отличается, не смотря на повышенное содержание свободного формальдегида в образцах ЛФФС (табл. 2). Таким образом, подтверждается тезис об основном вкладе в токсичность древесных плит не свободного формальдегида смолы, а поликонденсационного формальдегида, образующегося при отверждении. Все испытанные плиты содержат не более 1 мг формальдегида на 100 г. абс. сух. плиты, что говорит об их соответствии классу эмиссии E0.5 по камерному методу [26].

Высокая водостойкость ЛФФС и низкое содержание формальдегида в ДСтП, изготовленных с их использованием, подтверждает предположение о формировании при отверждении образцов 20, 30 и 40 густой сетчатой структуры. Таким образом, преобладание метиленового углерода, обнаруженного методом твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C в области 34.0–37.0 м.д. у отверженных образцов 20, 30 и 40 (рис. 3) вероятнее всего относится к метиленовым связям, образующимся при взаимодействии ОГЛ и его производных с ФФ-олигомерами. Наиболее вероятно, что метиленовые связи образуются именно при

взаимодействии метилольных групп ФФ-олигомеров со свободными реакционными центрами ароматических колец ОГЛ, а не при взаимодействии метилольных групп друг с другом с образованием диметилэфирных связей и их последующим превращением в метиленовые связи. Поскольку побочным продуктом образования метиленовых связей из диметилэфирных является формальдегид, превращения диметилэфирных связей привели бы к росту содержания формальдегида в ДСтП.

Выводы

В ходе синтеза лигнофенолоформальдегидных смол (ЛФФС) окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ) частично нейтрализует щелочной катализатор (гидроксид натрия), что приводит к снижению содержания щелочи в реакционной смеси и ускорению поликонденсации фенолоспиртов. Фенолоформальдегидные олигомеры (ФФ-олигомеры), образующиеся при замещении 30 и 40% фенола на ОГЛ отличаются сравнительно высокой молекулярной массой по сравнению олигомерами, образующимися при замещении 10 и 20% фенола на ОГЛ и олигомерами базовой фенолоформальдегидной смолы.

Взаимодействие ОГЛ с формальдегидом в условиях синтеза ЛФФС возможно только при жестких режимах синтеза (температура реакционной смеси 96–98 °С) и при практически полном израсходовании реакционных центров фенола. Сополиконденсация олигомеров ОГЛ и фенолоспиртов возможна также в ходе выдержки реакционной смеси при повышенной температуре.

По сравнению с базовой ФФС, синтезированные ЛФФС отличаются большей реакционной способностью. Лигнофенолоформальдегидные полимеры, полученные при отверждении ЛФФС с 30 и 40% фенола, замещенного на ОГЛ, по сравнению с фенолоформальдегидными полимерами, полученными при отверждении базовой ФФС, отличаются сравнительно густой сетчатой структурой, образованной, главным образом, метиленовыми связями. Древесностружечные плиты, изготовленные с использованием ЛФФС с 30 и 40% фенола, замещенного на ОГЛ, по всем показателям превосходят плиты на основе базовой ФФС и не уступают плитам на основе промышленной ФФС марки СФЖ-3014.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова и Санкт-Петербургского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажите, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Melro E., Antunes F., Valente A., Duarte H., Romano A., Medronho B. On the Development of Phenol-Formaldehyde Resins Using a New Type of Lignin Extracted from Pine Wood with a Levulinic-Acid Based Solvent // *Molecules*. 2022. Vol. 27 (9). 2825. <https://doi.org/10.3390/molecules27092825>.
2. Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F., Astarloa G., Echeverría J.M. Use of a methylolated softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resol resins manufacture // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 92(7). Pp. 643–650. <https://doi.org/10.1002/app.20887>.
3. Ghorbani M., Konnerth J., van Herwijnen H.W.G., Zinovyev G., Budjav E., Requejo Silva A., Liebner F. Commercial lignosulfonates from different sulfite processes as partial phenol replacement in PF resole resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. Vol. 135(8). 45893. <https://doi.org/10.1002/app.45893>.
4. Thébault M., Li Ya, Beuc C., Frybort S., Zikulnig-Rusch E., Kutuzova L., Kandelbauer A. Impregnated Paper-Based Decorative Laminates Prepared from Lignin-Substituted Phenolic Resins // *Journal of renewable materials*. 2020. Vol. 8(10). Pp. 1181–1198. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09755>.
5. Yang S., Zhang Y., Yuan T.-Q., Sun, R.-C. Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132(36). 42493. <https://doi.org/10.1002/app.42493>.
6. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Properties of plywood panels bonded with ionic liquid-modified lignin–phenol–formaldehyde resin // *The Journal of Adhesion*. 2017. Vol. 94(2). Pp. 143–154. <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1263945>.

7. Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф., Гизетдинова Н.А. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнинами. Братск, 2012. 312 с.
8. Евстигнеев Э.И. Окисление гидролизного лигнина пероксидом водорода в кислой среде // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, №2. С. 278–285.
9. 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, №8. С. 1175–1183.
10. Васильев В.В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах // Бюллетень Ассоциации ЛЕСТЕХ. 2024. №3(17). С. 32–35.
11. Ghorbani M., Liebner F., Herwijnen H.W., Pfungen L., Krahofner M., Budjav E., Konnerth J. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties // Bioresources. 2016. Vol. 11, no. 3. Pp. 6727–6741. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.3.6727-6741>.
12. Yang S., Wu J.-Q., Zhang Y., Yuan T.-Q., Sun R.-C. Preparation of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Adhesive Based on Active Sites of Technical Lignin // Journal of Biobased Materials and Bioenergy. 2015. Vol. 9(2). Pp. 266–272. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2015.1514>.
13. Thébault M., Kutuzova L., Jury S., Eicher I., Zikulnig-Rusch E., Kandelbauer A. Effect of phenolation, lignin-type and degree of substitution on the properties of lignin-modified phenol-formaldehyde impregnation resins: molecular weight distribution, wetting behavior, rheological properties and thermal curing profiles // Journal of Renewable Materials. 2020. Vol. 8(6). Pp. 603–630. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09616>.
14. Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Y., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mammeri O.A., Vasilyev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin // Journal of Wood Chemistry and Technology. 2023. Vol. 43(2). Pp. 103–115. <https://doi.org/10.1080/02773813.2023.2187064>.
15. Гоготов А.Ф., Вароломеев А.А., Синегибская А.Д., Каницкая Л.В., Рохин А.В. К вопросу о синтезе и строении резольных фенолформальдегидных смол // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, №6. С. 1043–1045.
16. Paju J., Pehk T., Christjanson P. Structure of phenol-formaldehyde polycondensates // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. 2009. Vol. 58(1). Pp. 45–52. <https://doi.org/10.3176/proc.2009.1.08>.
17. Luukko P., Alvila L., Holopainen T., Rainio J., Pakkanen T. Effect of alkalinity on the structure of phenol-formaldehyde resol resins // Journal of Applied Polymer Science. 2001. Vol. 82(1). Pp. 258–262. <https://doi.org/10.1002/app.1846>.
18. Огородников С.К. Формальдегид. Л., 1984. 280 с.
19. Poljanšek I., Krajnc M. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy // Acta Chimica Slovenica. 2005. Vol. 52(3). Pp. 238–244.
20. Резников В.М., Сорокина Н.Ф. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры лигнина сфагнового мха // Общая и прикладная химия: республиканский межведомственный сборник. Минск, 1972. Т. 4. С. 107–115.
21. Игонин Л.А., Мирахмедов М.М., Турчанинова К.И., Шабадаш А.Н. Исследование инфракрасных спектров поглощения в процессе отверждения резольной фенольно-формальдегидной смолы // Доклады Академии наук СССР. 1961. Т. 141, №6. С. 1366–1368.
22. Преч Э., Больманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М., 2006. 438 с.
23. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 408 с.
24. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М., 1983. 256 с.
25. Петрова А.П. Термостойкие клеи. М., 1977. 200 с.
26. Бардонов В.А. Преимущества и недостатки методов определения миграции формальдегида из древесных плит и фанеры // Древесные плиты и фанера: теория и практика: Всероссийская научно-практическая конференция. СПб, 2021. С. 43–47.

Поступила в редакцию 10 декабря 2024 г.

После переработки 12 января 2025 г.

Принята к публикации 23 февраля 2025 г.

Ivanov D.V.^{1*}, Glazunova M.G.¹, Yevstigneyev E.I.¹, Mazur A.S.² FORMING AND PROPERTIES OF LIGNIN-PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS PREPARED WITH OXIDIZED HYDROLYSIS LIGNIN

¹ Saint Petersburg State Forest Engineering University named after S.M. Kirov, Institutsky Lane, 5, Saint Petersburg, 194021, Russia, ivanov.D.V.SPB@yandex.ru

² Saint Petersburg State University, Universitetskaya Embankment, 7-9, Saint Petersburg, 199034, Russia

The formation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins synthesized by substitution 10–40% of phenol with oxidized hydrolysis lignin relative to the recipe of the base phenol-formaldehyde resin were researched. Using the ¹³C NMR spectroscopy, it was found that the interaction of oxidized hydrolysis lignin with formaldehyde and methylolphenols occurs predominantly when the reaction mixture is maintained at 96–98 °C, and methylolation of the lignin preparation is possible only when the reaction centers of phenol are consumed. During the synthesis, the oxidized hydrolysis lignin partially neutralizes the alkali catalyst with the formation of a sodium salt. A decrease in the alkali content in the reaction mixture leads to an intensification of the polycondensation of methylolphenols and an increase in the molecular weight of phenol-formaldehyde oligomers. With an increase in the degree of substitution of phenol with oxidized hydrolysis lignin, the reactivity of lignin-phenol-formaldehyde resins increased. Using IR spectroscopy and solid-state NMR spectroscopy ¹³C, it was found that the cured resins synthesized by substituting 30 and 40% of phenol with oxidized hydrolysis lignin, compared with the cured base phenol-formaldehyde resin, are distinguished by a relatively dense cross-linked structure formed mainly by methylene bridges. Particleboards manufactured using resins synthesized by substituting 30 and 40% of phenol with oxidized hydrolysis lignin are distinguished by high physical and mechanical properties compared to boards based on the base phenol-formaldehyde resin and are not inferior to the properties of boards based on industrial phenol-formaldehyde resin brand SFZh-3014.

Keywords: oxidized hydrolysis lignin, lignin-phenol-formaldehyde resin, phenol-formaldehyde resin, polycondensation, particleboard, ¹³C NMR spectroscopy.

For citing: Ivanov D.V., Glazunova M.G., Yevstigneyev E.I., Mazur A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 3, pp. 329–341. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250316542>.

References

- Melro E., Antunes F., Valente A., Duarte H., Romano A., Medronho B. *Molecules*, 2022, vol. 27 (9), 2825. <https://doi.org/10.3390/molecules27092825>.
- Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F., Astarloa G., Echeverría J.M. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 92(7), pp. 643–650. <https://doi.org/10.1002/app.20887>.
- Ghorbani M., Konnerth J., van Herwijnen H.W.G., Zinovyev G., Budjav E., Requejo Silva A., Liebner F. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 135(8), 45893. <https://doi.org/10.1002/app.45893>.
- Thébault M., Li Ya, Beuc C., Frybort S., Zikulnig-Rusch E., Kutuzova L., Kandelbauer A. *Journal of renewable materials*, 2020, vol. 8(10), pp. 1181–1198. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09755>.
- Yang S., Zhang Y., Yuan T.-Q., Sun, R.-C. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132(36), 42493. <https://doi.org/10.1002/app.42493>.
- Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. *The Journal of Adhesion*, 2017, vol. 94(2), pp. 143–154. <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1263945>.
- Varfolomeyev A.A., Sinigibskaya A.D., Gogotov A.F. Gizetdinova N.A. *Fenolformal'degidnyye smoly, modifitsirovannyye ligninami*. [Phenol-formaldehyde resins modified with lignins]. Bratsk, 2012, 312 p. (in Russ.).
- Yevstigneyev E.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 278–285. (in Russ.).
- Yevstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessonova Ye.A., Vasil'yev A.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2015, vol. 88, no. 8, pp. 1175–1183. (in Russ.).
- Vasil'yev V.V. *Byulleten' Assotsiatsii LESTEKh*, 2024, no. 3(17), pp. 32–35. (in Russ.).
- Ghorbani M., Liebner F., Herwijnen H.W., Pfungen L., Krahofner M., Budjav E., Konnerth J. *Bioresources*, 2016, vol. 11, no. 3, pp. 6727–6741. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.3.6727-6741>.
- Yang S., Wu J.-Q., Zhang Y., Yuan T.-Q., Sun R.-C. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2015, vol. 9(2), pp. 266–272. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2015.1514>.
- Thébault M., Kutuzova L., Jury S., Eicher I., Zikulnig-Rusch E., Kandelbauer A. *Journal of Renewable Materials*, 2020, vol. 8(6), pp. 603–630. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09616>.
- Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Y., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mammeri O.A., Vasilyev A.V. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2023, vol. 43(2), pp. 103–115. <https://doi.org/10.1080/02773813.2023.2187064>.
- Gogotov A.F., Varolomeyev A.A., Sinigibskaya A.D., Kanitskaya L.V., Rokhin A.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2009, vol. 82, no. 6, pp. 1043–1045. (in Russ.).
- Paju J., Pehk T., Christjanson P. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2009, vol. 58(1), pp. 45–52. <https://doi.org/10.3176/proc.2009.1.08>.
- Luukko P., Alvila L., Holopainen T., Rainio J., Pakkanen T. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 82(1), pp. 258–262. <https://doi.org/10.1002/app.1846>.
- Ogorodnikov S.K. *Formal'degid*. [Formaldehyde]. Leningrad, 1984, 280 p. (in Russ.).
- Poljanšek I., Krajnc M. *Acta Chimica Slovenica*, 2005, vol. 52(3), pp. 238–244.
- Reznikov V.M., Sorokina N.F. *Obshchaya i prikladnaya khimiya: respublikanskiy mezhvedomstvennyy sbornik*. [General and applied chemistry: republican interdepartmental collection]. Minsk, 1972, vol. 4, pp. 107–115. (in Russ.).

* Corresponding author.

21. Igonin L.A., Mirakhmedov M.M., Turchaninova K.I., Shabadash A.N. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1961, vol. 141, no. 6, pp. 1366–1368. (in Russ.).
22. Prech E., Bol'mann F., Affol'ter K. *Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh*. [Determination of the structure of organic compounds. Spectral data tables]. Moscow, 2006, 438 p. (in Russ.).
23. Kalabin G.A., Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. *Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov yego pererabotki*. [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and their processed products]. Moscow, 2000, 408 p. (in Russ.).
24. Kardashov D.A., Petrova A.P. *Polimernyye klei. Sozdaniye i primeneniye*. [Polymer adhesives. Creation and application]. Moscow, 1983, 256 p. (in Russ.).
25. Petrova A.P. *Termostoykiye klei*. [Heat-resistant adhesives]. Moscow, 1977, 200 p. (in Russ.).
26. Bardonov V.A. *Drevesnyye plity i fanera: teoriya i praktika: Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya*. [Wood panels and plywood: theory and practice: All-Russian scientific and practical conference]. St. Petersburg, 2021, pp. 43–47. (in Russ.).

Received December 10, 2024

Revised January 12, 2025

Accepted February 23, 2025

Сведения об авторах

Иванов Даниил Валерьевич – кандидат технических наук, доцент, ivanov.D.V.SPB@yandex.ru

Глазунова Маргарита Геннадиевна – аспирант, rita.mg.1212@yandex.ru

Евстигнеев Эдуард Иванович – профессор, доктор химических наук, edward_evst@mail.ru

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

Information about authors

Ivanov Daniil Valerievich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, ivanov.D.V.SPB@yandex.ru

Glazunova Margarita Gennadievna – Postgraduate Student, rita.mg.1212@yandex.ru

Evstigneev Eduard Ivanovich – Professor, Doctor of Chemical Sciences, edward_evst@mail.ru

Mazur Anton Stanislavovich – Engineer, Resource Center for Magnetic Resonance Research Methods, a.mazur@spbu.ru