



## Образование лигнофенолоформальдегидных смол при среднем содержании щёлочи в реакционной смеси

Маргарита Г. Глазунова, [rita.mg.1212@yandex.ru](mailto:rita.mg.1212@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0778-6205>

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»,  
Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация

Изучены состав и физико-химические свойства лигнофенолоформальдегидной смолы, синтезированной при содержании 15,9 % технических лигносульфонатов натрия относительно массы смолы по абсолютно сухим веществам. Цель работы – установить состав реакционной смеси на разных этапах синтеза лигнофенолоформальдегидной смолы. Были проведены физико-химические испытания для определения соответствия синтезированной смолы требованиям ГОСТ 20907–2016 «Смолы фенолоформальдегидные жидкие». Полученная лигнофенолоформальдегидная смола обладает крайне низким значением условной вязкости (15 с), повышенным содержанием свободного фенола (0,16 %) и свободного формальдегида (0,43 %). Методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С проведены исследование состава смолы на трёх этапах ее синтеза. Первая стадия синтеза характеризуется низкой реакционной способностью системы «фенол–формальдегид», обусловленной пониженным содержанием щелочного катализатора в реакционной смеси; наблюдаются сигналы свободного формальдегида и эфирных фрагментов. На второй стадии синтеза происходит углубление процесса поликонденсации с образованием олигомеров с высокой молекулярной массой, состоящих из трёх остатков фенола, соединённых одной метиленовой связью *пара-пара*’ и одной метиленовой связью *орто-пара*’. В реакционной смеси после второй стадии синтеза практически в 9 раз снижается количество свободных реакционных центров в *орто*-положении и на 9 % уменьшается доля метиленового углерода. На углеродных спектрах реакционной смеси после третьей стадии синтеза полностью отсутствуют сигналы свободных реакционных центров, в результате чего появляются сигналы свободного формальдегида. Полученные результаты исследования позволяют установить взаимодействие лигнина с фенолом во время выдержки реакционной смеси при температуре 96...98 °С, а также оценить влияние замещения доли фенола лигнином на химический состав смеси на разных этапах синтеза. Изготовленные с использованием синтезированной смолы древесностружечные плиты обладают хорошими физико-механическими показателями.

**Ключевые слова:** лигнофенолоформальдегидная смола, лигносульфонат натрия, физико-химический анализ смолы, спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>С.

**Финансирование:** данное исследование не получало внешнего финансирования.

**Благодарности:** автор выражает благодарность научному руководителю доценту кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов, кандидату технических наук Иванову Д.В. за консультации при подготовке материала, а также рецензентам за вклад в экспертную оценку статьи.

**Конфликт интересов:** автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

**Для цитирования:** Глазунова, М. Г. Образование лигнофенолоформальдегидных олигомеров при среднем содержании щёлочи в реакционной смеси / М. Г. Глазунова // Лесотехнический журнал. – 2025. – Т. 15. – № 1 (57). – С. 72-90. – Библиогр.: с. 86-90. (31 назв.). – DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2025.1/5>.

**Поступила** 05.01.2025. **Пересмотрена** 18.02.2025. **Принята** 07.02.2025. **Опубликована онлайн** 24.03.2025.

## Formation of lignin-phenol-formaldehyde resins with an average alkali content in the reaction mixture

Margarita G. Glazunova, rita.mg.1212@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0778-6205>

*Saint-Petersburg State University of Forestry and Engineering named after S.M. Kirov, 5 Institutskiy Pereulok, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation*

### Abstract

In this study the composition and properties of lignin-phenol-formaldehyde resin have been studied. The lignin-phenol-formaldehyde resin was synthesized with a content of 15.9 % of technical sodium lignosulfonates relative to the resin weight by absolute dry. The aim of this research is to evaluate the composition of the reaction mixture of the synthesis of lignin-phenol-formaldehyde resin at different stages. Physico-chemical analysis was conducted to determine the compliance of the synthesized resin with the requirements of GOST 20907-2016 «Liquid phenol-formaldehyde resins. Specifications». The obtained lignin-phenol-formaldehyde resin has an extremely low relative viscosity (15 c) a high concentration of free phenol (0.16 %), and free formaldehyde (0.43 %). The composition of the resin was investigated using  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy at three synthesis stages. At the first stage of synthesis was observed the low reactivity of the “phenol-formaldehyde” system that explained by the low concentration of an alkaline catalyst in the reaction mixture. Additionally, signals of free formaldehyde and ether fragments were detected in the reaction mixture. During the second stage of synthesis, the process of polycondensation progressed further, resulting in the formation of high molecular weight oligomers. These oligomers comprise three phenol residues connected by one methylene para-para bond and one methylene ortho-para' bridge. Following the second stage of synthesis, the number of free reactive centers in the ortho position decreases by approximately 9 times in the reaction mixture, and the proportion of methylene carbon decreases by 9 %. The spectra of the reaction mixture after the third stage of synthesis exhibit a complete absence of signals from free reaction centers, resulting in signals of free formaldehyde. The obtained results of the study enable the establishment of the interaction between lignin and phenol during the exposure of the reaction mixture at a temperature of 96-98 °C, as well as the evaluation of the effect of substituting the phenol fraction with lignin on the chemical composition of the mixture at different stages of synthesis. Particleboards manufactured using the synthesized resin demonstrate favorable properties.

**Keywords:** *lignin-phenol-formaldehyde resin, sodium lignosulfonate, physico-chemical analysis of resin,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.*

**Funding:** this research receives no external funding.

**Acknowledgments:** the author expresses gratitude to the scientific supervisor, associate professor of the Department of Technology of wood and cellulose composite materials, and candidate of technical sciences D.V. Ivanov for consultations during the preparation of the material, as well as to the reviewers for their contribution to the expert evaluation of the article.

**Conflict of interest:** the author declares that there is no conflict of interest.

**For citation:** Glazunova M. G. (2025) Formation of lignin-phenol-formaldehyde oligomers at an average Alkali content in the reaction mixture. *Forestry Engineering Journal*, Vol. 15, No. 1 (57), pp. 72-90 (in Russian). – DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2025.1/5>.

**Received** 05.01.2025. **Revised** 18.02.2025. **Accepted** 07.02.2025. **Published online** 24.03.2025.

## Введение

Фенолоформальдегидная смола (ФФС) вторая по распространённости формальдегидсодержащая смола, используемая в производстве древесных плит и фанеры [1]. Материалы, изготовленные с применением ФФС, обладают высокой водостойкостью, что является основным достоинством данных смол. Однако, существуют недостатки, к которым можно отнести токсичность исходных компонентов (фенола и формальдегида), а также высокую стоимость фенола, составляющую, по данным исследований [2] более 70 % расходов на стоимость сырья. В связи с этим, всё более актуальной становится задача по замене фенола на более экологичное и недорогое сырьё, которое не окажет негативное воздействие на свойства готовой смолы и материалов на её основе. Одним из наиболее очевидных альтернативных вариантов могут выступать технические препараты лигнина. Вопросам модифицирования ФФС лигнином посвящено достаточно большое количество исследований, обобщённых в результатах работ [3–7]

Основной проблемой использования лигнина при синтезе смол является низкая реакционная способность технических препаратов лигнина, обусловленная наличием метоксильных групп и пропановых цепочек соответственно у 3-го и 1-го атома углерода фенилпропановых единиц (соответствуют *орто*- и *пара*-положениям фенола). Модифицирование лигнина позволяет увеличить количество активных реакционных центров, тем самым повышая его реакционную способность. В своих исследованиях авторы [8–11] рассматривают наиболее часто используемые методы модифицирования: метилирование, фенолирование, деметилирование, восстановление, гидролиз и окисление. По мнению V. Hemmilä et al., (2017) [12] метилирование и фенолирование являются наиболее эффективными способами модифицирования лигнина, позволяющими достичь высокой реакционной способности. Несмотря на то, что с помощью модифицированного лигнина удалось заместить 40 % фенола на препараты лигнина без потери качества смолы и получаемых на её основе древесных материалов, процесс химического модифицирования увеличивает время

синтеза смолы и значительно повышает её стоимость так как требует специального оборудования, большого расхода реактивов и энергии, а также достаточно продолжительного времени обработки. Изложенные недостатки процесса модифицирования препаратов лигнина приводят к выводу о целесообразности исследований лигнофенолоформальдегидных смол, полученных с использованием технических препаратов лигнина без предварительной обработки.

В нашей стране основными источниками лигнина являются гидролизное и целлюлозно-бумажное производства. Технические препараты лигнина в зависимости от способа получения представляют собой сетчатый полимер (гидролизный лигнин) или смесь олигомеров (сульфатный лигнин или лигносульфонаты). Гидролизный лигнин является, практически не используемым в дальнейшей переработке, отходом гидролизной промышленности, его запасы составляют десятки миллионов тонн [13]. В процессе гидролиза происходят необратимые изменения структуры лигнина, которые значительно снижают его реакционную способность. Гидролизный лигнин не пригоден для синтеза лигнофенолоформальдегидной смолы без предварительного модифицирования, так как он практически не растворим ни в каких растворителях. Сульфатная варка является основным методом производства целлюлозы, при котором образуется большое количество побочного продукта – сульфатного лигнина. В своих работах авторы A. Eraghi Kazzaz et al., (2019) [14] и M. Ghorbani et al., (2016) [15] отмечают, что сульфатный лигнин обладает достаточно большой химической стабильностью и высокой реакционной способностью, обусловленной повышенным содержанием фенольных гидроксильных групп. Сульфатный лигнин растворим в водных растворах щелочей и многих органических растворителях. Лигнофенолоформальдегидные смолы, а также материалы на их основе, полученные с использованием сульфатного лигнина, обладают неплохими физико-химическими и физико-механическими характеристиками. При этом более 90 % сульфатного лигнина используется на целлюлозно-бумажных заводах в качестве топлива, что значительно ограничивает его применение в других областях промышленности.

В качестве одного из наиболее очевидных вариантов замены фенола могут выступать лигносульфонаты (ЛСТ). Лигносульфонаты являются ценным побочным продуктом сульфитной варки древесины, а также, согласно работам Кожевникова и др. (2023) [16] и T. Aro et al., (2017) [17] самым доступным и распространённым природным полимером фенольной структуры. Согласно данным исследования, проведённого в 2018 г. Discovery Research Group, и работам S. Gonçalves et al., (2021) [18] и T. Aro et al., (2017) [17] – более 90 % рынка лигнинов составляют ЛСТ. M. Ghorbani et al., (2017) [19] и Тептерева Г. (2019) [20] и в своих работах исследуют возможность применения ЛСТ для синтеза ЛФФС без предварительного модифицирования, что становится возможным благодаря высокой растворимости и сравнительно низкой молекулярной массе ЛСТ. Согласно данным, приведённым в работе M. Ghorbani et al., (2017) [19], среди различных лигносульфонатов (аммония, кальция, натрия и магния), наиболее предпочтительным для синтеза ЛФФС является лигносульфонат натрия, так как он практически не отличается от других ЛСТ по содержанию фенольных гидроксильных групп и имеет минимальную средневесовую массу, что снижает его влияние на вязкость синтезированных смол. В настоящий момент доступно замещение не более 30 % фенола на ЛСТ без снижения физико-механических характеристик продукции, изготавливаемой на основе лигнофенолоформальдегидных смол, что подтверждается результатами работ E. Melro et al., (2022) [21] и M. Thébault et al., (2020) [22]. При высокой степени замещения фенола препаратами лигнина довольно часто происходит отверждение смолы на заключительных этапах синтеза, также значительно снижается жизнеспособность синтезированных смол. Считается, что частичное замещение фенола лигнином снижает реакционную способность смолы из-за сравнительно низкой химической активности лигнина по сравнению с фенолом, что в свою очередь влияет на прочность и водостойкость продукции.

Состав ЛФФС претерпевает значительные преобразования при варьировании режимов синтеза и изменении рецептуры, что позволяет получить продукцию с требуемыми характеристиками. Химическая структура основных компонентов оказывает

значительное влияние на свойства синтезированных смол, в своей работе S. Yang et al., (2015) [5] использует метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ), позволяющий наиболее детально изучить структуру получаемых смол. Анализ смолы методом спектроскопии ЯМР позволяет определить влияние модифицирования на химический состав получаемых олигомеров, виды связей между структурными остатками и наличие побочных продуктов синтеза. Преимуществом метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  является широкий диапазон химических сдвигов (от 0 до 220 м.д.), а также возможность идентифицировать различные структурные фрагменты, такие как метиленовые связи ( $-\text{CH}_2-$ ), диметиленэфирные связи ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), углероды ароматических колец, четвертичные атомы углерода и другие важные фрагменты. Метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяет получить подробную информацию об образовании ФФС, однако его использование в изучении ЛФФС сопряжено с рядом трудностей. Так, для получения качественных спектров требуется длительное время измерения образца и высокая концентрация лигнина в образце (по результатам исследования D. Zakusilo et al., (2023) [23] не менее 200 мг/мл), что значительно ограничивает возможности применения спектроскопии ЯМР при исследовании ЛФФС, однако этот метод является наиболее распространённым в исследовательских работах. Для получения дополнительной информации и уточнения результатов спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в работе M. Thébault et al., (2020) [22] используется также метод ИК-спектроскопии, а в исследовании M. Nishida et al., (2017) [24] также используется метод твёрдотельного ЯМР.

При синтезе лигнофенолоформальдегидной смолы, так же как и при синтезе ФФС, можно выделить два основных этапа. На первом этапе идёт образование фенолоспиртов и незначительного количества фенолоформальдегидных олигомеров, во время как на втором этапе происходит поликонденсация фенолоспиртов, при этом число фенолоформальдегидных олигомеров значительно увеличивается. В соответствии с результатами работ S. Gonçalves et al., (2021) [18], Y. Matsushita et al., (2015) [25] и X. Gong et al., (2022) [26] формальдегид может взаимодействовать с олигомерами лигнина в 4-х различных положениях: присоединение к 3-му или 5-

ому (является основным реакционным центром лигнина) положению фенилпропановых единиц в ароматическом кольце, а также к  $\alpha$ - или  $\beta$ -положению пропановой цепи. Yang, 2015 [8] в своей работе показывает, что в ЛФФС в первую очередь происходит образование фенолоспиртов, которые затем взаимодействуют с молекулами лигнина. По результатам работ S. Yang et al., 2015 [5] и M. Thébault et al., (2020) [22] основным типом связей в ЛФФС являются связи 5-пара'.

Изменение содержания щелочного катализатора в рецептуре смолы позволяет влиять на выход фенолоспиртов на первой стадии синтеза смолы, а, следовательно, изменять химическую активность системы «фенол–формальдегид». Увеличению содержания щелочи в реакционной смеси приводит к увеличению выхода фенолоспиртов на первой стадии синтеза и снижению скорости поликонденсации на второй стадии. Снижение содержания щелочи в реакционной смеси позволяет интенсифицировать процесс поликонденсации на второй стадии синтеза. Наибольший интерес при изучении клеящих фенолоформальдегидных смол представляют смолы со средним содержанием NaOH в реакционной смеси, они позволяют получить древесностружечные плиты и фанеру с более высокими физико-механическими характеристиками [27].

Множество работ, опубликованных за последние годы, указывают на актуальность исследований по разработке лигнофенолоформальдегидных смол. На основании выполненного анализа научных и экспериментальных данных можно сделать вывод о необходимости более подробного изучения влияния степени замещения фенола препаратами лигнина на химическую структуры синтезированной смолы. Проведённые экспериментальные исследования позволят понять механизмы и химические аспекты взаимодействия формальдегида, лигнина и фенола на каждом этапе синтеза, что в свою очередь даст возможность предположить дальнейшие пути изменения рецептуры смолы и режимов синтеза для получения ЛФФС и древесных материалов на их основе с высокими эксплуатационными свойствами.

*Цель работы* – установить состав реакционной смеси на разных этапах синтеза лигнофенолоформальдегидной смолы.

## Материалы и методы

### *Объект и предмет исследований*

Объекты исследования – синтезированная лигнофенолоформальдегидная смола, полученная с замещением 30 % фенола на лигносульфонат натрия и пониженным содержанием гидроксида натрия в реакционной смеси. Уровень замещения 30 % фенола препаратами лигнина можно считать достаточным с экологической и экономической точки зрения, при этом сохраняется достаточно высокая химическая активность системы и сохраняются на приемлемом уровне физико-механические характеристики конечного продукта.

Предмет исследований – физико-химические свойства синтезированной ЛФФС и её химический состав.

### *Дизайн эксперимента*

В работе использовали фенол синтетический технической 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); технические лигносульфонаты натрия, полученные на одном из отечественных предприятий (табл. 1); дистиллированную воду.

Синтез ЛФФС проводили в трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Температуру реакционной смеси регулировали при помощи водяной бани. В колбу загружали фенол, дистиллированную воду, водный раствор NaOH и ЛСТ. Колбу подключали к механической мешалке, нагревали реакционную смесь 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 приёмную ёмкость.

## Деревопереработка. Химические технологии

Содержание абс. сух. ЛСТ относительно абс. сух. смолы составило 15,9 %. Для оценки влияния ЛСТ на состав и качество синтезированной смолы,

изготавливали образец базовой смолы (Б) без использования лигнина.

Рецептура синтезированных смол была следующей, масс. ч.:

	Б	ЛФФС
фенол.....	100,0	100,0
ЛСТ.....	–	42,9
формальдегид.....	68,4	95,7
NaOH.....	21,7	31,0
дистиллированная вода.....	193,8	276,9

Таблица 1

Физико-химические свойства используемых лигносульфонатов

Table 1

Properties of the lignosulfonates

Наименование показателя   The appellation of the parameter	Значение показателя   The value of the parameter
Внешний вид   Appearance	Вязкая жидкость тёмно-коричневого цвета   Viscous liquid of dark brown color
Плотность, г/см <sup>3</sup>   Density, g/cm <sup>3</sup>	1,247
Массовая доля сухого остатка, %   Mass fraction of dry residue, %	47,2
Условная вязкость, с   Conditional viscosity, sec	25
Концентрация водородных ионов (pH)   Concentration of hydrogen ions (pH)	4,4
Массовая доля золы (по а.с.в.), %   Mass fraction of ash (by absolutely dry substances), %	19,1
Массовая доля редуцирующих веществ (по а.с.в.), %   Mass fraction of reducing substances (by absolutely dry substances), %	10,8

Источник: открытые данные производителя лигносульфонатов

Source: open data of the manufacturer of lignosulfonates

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 (pH) с использованием прибора pH-410; содержание щелочи (ГОСТ 20907–2016) и содержание свободного формальдегида (ГОСТ 16704–2017, метод 1) с использованием прибора pH-410; содержание свободного фенола методом отгонки водяным паром (ГОСТ 20907–75, прил. 3).

Для исследования состава синтезированных смол на разных этапах синтеза проводили анализ ме-

тодом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C. В качестве растворителя использовали дейтерированную воду (D<sub>2</sub>O). Для анализа использовали пробу реакционной смеси, отобранную после каждого этапа синтеза (всего 3 пробы на синтезированный образец). Смешивали 400 мкл анализируемой пробы с 50 мкл растворителя. Измерения проводили на спектрометре «Bruker» при рабочей частоте 1000 МГц (1024 измерений за 1 ч).

Строение отверждённых образцов изучали при помощи ИК-спектроскопии. Образец синтезированной смолы с массой 5 г помещали в стеклян-

ный бокс и подвергали термообработке, воспроизводя режим прессования древесностружечных плит (ДСтП), при температуре 160 °С на протяжении 7 мин в термостате. На следующем этапе полимер измельчали и отбирали порошок, прошедший через сито диаметром 0,5 мм и оставшийся на поддоне (фракцию 0,5/-). Спектры получали на спектрометре марки ФСМ-1201 со спектральным диапазоном 400–7800 см<sup>-1</sup> и со спектральным разрешением 1,0 см<sup>-1</sup>.

Изготавливали однослойные древесностружечные плит (ДСтП) размерами 200 × 200 × 10 мм и расчётной плотностью 680 кг/м<sup>3</sup>. Стружку, используемую для изготовления плит, получали из берёзовых карандашей на лабораторном дисковом стружечном станке ЛС 100/27. Стружка соответствовала следующим характеристикам: длина до 40 мм, ширина до 2 мм, толщина 0,15–0,45 мм и абсолютная влажность 3 %. Для обеспечения одинаковой влажности осмолённой стружки связующее разбавляли до концентрации 38 %. Расход синтезированных смол принимали равным 8 % от массы абсолютно сухой стружки. Осмоление проводили с использованием пневматического распылителя. Осуществляли горячее прессование на лабораторном прессе марки НРА-500 × 500 × 1 × 160 при температуре прессования 200 °С, давлении 2,8 МПа и продолжительности 0,7 мин/мм толщины готовой плиты.

В ходе испытаний ДСтП определяли следующие показатели: прочность при изгибе (ГОСТ

10632–2014), прочность при растяжении перпендикулярно пласти (ГОСТ 10636–2018), разбухание и водопоглощение в холодной воде за 24 ч (ГОСТ 10633–2018), содержание свободного формальдегида баночным методом [28]. Также проводили испытания разбухания и водопоглощения образцов в кипящей воде за 1 ч. Для этого образцы размером 50 × 35 мм помещали в стеклянный стакан объёмом 500 см<sup>3</sup> и фиксировали на требуемом уровне при помощи ограничителей из металлической сетки. Затем стакан устанавливали на электрическую плитку, заливали 400 см<sup>3</sup> кипящей дистиллированной воды и поддерживали кипение в течение 1 часа. После извлечения образцов определение показателей проводили в соответствии со стандартной методикой.

### Результаты

Результаты физико-химических испытаний синтезированной ЛФФС подтвердили значительное влияние ЛСТ на свойства образца (табл. 2). Отсутствие стандарта на ЛФФС приводит к необходимости оценки свойств смолы в соответствии с показателями ФФС. Так как большая часть ФФС используется для производства фанеры для сравнения были выбраны смолы СФЖ–3011, СФЖ–3013 и СФЖ–3014 (значения указаны в соответствии с ГОСТ 20907–2016 «Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия»).

Таблица 2

Физико-химические свойства смол

Table 2

Properties of the investigated resins

Наименование показателя Naming of the indicator	Значение показателя   The value of the indicator				
	Б   В	ЛФФС   LPF resin	СФЖ–3011   SFJ–3011	СФЖ–3013   SFJ–3013	СФЖ–3014   SFJ–3014
Массовая доля сухого остатка, %   Mass fraction of solid resin, %	41,9	42,0	43–47	39–43	46–52
Условная вязкость, с   Conditional viscosity, s	14	15	120–400	40–130	17–130
Концентрация водородных ионов (рН)   Concentration of hydrogen ions (рН)	10,6	10,5	Не определяют   Not determine		

Содержание, %:   Content of, %:					
• щелочи   alkali	4,9	3,9	3,0–3,5	4,5–5,5	6,0–7,5
• свободного фенола   free phenol	0,29	0,16	≤ 2,50	≤ 0,18	≤ 0,10
• свободного формальдегида   free formaldehyde	0,05	0,43	≤ 1,00	≤ 0,18	≤ 0,10

Источник: собственные вычисления автора, ГОСТ 20907–2016 «Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия»

Source: own calculations, GOST 20907-2016 «Liquid phenolformaldehyde resins. Specifications».

По результатам проведённых испытаний ЛСТ практически не влияют на сухой остаток и концентрацию ионов водорода, условная вязкость ЛФФС незначительно больше, чем у смолы Б. ЛФФС имеют более низкое, чем в смоле Б, содержание щелочи, что может быть обусловлено нейтрализацией гидроксида натрия ЛСТ. Косвенно на взаимодействие лигнина с формальдегидом указывает снижение содержания свободного фенола при увеличении содержания свободного формальдегида. Значительное увеличение доли свободного формальдегида по сравнению с базовой смолой обусловлено низкой химической активностью ЛСТ по сравнению с фенолом. Характерной особенностью синтезированной смолы является пониженное количество гидроксида натрия, вводимого в реакционную смесь, в результате чего содержание щелочи не соответствует значениям, предъявляемым к ФФС, используемым для изготовления древесных плит и фанеры, при этом содержание щелочи выше минимального допустимого уровня для рассматриваемых смол (3,0 % для СФЖ–3011). Синтезированная ЛФФС обладает достаточно низкой массовой долей сухого вещества, соответствующей значениям только ФФС марки СФЖ–3013. Содержание свободного формальдегида более чем в 2,4 раза превышает максимальное значение для ФФС марок СФЖ–3013 и СФЖ–3014, но является допустимым для марки СФЖ–3011. В смоле также присутствует достаточно большое количество свободного фенола, что указывает на отсутствие взаимодействия части молекул фенола с формальдегидом, при этом содержание свободного фенола является допустимым как для СФЖ–3011, так и для СФЖ–3013. По данным Кондратьева В.П. (2004) [29] увеличение количества свободного фенола в смолах положительно сказывается на адгезионной прочности клеевых соединений, а также при-

водит к росту густоты пространственной сетки и механических показателей отверждённой смолы. Единственным параметром, не соответствующим требованиям ГОСТ для рассматриваемых смол является низкая условная вязкость синтезированной ЛФФС, которая может обуславливаться недостаточной глубиной поликонденсации. Готовая ЛФФС однородна по своей структуре, сохраняет физико-химические свойства при хранении и имеет более тёмный цвет, чем стандартные ФФС. Большинство физико-химических свойств синтезированной ЛФФС соответствуют требованиям ГОСТ для ФФС, используемых для производства древесных плит и фанеры, тем не менее полного соответствия показателям одной конкретной марки смолы не наблюдается. Незначительные изменения режима синтеза (например, увеличение продолжительности выдержки реакционной смеси при температуре 96–98 °С) могут позволить повысить условную вязкость готовой смолы, а также увеличить полноту связывания фенола с формальдегидом, тем самым снизить содержание свободного фенола и формальдегида в готовой смоле.

Подробное изучение строения компонентов синтезированной ЛФФС проводили методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С. Полученные спектры не позволили обнаружить лигнин и его производные, о химическом взаимодействии ЛСТ с компонентами смолы на каждой из стадий синтеза можно судить косвенно по изменению доли ядер <sup>13</sup>С фенолоформальдегидных олигомеров (ФФ-олигомеров) и фенолоспиртов. Качественный анализ спектров (рис. 1) позволяет увидеть только наличие или отсутствие сигналов ядер <sup>13</sup>С, относящихся к определённым функциональным группам на разных стадиях синтеза смолы. При качественном анализе спектров ФФС и ЛФФС можно увидеть, что на спектрах

ЛФФС ярче выражены сигналы эфирных фрагментов (65–72 м. д.), а также уменьшаются и полностью пропадают на третьей стадии сигналы свободного орто-положения ароматического кольца (115–119 м. д.), присутствующие на всех спектрах ФФС. Спектры ФФС отличаются также наличием сигналов формиат-иона в области 170–172 м. д.

В процессе синтеза ЛФФС исчезает пик (уменьшается на второй стадии и полностью пропадает на третьей), характерный для свободного орто-

положения ароматического кольца. На второй и третьей стадиях появляются сигналы в области 33–36 м.д., характерные для метиленовой связи орто-пара'. Сигналы ядер углерода производных свободного формальдегида (81–83 м.д. и 85–87 м.д.) наблюдаются на первой и третьей стадиях; пики сигналов эфирных фрагментов фенолоспиртов и ФФ-олигомеров полностью исчезают после первой стадии синтеза.

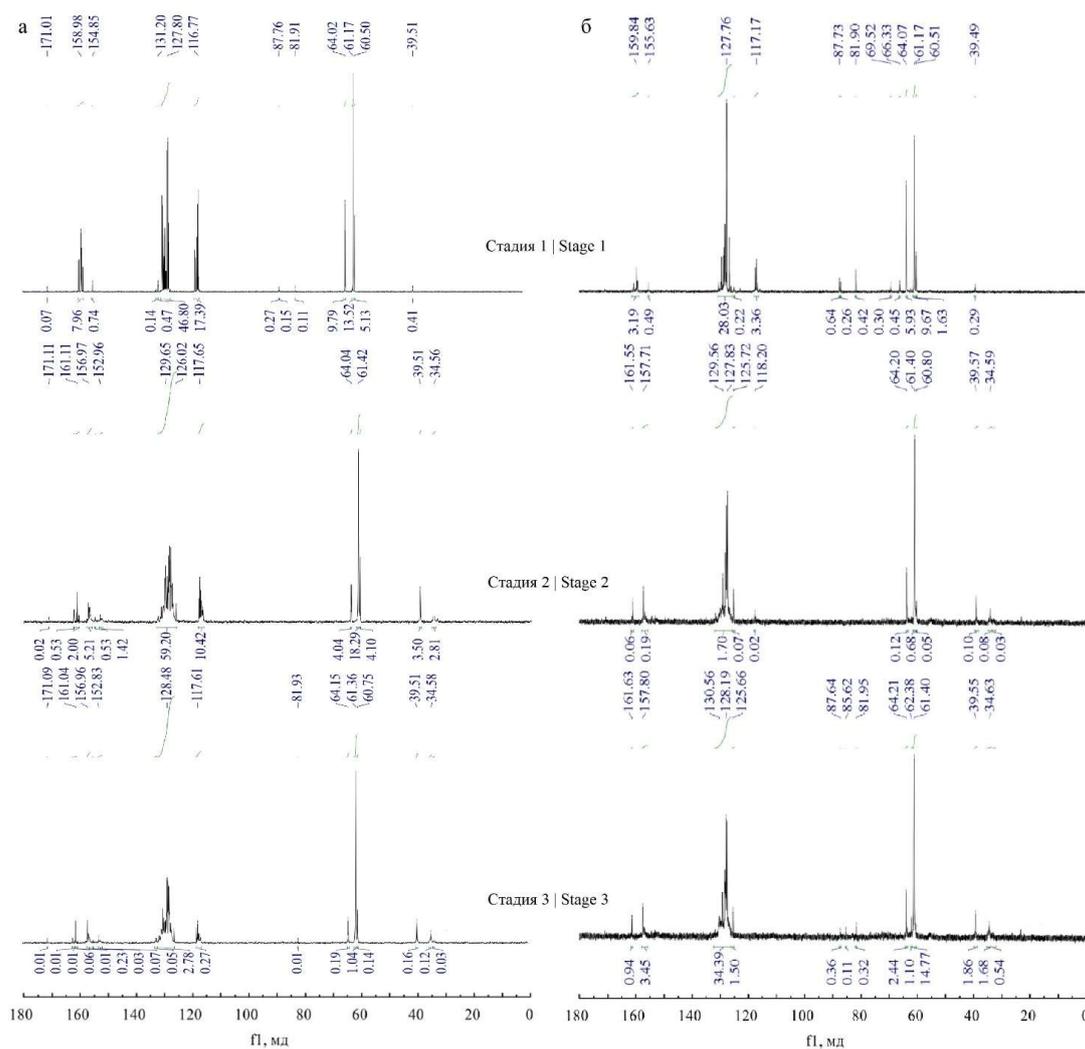


Рисунок 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  фенолоформальдегидной смолы (а) и лигнофенолоформальдегидной смолы (б),

снятые на трёх стадиях синтеза (1000 МГц, ДМСО)

Figure 1.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of PF resins (a) and LPF resins (b) after the three synthesis stage (1000 MHz, DMSO)

Источник: собственная композиция автора

Source: author composition

Результаты количественного анализа позволили более точно судить о химическом взаимодействии ЛСТ с компонентами ФФС (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика спектров ЯМР  
фенолоформальдегидной и лигнофенолоформальдегидной смолы

Table 3

<sup>13</sup>C NMR assignments and their quantitative analysis results  
of PF resins and LPF resins

Структура   Structure	Химический сдвиг, м.д   Chemical shift, m.f.	Обозначение смолы   Resin name					
		ФФС   PF resins			ЛФФС   LPF resins		
		Стадия синтеза   The synthesis stage					
		1	2	3	1	2	3
<b>Метиленовый углерод   Methylene carbon</b>	–	<b>28,54</b> <b>100</b>	<b>29,22</b> <b>100</b>	<b>32,50</b> <b>100</b>	<b>37,50</b> <b>100</b>	<b>34,24</b> <b>100</b>	<b>36,05</b> <b>100</b>
<b>Метиленовые связи   Methylene bonds</b>	–	<b>1,40</b>	<b>19,26</b>	<b>18,82</b>	<b>1,48</b>	<b>19,55</b>	<b>17,97</b>
<i>ortho</i> -CH <sub>2</sub> - <i>para</i> '	33,0–35,9	–	8,58	9,41	–	10,37	9,78
<i>ortho</i> -CH <sub>2</sub> - <i>para</i> '							
<i>para</i> -CH <sub>2</sub> - <i>para</i> '	39,0–41,0	1,40	10,68	9,41	1,48	9,18	8,19
<i>para</i> -CH <sub>2</sub> - <i>para</i> '							
<i>para-para</i> ' : <i>ortho-ortho</i> '	–	–	1 : 0,80	1,0 : 1,0	–	1 : 1,13	1 : 1,19
<b>Эфирные фрагменты   Etheral fragments</b>	–	–	–	–	<b>3,83</b>	–	–
Ф-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -Ф	69,0–72,0	–	–	–	1,53	–	–
Ф-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> OH	65,0–67,0	–	–	–	2,30	–	–
<b>Метилольные группы   Methyl groups</b>	–	<b>96,80</b>	<b>80,74</b>	<b>80,59</b>	<b>87,95</b>	<b>80,45</b>	<b>80,63</b>
<i>ortho</i> -CH <sub>2</sub> OH   <i>ortho</i> -CH <sub>2</sub> OH	61,4–61,5	17,46	12,55	8,24	8,32	4,89	–
<i>diortho</i> -CH <sub>2</sub> OH   <i>diortho</i> -CH <sub>2</sub> OH	61,6–62,3	46,02	55,83	61,18	49,36	63,92	69,88
<i>para</i> -CH <sub>2</sub> OH   <i>para</i> -CH <sub>2</sub> OH	63,0–66,0	33,32	12,36	11,18	30,27	11,64	10,74
<b>Свободный формальдегид   Free formaldehyde</b>	–	<b>1,80</b>	–	<b>0,59</b>	<b>6,74</b>	–	<b>1,41</b>
HO-CH <sub>2</sub> -OH	81,0–83,0	0,37	–	0,59	2,15	–	1,41
HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OH	85,0–87,0	1,43	–	–	4,59	–	–
<b>Ароматическое кольцо   Aromatic ring</b>	–	<b>71,39</b> <b>100</b>	<b>74,63</b> <b>100</b>	<b>67,31</b> <b>100</b>	<b>62,50</b> <b>100</b>	<b>65,76</b> <b>100</b>	<b>63,95</b> <b>100</b>

Свободное <i>ortho</i> -положение   Free <i>ortho</i> -position	115,0–119,0	23,66	13,14	7,67	9,52	1,05	–
C2–C6	127,6–133,9	64,50	74,63	80,40	80,05	86,45	89,10
C1	152,0–164,0	11,84	12,23	11,93	10,43	12,50	10,90
<b>Прочее   Other</b>		<b>0,07</b> <b>100</b>	<b>0,05</b> <b>100</b>	<b>0,19</b> <b>100</b>	–	–	–
Формиат-ион   Formiate ion		100	100	100	–	–	–
<b>Итого   The amount</b>	–	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Источник: собственные вычисления автора

Source: own calculations

На *первой стадии синтеза* присутствие сигналов эфирных структур и свободного формальдегида в ЛФФС при наличии достаточно высокой доли свободных реакционных центров в *ortho*-положении может свидетельствовать о низкой реакционной способности системы «фенол–формальдегид», обусловленной пониженным содержанием NaOH в реакционной смеси. На спектре преконденсата наблюдается большое количество метилольных групп, что указывает на наличие практически чистых фенолоспиртов. Низкое значение доли метиленовых связей свидетельствует о незначительной поликонденсации.

В ЛФФС на *первой стадии синтеза* содержание свободных *ortho*-положений ароматического кольца в 2,5 раза ниже, чем в ФФС, при этом содержание свободного формальдегида в 3,7 раз больше, что подтверждает предположение о взаимодействии ЛСТ с формальдегидом и его более низкой реакционной способности по сравнению с фенолом. Количество метиленовых связей в преконденсатах смол практически одинаковое. Значительное увеличение доли метиленового углерода на *первой стадии синтеза* у ЛФФС по сравнению с ФФС обусловлено пониженным содержанием фенола в реакционной смеси.

Процесс поликонденсации фенолоспиртов протекает главным образом на *второй стадии синтеза*, это демонстрируется значительным увеличением доли метиленовых связей (более чем в 13 раз по сравнению с *первой стадией*). Увеличение доли метиленовых связей в ЛФФС и ФФС на *второй стадии* происходит практически одинаково, но в ФФС соотношение метиленовых связей *para-para'* :

*ortho-para'* составляет 1 : 0,80, что указывает на преобладание олигомеров, состоящих из двух остатков фенола, соединённых метиленовыми связями *para-para'*. В ЛФФС на *второй стадии синтеза* происходит образование олигомеров, состоящих из трёх остатков фенола, соединённых метиленовыми связями *para-para'* и *ortho-para'*; соотношение метиленовых связей *para-para'* : *ortho-para'* становится равным 1 : 1,13, что позволяет косвенно судить об более высокой по сравнению с ФФС молекулярной массе образующихся олигомеров. В ФФС доля метиленового углерода на *второй стадии синтеза* увеличивается только на 2 % по сравнению с *первой стадией*, а ЛФФС доля метиленового углерода снижается на 9 %, Исчезновение сигналов эфирных фрагментов и свободного формальдегида указывает на продолжение реакции метилолирования на *второй стадии синтеза* ЛФФС. Однако, наличие в реакционной смеси сигналов свободного *ortho*-положения ароматического кольца и значительное снижение доли метиленового углерода свидетельствует о вероятном взаимодействии свободного формальдегида с ЛСТ. Содержание свободных *ortho*-положений ароматического кольца в ЛФФС в 12,5 раз ниже, чем у ФФС; присоединяющийся к олигомерам лигнина в виде метилольных групп метиленовый углерод становится невидим для спектроскопии.

Процесс поликонденсации ЛФФ-олигомеров продолжается на *третьей стадии синтеза*, об этом свидетельствует практически неизменившаяся (по сравнению со *второй стадией*) доля метилольных групп и увеличившееся (на 4 %) количество метиленовых связей *ortho-para'* по отношению к связям

*para-para'* (1 : 1,19). В ФФС также можно наблюдать продолжение процесса поликонденсации, количество метиленовых связей *орто-пара'* по отношению к связям *пара-пара'* достигает значения 1 : 1,0, происходит образование олигомеров с большей молекулярной массой, при этом содержание связей *орто-CH<sub>2</sub>-пара'* не является достаточным для качественной смолы (*орто-пара'* : *пара-пара'* должно быть больше 1 : 1,0), что в совокупности с низкой условной вязкостью (табл. 2) указывает на недостаточную глубину поликонденсации. Перед третьей стадией синтеза в реакционную смесь вводят вторую порцию параформа, что приводит к появлению

свободного формальдегида и увеличению доли метиленового углерода (по сравнению со второй стадией на 5 %). Наличие свободного формальдегида в ЛФФС (по сравнению с ФФС больше в 2,4 раза) обусловлено также отсутствием свободных реакционных центров ароматических колец.

С использованием синтезированной смолы были изготовлены древесностружечные плиты. Результаты физико-механических испытаний (табл. 4) полученных плит позволяют оценить влияние лигнина и пониженного содержания щелочи в реакционной смеси на свойства готовой продукции.

Таблица 4

Физико-механические показатели древесностружечных плит

Table 4

Physical and mechanical properties of particle boards

Наименование показателя	Значение показателя   The value of the parameters	
	ФФС   PF resin	ЛФФС   LPF resin
Прочность при изгибе, МПа   Bending strength, МПа	22,7	27,3
Прочность при растяжении, МПа   Internal bonding strength, МПа	0,15	0,28
Разбухание по толщине, %   Thickness swelling, %		
• в холодной воде за 24 ч   in cold water for 24 hr	36	37
• в кипящей воде за 1 ч   • in boiling water for 1 hr	72	72
Водопоглощение, %   Water absorption, %		
• в холодной воде за 24 ч   in cold water for 24 hr	96	99
• в кипящей воде за 1 ч   • in boiling water for 1 hr	109	116
Содержание формальдегида, мг/100 г   Formaldehyde content, mg/100 g	0,50	0,16

Источник: собственные вычисления автора

Source: own calculations

Результаты физико-механических испытаний изготовленных плит позволяют утверждать о достаточно высоком качестве древесных композиционных материалов, получаемых при использовании ЛФФС. Частичная замена фенола на лигнин позволила улучшить предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти на 87 % и прочность при изгибе на 20 %, при этом по показателям водостойкости плиты с ЛФФС незначительно уступают плитам с ФФС, а содержание свободного формальдегида снижается в 3 раза. Плиты с ЛФФС обладают высокой прочностью внутреннего (предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти) и наружных слоёв (прочность при изгибе) и соответствуют по этим показателям требованиям ГОСТ 10632–2014 «Плиты древесно-стружечные. Технические условия». Полученные плиты выдерживают кипячение, что говорит о высокой водостойкости отвер-

там с ФФС, а содержание свободного формальдегида снижается в 3 раза. Плиты с ЛФФС обладают высокой прочностью внутреннего (предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти) и наружных слоёв (прочность при изгибе) и соответствуют по этим показателям требованиям ГОСТ 10632–2014 «Плиты древесно-стружечные. Технические условия». Полученные плиты выдерживают кипячение, что говорит о высокой водостойкости отвер-

ждённого лигнофенолоформальдегидного полимера. Хорошие показатели прочности и водостойкости полученного материала указывают на образование лигнофенолоформальдегидного полимера с густой сетчатой структурой и достаточно большим количеством поперечных сшивок, что подтверждает результаты химического анализа смолы. Низкое содержание свободного формальдегида позволяет отнести изготовленную плиту к классу эмиссии формальдегида E0,5.

ИК-спектры отверждённых образцов, представленные на рис. 2 и 3, содержат все сигналы, характерные на ФФС, отличаясь, главным образом, в областях 1450, 1120 и 1020  $\text{см}^{-1}$ .

Значительное снижение интенсивности полосы поглощения в области 1450  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C–H в ароматическом кольце) у ЛФФС мо-

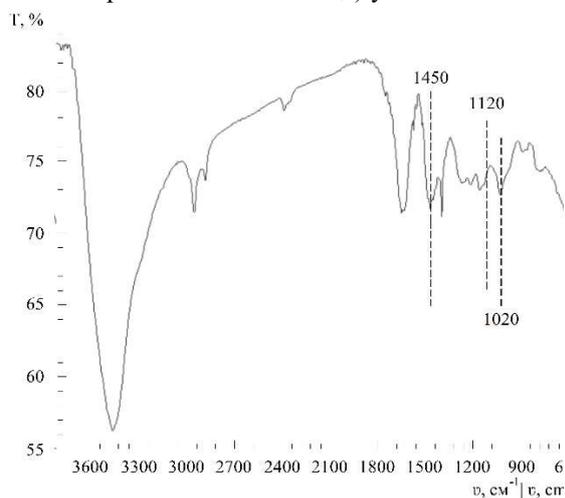


Рисунок 2. ИК-спектр отверждённой фенолоформальдегидной смолы.

Figure 2. FTIR spectra of PF resins

Источник: собственная композиция автора  
Source: author composition

### Обсуждение

Проблемой поиска недорогой и экологичной замены фенола, при синтезе термореактивных смол, занимается достаточно большое количество учёных. Исследования лигнофенолоформальдегидных смол занимают особую роль в этом направлении. В соответствии с поставленной задачей автором выполнены испытания синтезированной лигнофенолофор-

жет обуславливаться как сниженным общим количеством ароматических колец, что согласуется с данными количественного анализа ЯМР  $^{13}\text{C}$ , так и с большим количеством образовавшихся поперечных сшивок в отверждённых образцах ЛФФС. На спектрах ЛФФС также значительно снижена интенсивность сигналов в области 700-900  $\text{см}^{-1}$ , характерных для связи C–H в 2,4-замещённом ароматическом кольце. Резкое снижение интенсивности полосы поглощения в области 1020  $\text{см}^{-1}$ , характерной для OH-метилольных групп, и появление на спектре ЛФФС полосы поглощения в области 1120  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания связи C–O диметиленэфирных связей) свидетельствуют об образовании полимера с густой сетчатой структурой [30]. В ЛФФС большая часть метилольных групп вступает в реакцию между собой, образуя при этом диметиленэфирные связи.

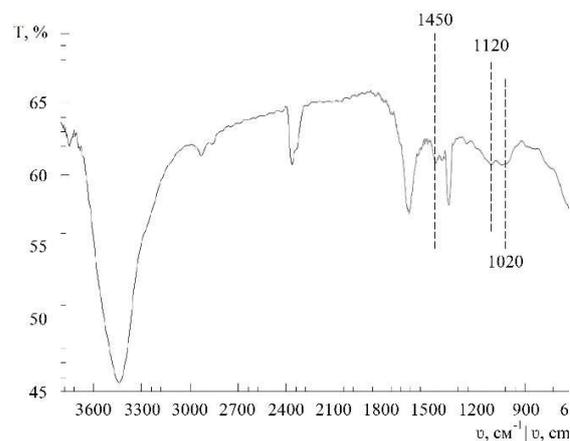


Рисунок 3. ИК-спектр отверждённой лигнофенолоформальдегидной смолы.

Figure 3. FTIR spectra of LPF resins

Источник: собственная композиция автора  
Source: author composition

мальдегидной смолы, в результате которых определён не только качественный, но и количественный состав реакционной смеси на трёх разных этапах, а также проанализированы ИК-спектры отверждённых образцов смолы.

После изучения литературных данных и проведения предварительных экспериментов была подобрана наиболее подходящая, по мнению автора, рецептура лигнофенолоформальдегидной смолы и

её режимы синтеза, что позволило получить клеящую смолу, близкую по своим физико-механическим характеристикам к промышленным смолам марок СФЖ-3011, СФЖ-3013 и СФЖ-3014, используемым для изготовления древесностружечных плит и фанеры. Дополнительное увеличение продолжительности выдержки реакционной смеси при температуре 96–98 °С позволит улучшить некоторые характеристики смолы: повысить условную вязкость, снизить содержание свободного фенола и формальдегида в готовой смоле.

Анализ литературных источников со схожими исследованиями в области изучения фенолоформальдегидных и лигнофенолоформальдегидных смол позволил провести химический анализ структуры синтезированной смолы и выделить сигналы, а также типы связей определённых функциональных групп. В синтезированной ЛФФС соотношение метиленовых связей *para-para'* : *ortho-para'* соответствует 1 : 1,19, по данным исследования [27] наиболее качественными являются ФФС с соотношением метиленовых связей *para-para'* : *ortho-para'* от 1 : 1,3 до 1 : 1,6. Увеличение продолжительности стадии выдержки реакционной смеси при высокой температуре (96...98 °С) позволит получить лигнофенолоформальдегидные олигомеры с более высокой молекулярной массой, и, следовательно улучшить показатели синтезированных смол.

Аналогично, в исследованиях М. Ghorbani et al., (2017) [31] установлено значительное влияние замещения доли фенола техническими препаратами лигнина на свойства синтезированных смол. Лигнофенолоформальдегидные смолы с замещением от 30 % и более фенола на лигносульфонаты по своим физико-механическим и химическим характеристикам довольно сильно отличаются от промышленных клеящих фенолоформальдегидных смол.

При том, что по результатам физико-химических испытаний синтезированная лигнофенолоформальдегидная смола ни по одному параметру не соответствует требованиям ГОСТ (для ФФС марок СФЖ-3011, СФЖ-3013 и СФЖ-3014), изготовленные с её использованием ДСтП обладают хорошими физико-механическими показателями. На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том,

что низкие показатели смолы не указывают на её непригодность для изготовления древесных композиционных материалов. Для ЛФФС необходимо разрабатывать собственные нормативные документы (ГОСТ или ТУ). Так вязкость, содержание щелочи и свободного формальдегида для ЛФФС, необходимые для получения качественных древесных композиционных материалов, могут отличаться от требований к ФФС.

Отличительной особенностью исследования является подробное изучение преобразований, протекающих в химической структуре синтезируемой смолы на каждом этапе синтеза. Анализ спектров ЯМР <sup>13</sup>С проведённый для образцов не только готовой смолы, как это происходит у других исследователей, но и проб после двух промежуточных стадий синтеза, позволил наблюдать за химическими превращениями на каждой стадии.

Результаты исследований степени замещения фенола препаратами лигнина и изменений режимов синтеза на свойства синтезированных смол и древесных материалов на их основе помогут получить материалы высокого качества при высоком содержании лигнина в реакционной смеси. Наиболее вероятными способами дополнительного модифицирования можно считать: увеличение содержания лигнина в смоле; изменения продолжительности стадии выдержки реакционной смеси при высокой температуре; снижение массы вводимого формальдегида (особенно второй порции); подбор отвердителя, позволяющего дополнительно улучшить свойства получаемых древесных композиционных материалов.

### Заключение

Полученная лигнофенолоформальдегидная смола (ЛФФС) относится к категории среднещелочных смол. Изменение режимов синтеза, снижение содержания гидроксида натрия в реакционной смеси, а также замещение доли фенола лигнином привели к получению смолы с низким показателем условной вязкости и повышенным содержанием свободных фенола и формальдегида.

Результаты спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С позволяют предположить взаимодействие формальдегида

с лигносульфонатом натрия на второй стадии синтеза при выдержке реакционной смеси при высокой температуре (96–98 °C) и практически полном отсутствии свободных реакционных центров фенола.

В синтезированной ЛФФС полностью отсутствуют свободные реакционные центры в *орто*-положении. Реакционная смесь образована главным образом из олигомеров, состоящих из трёх остатков фенола. Отверждённая ЛФФС образует полимер

с более густой сетчатой структурой и большим количеством диметиленэфирных связей, чем ФФС, что позволяет получить плиты с большей прочностью.

Древесностружечные плиты, полученные и использованием синтезированной ЛФФС, обладают достаточно высокими показателями прочности, удовлетворительной водостойкостью и низким содержанием свободного формальдегида.

### Список литературы

1. Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. Wood composites and their polymer binders. *Polymers*. 2020; 12 (5): 1115. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12051115>
2. Мебельщики сдерживают рост цен / ЛесПромИнформ. 2024, №4 (182). – URL: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=6733> (дата обращения: 17.01.2025 г.)
3. Гораев И.М., Чербиева Х.С. Исследование влияния параметров на процесс получения фенолформальдегидных смол / Вестник магистратуры. – 2019. – № 11-1(98). – С. 7–13. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41526895>
4. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Properties of plywood panels bonded with ionic liquid-modified lignin–phenol–formaldehyde resin. *The Journal of Adhesion*. 2017; 94 (2): 143–154. DOI: <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1263945>
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; 132 (36): 42493. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.42493>
6. Kalami S., Chen N., Borazjani H., Nejad M. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations. *Industrial Crops and Products*. 2018; 125: 520–528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.037>
7. Zhang Y., Li N., Chen Z., Ding C., Zheng Q., Xu J., Meng Q. Synthesis of high-water-resistance lignin-phenol resin adhesive with Furfural as a crosslinking agent. *Polymers*. 2020; 12 (12): 2805. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12122805>
8. 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. *J Renew Mater*. 2020;8 (6): 603–630. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09616>
9. Balea Paul G., Timar M. C., Zeleniuc O., Lunguleasa A., Cosoreanu, C. Mechanical properties and formaldehyde release of particleboard made with lignin-based adhesives. *Appl. Sci*. 2021; 11: 8720. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11188720>
10. Solt P., Rößiger B., Konnerth J., van Herwijnen H. Lignin phenol formaldehyde resoles using base-catalysed depolymerized kraft lignin. *Polymers*. 2018; 10 (10): 1162. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10101162>
11. Qiao W., Li S., Guo G., Han S., Ren S., Ma Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2015; 21: 1417–1422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.016>
12. Hemmilä V., Adamopoulos S., Karlsson O., Kumar A. Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels. A Review. *RSC Advances*. 2017; 7 (61): 38604–38630. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra06598a>

13. Евстигнеев Э. И. Проблемы валоризации лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. – 2022. – № 1. – С. 11-33. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019211>. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48327951>
14. Eraghi Kazzaz A., Hossein Pour Feizi Z., Fatehi P. Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. *Green Chemistry*. 2019; 22: 28488. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9gc02598g>
15. Ghorbani M., Liebner F., Van Herwijnen H.W.G., Pfungen L., Krahofer M., Budjav E., Konnerth J. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. *BioResources*. 2016; 11 (3). DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6727-6741>
16. Кожевников А.Ю., Шестаков С.Л., Сыпалова Ю.А. Вопросы структурной организации лигнина и перспективы его переработки. *Химия растительного сырья*. – 2023. – № 2. – С. 5–26. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211737>
17. Aro, T., Fatehi, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem*. 2017; 10(9): 1861–1877. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.20170008>
18. Gonçalves S., Ferra J., Paiva N., Martins J., Carvalho L.H., Magalhães F.D. Lignosulphonates as an alternative to non-renewable binders in wood-based materials. *Polymers*. 2021; 13 (23): 4196. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13234196>
19. 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; 135(8): 45893. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.45893>
20. Тептерева Г.А. Совершенствование технологий получения и применения лигносульфонатов в качестве сырьевой основы реагентов для добычи углеводородов : специальность 07.00.10 «История науки и техники», 02.00.13 «Нефтехимия» : дис. ... д. т. наук : защищена 27.12.2019 / Тептерева Галина Алексеевна ; Уфимский гос. нефт. техн. ун-т. – Уфа, 2019. – 330 с.
21. 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; 27 (9): 2825. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27092825>.
22. 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; 8 (10): 1181–1198. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09755>.
23. Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.YU., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mammeri O.A., Vasilyev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2023; 43 (2): 103-115. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773813.2023.2187064>
24. Nishida M., Tanaka T., Miki T., Hayakawa Y., Kanayama K. Integrated analysis of solid-state NMR spectra and nuclear magnetic relaxation times for the phenol formaldehyde (PF) resin impregnation process into soft wood. *RSC Advances*. 2017; 7 (86): 54532–54541. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra11295e>
25. Matsushita Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. *Journal of Wood Science*. 2015; 61 (3): 230–250. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1470-2>
26. Gong X., Meng Y., Lu J., Tao Y., Cheng Y., Wang H. A Review on Lignin-Based Phenolic Resin Adhesive. *Macromol. Chem. Phys*. 2022; 223: 2100434. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.202100434>
27. Иванов Д.В., Глазунова М.Г., Калашников А.А. Структура и свойства фенолоформальдегидных смол, синтезированных при разных содержаниях щелочив реакционной смеси // Журнал прикладной химии. – 2024; – Т. 97 (№ 2). – С. 148–160. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044461824020051>. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=68570054>
28. Васильев В.В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах. Бюллетень Ассоциации ЛЕСТЕХ. – 2024; – № 3 (17). – С. 32–35. EDN: EQCBGO

29. Кондратьев В.П. Синтетические клеи для древесных материалов : химия и технология. Оборудование. Методы получения. Физико-технические свойства. Способы модификации. Условия применения / В.П. Кондратьев, В.И. Кондращенко; под ред. В.П. Кондратьева; ЗАО «Центр. науч.-исслед. ин-т фанеры», Моск. гос. ун-т путей сообщ. – Москва : Науч. мир, 2004. – ISBN 5-89176-284-6. – EDN QNJGGT.

30. Жаббаров Т.А. Современные методы модификации феноло-формальдегидных олигомеров // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* – 2021; – 6 (84). Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11718>

31. Ghorbani M., Mahendran A.R., van Herwijnen H.W.G., Liebner F., Konnerth J. Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol-formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017; 76 (2): 481–487. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1248-x>

### References

1. Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. Wood composites and their polymer binders. *Polymers*. 2020; 12 (5): 1115. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12051115>

2. Mebel'shchiki sderzhivayut rost tsen. [Furniture makers restrain price growth] / *LesPromInform*. 2024, №4 (182). URL: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=6733> (in Russ.)

3. Goraev I.M., Cherbieva Kh.S. *Issledovanie vliyaniya parametrov na protsess polucheniya fenolformal'degidnykh smol*. [Investigation of the effect of parameters on the process of obtaining PF resins]. *Vestnik magistratury*. 2019; № 11-1 (98): 7–13. (in Russ.). URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41526895>

4. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Properties of plywood panels bonded with ionic liquid-modified lignin-phenol-formaldehyde resin. *The Journal of Adhesion*. 2017; 94 (2): 143–154. DOI: <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1263945>

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; 132 (36): 42493. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.42493>

6. Kalami S., Chen N., Borazjani H., Nejad M. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations. *Industrial Crops and Products*. 2018; 125: 520–528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.037>

7. Zhang Y., Li N., Chen Z., Ding C., Zheng Q., Xu J., Meng Q. Synthesis of high-water-resistance lignin-phenol resin adhesive with Furfural as a crosslinking agent. *Polymers*. 2020; 12 (12): 2805. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12122805>

8. 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. *J Renew Mater*. 2020;8 (6): 603–630. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09616>

9. Balea Paul G., Timar M. C., Zeleniuc O., Lunguleasa A., Cosoreanu, C. Mechanical properties and formaldehyde release of particleboard made with lignin-based adhesives. *Appl. Sci*. 2021; 11: 8720. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11188720>

10. Solt P., Rößiger B., Konnerth J., van Herwijnen H. Lignin phenol formaldehyde resoles using base-catalysed depolymerized kraft lignin. *Polymers*. 2018; 10 (10): 1162. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10101162>

11. Qiao W., Li S., Guo G., Han S., Ren S., Ma Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2015; 21: 1417–1422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.016>

12. Hemmilä V., Adamopoulos S., Karlsson O., Kumar A. Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels. A Review. *RSC Advances*. 2017; 7 (61): 38604–38630. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra06598a>

13. Evstigneev E.I. *Problemy valorizatsii lignina (obzor)*. [Problems of lignin valorization (review)]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2022; № 1: 11-33. (in Russ.) DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019211>. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48327951>
14. Eraghi Kazzaz A., Hossein Pour Feizi Z., Fatehi P. Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. *Green Chemistry*. 2019; 22: 28488. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9gc02598g>
15. Ghorbani M., Liebner F., Van Herwijnen H.W.G., Pfungen L., Krahofer M., Budjav E., Konnerth J. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. *BioResources*. 2016; 11 (3). DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6727-6741>
16. Kozhevnikov A.Yu., Shestakov S.L., Sypalova Yu.A. *Voprosy strukturnoi organizatsii lignina i perspektivy ego pererabotki* [Questions of the structural organization of lignin and the prospects of processing]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2023; № 2: 5–26. (in Russ.) DOI: <https://doi.org/10.14258/jerm.20230211737>
17. Aro, T., Fatehi, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem*. 2017; 10(9): 1861–1877. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201700008>
18. Gonçalves S., Ferra J., Paiva N., Martins J., Carvalho L.H., Magalhães F.D. Lignosulphonates as an alternative to non-renewable binders in wood-based materials. *Polymers*. 2021; 13 (23): 4196. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13234196>
19. Ghorbani M., Konnerth J., van Herwijnen H.W.G., Zinoviyev 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; 135(8): 45893. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.45893>
20. Teptereva G.A. *Sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya i primeneniya lignosul'fonatov v kachestve syr'evoi osnovy reagentov dlya dobychi uglevodorodov* [Improvement of technologies for the production and use of lignosulfonates as the raw material base of reagents for the extraction of hydrocarbons] : spetsial'nost' 07.00.10 «Istoriya nauki i tekhniki», 02.00.13 «Neftekhimiya» : dissertatsiya doktora tekhnicheskikh nauk : zashchishchena 27.12.2019 / Teptereva Galina Alekseevna ; Ufimskii gosudarstvennyi neftyanoi tekhnicheskii universitet. – Ufa, 2019. – 330 p.
21. 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; 27 (9): 2825. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27092825>
22. 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; 8 (10): 1181–1198. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09755>
23. Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.YU., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mammeri O.A., Vasilyev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2023; 43 (2): 103-115. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773813.2023.2187064>
24. Nishida M., Tanaka T., Miki T., Hayakawa Y., Kanayama K. Integrated analysis of solid-state NMR spectra and nuclear magnetic relaxation times for the phenol formaldehyde (PF) resin impregnation process into soft wood. *RSC Advances*. 2017; 7 (86): 54532–54541. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra11295e>
25. Matsushita Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. *Journal of Wood Science*. 2015; 61 (3): 230–250. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1470-2>
26. Gong X., Meng Y., Lu J., Tao Y., Cheng Y., Wang H. A Review on Lignin-Based Phenolic Resin Adhesive. *Macromol. Chem. Phys*. 2022; 223: 2100434. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.202100434>
27. Ivanov D.V., Glazunova M.G., Kalashnikov A.A. *Struktura i svoystva fenoloformal'degidnykh smol, sintezirovannykh pri raznykh sodержaniyakh shchelochiv reaktsionnoi smesi* [Structure and properties of phenol-formaldehyde resins synthesized at different alkali contents]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2024; T. 97 (№ 2): 148–160. (in Russ.) DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044461824020051>. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=68570054>

28. Vasil'ev V.V. *Ekspress-metod opredeleniya sodержaniya formal'degida v drevesnykh plitakh*. [Express method for determining the formaldehyde content in wood board]. Byulleten' Assotsiatsii LESTEKh. 2024; № 3 (17): 32–35.

29. Kondrat'ev V.P. *Sinteticheskie klei dlya drevesnykh materialov : khimiya i tekhnologiya. Oborudovanie. Metody polucheniya. Fiziko-tekhnicheskie svoistva. Sposoby modifikatsii. Usloviya primeneniya*. [Synthetic adhesives for wood materials: chemistry and technology. Technique. Methods. Properties. Modification. Terms of use] / V.P. Kondrat'ev, V.I. Kondrashchenko; pod red. V.P. Kondrat'eva; ZAO «Tsentral'nyi nauchno-issledovatel'skii institut fanery», Moskovskii gosudarstvennyi universitet putei soobshcheniya – Moscow: Nauchnyi mir, 2004. – ISBN 5-89176-284-6. – EDN QNJGGT.

30. Zhabbarov T.A. *Sovremennye metody modifikatsii fenolo-formal'degidnykh oligomerov*. [Modern methods of modification of phenol-formaldehyde oligomers]. Universum: khimiya i biologiya : elektronnyi nauchnyi zhurnal. 2021; 6 (84). (in Russ.). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11718>

31. Ghorbani M., Mahendran A.R., van Herwijnen H.W.G., Liebner F., Konnerth J. Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol–formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017; 76 (2): 481–487. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1248-x>

### Сведения об авторе

*Глазунова Маргарита Геннадьевна* – аспирант кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С. М. Кирова. Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация. SPIN-код: 9753-1150. ORCID: [orcid.org/0000-0003-0778-6205](https://orcid.org/0000-0003-0778-6205). E-mail: [rita.mg.1212@yandex.ru](mailto:rita.mg.1212@yandex.ru)

### Information about the author

*Margarita G. Glazunova* – PhD student of the Department of Technology of Wood and Cellulose Composite Materials at St. Petersburg State Forestry University named after S. M. Kirov. Institutskiy Lane, 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation. SPIN-код: 9753-1150. ORCID: [orcid.org/0000-0003-0778-6205](https://orcid.org/0000-0003-0778-6205). E-mail: [rita.mg.1212@yandex.ru](mailto:rita.mg.1212@yandex.ru)