

М.Г. Глазунова, Д.В. Иванов

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЁЛОЧИ
И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СИНТЕЗА
НА СВОЙСТВА ЛИГНОФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ**

Введение. Рациональное комплексное использование сырья и отходов является актуальной задачей современной промышленности. Широкое распространение в производстве клеёных и древесных композиционных материалов получили фенолоформальдегидные смолы (ФФС), используемые в производстве фанеры повышенной водостойкости и практически всех видов древесных плит [Mantanis et al., 2017; Pizzi et al., 2020]. Их основными недостатками являются высокая токсичность исходных компонентов (фенола и формальдегида) и растущая стоимость. Более 70% затрат на сырьё при производстве смолы составляет фенол [Мебельщики..., 2024], таким образом всё большую значимость приобретает задача его замены альтернативными ресурсами.

Лигнин является высокомолекулярным соединением фенольной структуры, способным вступать в химическое взаимодействие с формальдегидом. Лигнин представляет собой второй по распространённости природный полимер после целлюлозы [Кожевников и др., 2023], промышленное использование которого, тем не менее, затруднено [Евстигнеев, 2022]. Экологичность и сравнительно низкая стоимость [Ago, Fatehi, 2017] делает лигнин наиболее подходящим материалом для замены фенола и синтеза лигнофенолоформальдегидных смол (ЛФФС). Около 90% рынка технических лигнинов приходится на лигносульфонаты (ЛСТ) [Gonçalves et al., 2021], что делает их наиболее часто используемым продуктом для исследования и производства ЛФФС [Alonso et al., 2005; Ghorbani et al., 2017]. Лигносульфонаты обладают хорошей растворимостью в воде, что определяет их совместимость с условиями синтеза смол.

Химический состав ЛФФС существенно изменяется в зависимости от количества фенола, замещённого на лигнин, условий синтеза, мольного соотношения фенол : формальдегид и фенол : гидроксид натрия (соответ-

ственно, $\text{Fe} : \text{Ф}$ и $\text{Fe} : \text{NaOH}$), что в свою очередь оказывает влияние на свойства синтезированных смол и готовой продукции.

Цель работы – установить состав ЛФФС, синтезированных при разной степени замещения фенола на ЛСТ, и оценить влияние степени замещения фенола на свойства синтезированных смол и древесностружечных плит (ДСП) на их основе.

Материалы и методика исследования. Для синтеза лигнофенолоформальдегидных смол использовали следующие компоненты: 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); технические лигносульфонаты натрия (табл. 1); дистиллированную воду.

Таблица 1

Физико-химические свойства лигносульфоната

Physico-chemical properties of lignosulfonates

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Вязкая жидкость тёмно-коричневого цвета
Плотность, г/см^3	1,247
Массовая доля сухого остатка, %	47,2
Условная вязкость, с	25
Концентрация водородных ионов (pH)	4,4
Массовая доля золы (по а.с.в.), %	19,1
Массовая доля редуцирующих веществ (по а.с.в.), %	10,8

При изготовлении и испытаниях ДСП в качестве контроля использовали плиты на основе промышленной ФФС марки СФЖ-3014 (ГОСТ 20907–2016). Физико-химические показатели СФЖ-3014 были следующими: массовая доля сухого остатка – 47,5%; условная вязкость (определённая с использованием вискозиметра ВЗ-4) – 70 с; концентрация водородных ионов (pH) – 11,7; содержание щёлочи – 6,6%; содержание свободного фенола – 0,01%; содержание свободного формальдегида – 0,06%.

Синтезировали 4 варианта смол с различной степенью замещения фенола на ЛСТ (табл. 2). Синтез проводили в трёхгорлой колбе, подключенной к механической мешалке и оснащённой термометром и обратным холодильником. Корректировку температуры смеси проводили при помощи во-

дяной бани. Перед подключением колбы к механической мешалке проводили загрузку фенола, дистиллированной воды и водного раствора гидроксида натрия. Загрузку лигносульфонатов проводили при постоянном перемешивании и температуре 45...50 °С. Полученную смесь нагревали до 96...98 °С и выдерживали 1 ч, после чего быстро охлаждали до 45...50 °С и проводили загрузку первой порции параформа. Затем смесь выдерживали в течение 1 ч при температуре 45...50 °С. На следующем этапе на протяжении 15 минут поддерживали температуру 96...98 °С. Реакционную смесь охлаждали до 80 °С и загружали вторую порцию параформа, сохраняли температуру в пределах 80...85 °С на протяжении 15 минут. На конечном этапе готовую смолу охлаждали до 25...30 °С и помещали в тару для хранения.

Таблица 2

Рецептура синтезированных смол**Formulation of synthesized resins**

Показатель	Значение показателя				
Обозначение образца	Б	10	20	30	40
Вид смолы	ФФС	ЛФС			
Массовая доля замещённого 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	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
дистиллированная вода	233,4	259,4	291,8	333,5	370,2
NaOH	31,0	34,5	38,8	44,3	51,7
ЛСТ	–	11,1	25,0	42,9	66,7
формальдегид (первая порция)	60,6	67,4	75,8	86,1	86,1
формальдегид (вторая порция)	6,4	7,1	8,0	9,6	9,6

Для изучения свойств синтезированных смол проводили анализ следующих показателей: массовая доля сухого остатка (ГОСТ 20907–2016); условная вязкость, с применением вискозиметра ВЗ-4 (ГОСТ 8420–2022); концентрация водородных ионов (pH); содержание щёлочи (ГОСТ 20907–2016) и

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

Изучение химического состава компонентов синтезированных смол осуществляли при помощи качественного и количественного анализа методом ЯМР ^{13}C . При подготовке проб в качестве растворителя использовали дейтерированную воду (D_2O). Для проведения анализа из каждого образца в процессе синтеза отбирали три пробы: 1 – преконденсат (реакционная смесь сразу после первой стадии синтеза), 2 – образец после этапа выдержки с первой порцией параформа и 3 – проба готовой смолы (сразу после завершения синтеза). В пробирках смешивали 300 мкл анализируемой пробы и 150 мкл растворителя. Измерения проводили на спектрометре «Bruker», работающем на частоте 100 МГц, с проведением 1024 измерений в течение 1 ч.

С использованием синтезированных смол и смолы СФЖ-3014 изготавливали однослойные ДСтП размерами $200 \times 200 \times 10$ мм и расчётной плотностью 680 кг/м^3 . В качестве наполнителя использовали берёзовую стружку абсолютной влажностью 3%. Для обеспечения одинаковой влажности осмолённой стружки связующее разбавляли до концентрации 38%. Содержание смол принимали равным 8% от массы абсолютно сухой стружки. Осмоление проводили с использованием пневматического распылителя. ДСтП прессовали при температуре 200°C , удельном давлении 2,8 МПа и удельной продолжительности 0,7 мин/мм толщины готовой плиты.

В ходе испытаний ДСтП определяли следующие показатели: плотность (ГОСТ 10634–88), 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 [Васильев, 2024]. Также определяли разбухание и водопоглощение образцов в кипящей воде. Для этого образцы размером 50×35 мм помещали в стеклянный стакан объёмом 500 см^3 и фиксировали на требуемом уровне при помощи ограничителей из металлической сетки. Затем стакан устанавливали на электрическую плитку, заливали 400 см^3 кипящей дистиллированной воды и поддерживали кипение в течение 1 ч. После извлечения образцов определение показателей проводили в соответствии со стандартной методикой.

Результаты и обсуждение. С увеличением степени замещения фенола на ЛСТ в синтезированных образцах растут массовая доля сухого остатка и условная вязкость; концентрация ионов водорода (pH) незначительно уве-

личивается, при этом массовая доля щёлочи остаётся на одном уровне (табл. 3). Все синтезированные смолы обладают низкой условной вязкостью, что может быть обусловлено недостаточной глубиной поликонденсации.

Таблица 3

Физико-химические показатели синтезированных смол**Physico-chemical properties of synthesized resins**

Наименование показателя	Обозначение образца				
	Б	10	20	30	40
Массовая доля сухого остатка, %	40,5	44,6	44,7	44,9	45,9
Условная вязкость, с	14	13	14	15	16
Концентрация ионов водорода (pH)	10,4	10,5	10,6	10,7	10,9
Содержание, %:					
щёлочи	7,0	6,8	6,7	6,6	6,7
свободного фенола	0,36	0,08	0,15	0,20	0,33
свободного формальдегида	0,03	0,29	0,20	0,18	0,17

Содержание свободного фенола в смоле 10 по сравнению со смолой Б снижается в 4,5 раза, однако при дальнейшем увеличении степени замещения фенола на лигнин содержание остаточного фенола увеличивается. Аналогично смола 10 содержит в 9,6 раза больше свободного формальдегида, чем смола Б, при этом в смолах 20, 30, 40 содержание свободного формальдегида по сравнению со смолой 10 снижается. Возможно, ЛСТ, взаимодействуя с формальдегидом в ходе синтеза, снижает количество формальдегида, вступающего в реакцию с фенолом, что приводит к росту содержания свободного фенола в готовой смоле. При этом из-за низкой химической активности ЛСТ по сравнению с фенолом общее содержание формальдегида в ЛФФС по сравнению с базовой ФФС увеличивается.

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (рис. 1) в синтезированных образцах удалось обнаружить только производные фенола и формальдегида. Сигналы, характерные для лигнина, на спектрах не наблюдаются. По аналогии с другими препаратами лигнина [Zakusilo et al., 2023], отсутствие сигналов ЛСТ можно объяснить низким содержанием ЛСТ в реакционной смеси даже при высокой степени замещения фенола. О взаимодействии лигнина с другими компонентами можно судить только по косвенным признакам, а именно по изменению доли ядер ^{13}C фенолоспиртов и фенолоформальдегидных олигомеров (ФФ-олигомеров).

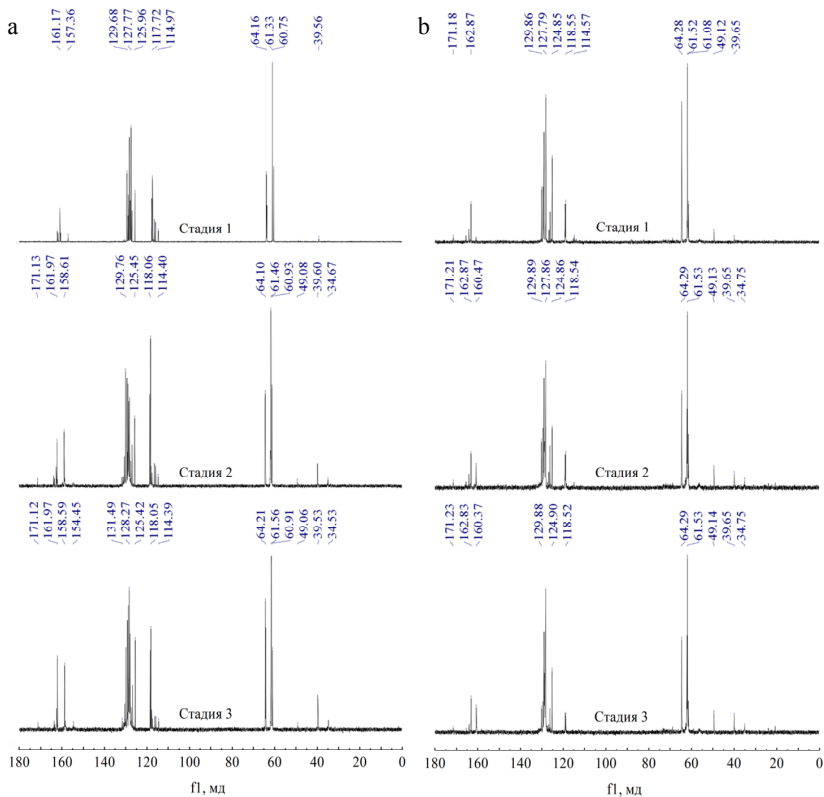


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C базовой фенолоформальдегидной смолы (а) и лигнофенолоформальдегидной смолы с 40% фенола, замещённого на лигносульфонаты (б), снятые на разных этапах синтеза (1000 МГц, D_2O)

Fig. 1. ^{13}C NMR spectra of base phenol-formaldehyde resin (a) and lignin-phenol-formaldehyde resin with 40% phenol replaced by lignosulfonates (b) after the three syntheses stage (1000 MHz, D_2O)

На первой стадии синтеза как ФФС (смола Б), так и ЛФФС образуются, главным образом, фенолоспирты. О незначительном содержании ФФОлигомеров в преконденсатах (реакционная смесь после первой стадии синтеза) свидетельствуют сигналы в области 39–41 м.д., характерные для метиленовой связи *para-para'*. На спектрах реакционной смеси после второй стадии синтеза появляются сигналы в области 33–36 м.д., характерные для метиленовых связей *ortho-para'*, что свидетельствует об углублении поликонденсации.

На спектрах всех синтезированных образцов на всех стадиях синтеза наблюдаются сигналы в области 115–119 м.д., характерные для свободного *орто*-положения ароматического кольца. Наличие свободных реакционных центров в ароматических кольцах подтверждает сравнительно низкую активность взаимодействия фенола с формальдегидом, что согласуется с результатами химического анализа синтезированных смол (табл. 3).

На спектрах всех синтезированных смол отсутствуют сигналы в области 81...87 м.д., относящиеся к производным свободного формальдегида. При использовании ЛСТ на спектрах появляются пики, характерные для диметиленэфирных связей. На спектрах ЛФФС выделяются пики, характерные для ядер ^{13}C метанола и формиат-иона (прочие компоненты), отсутствующие у базовой смолы. Поскольку в качестве источника формальдегида использовали безметанольное сырьё (параформ), появление метанола и солей муравьиной кислоты указывает на превращения формальдегида по реакции Канниццаро-Тищенко [Огородников, 1984].

Количественный анализ подтвердил значительное влияние ЛСТ на образование фенолоспиртов и ФФ-олигомеров (табл. 4–6). Как правило, увеличение количества формальдегида относительно фенола при синтезе ФФС приводит к полному расходу свободных реакционных центров ароматических колец [Christjanson et al., 2010], однако, согласно данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , свободные *орто*-положения остаются даже в готовых смолах, синтезированных при конечном соотношении $\text{Фе} : \text{Ф} = 1 : 3,0$ (образцы 30 и 40). Возможно, часть формальдегида расходуется на взаимодействие с ЛСТ, что приводит к сохранению в ароматических кольцах фенолоспиртов и ФФ-олигомеров свободных реакционных центров.

О вероятном взаимодействии формальдегида с ЛСТ также свидетельствует изменение доли ядер ^{13}C свободных *орто*-положений в ряду 10–40. Так, доля ядер ^{13}C , относящихся к свободным реакционным центрам, снижается до 30% фенола, замещённого на ЛСТ, и возрастает при дальнейшем замещении фенола. В ряду 10–30 уменьшение количества фенола в реакционной смеси сопровождается ростом количества формальдегида по отношению к фенолу согласно рецептуре смол; начиная с 30% фенола, замещённого на ЛСТ, количество формальдегида в реакционной смеси уменьшается вместе с фенолом и мольное соотношение $\text{Фе} : \text{Ф}$ далее не меняется (табл. 2). Возможно, в ряду 10–30 взаимодействие формальдегида с ЛСТ компенсируется увеличивающимся количеством формальдегида по отношению к фенолу; когда мольное соотношение $\text{Фе} : \text{Ф}$ фиксируется на заданном уровне, действие лигнина приводит к росту содержания свободных *орто*-положений.

Таблица 4

Характеристики спектров ЯМР ^{13}C образцов на первой стадии синтеза
 ^{13}C NMR assignments and their quantitative analysis results
of investigated resins after first synthesis stage

Структура	Химический сдвиг, м.д.	Обозначение смолы				
		Б	10	20	30	40
Метиленовый углерод	–	$\frac{29,13}{100}$	$\frac{33,48}{100}$	$\frac{34,68}{100}$	$\frac{36,57}{100}$	$\frac{35,40}{100}$
Метиленовые связи <i>para</i> –CH ₂ – <i>para</i> ’	– 39,0–41,0	1,87 1,87	1,65 1,65	1,65 1,65	1,65 1,65	1,16 1,16
Эфирные структуры Ф–CH ₂ –O–CH ₂ –Ф	– 70,0–72,0	– –	– –	– –	– –	0,35 –
Ф–CH ₂ –O–CH ₂ OH	65,7–70,6	–	–	–	–	0,35
Метилольные группы <i>ortho</i> –CH ₂ OH	– 61,4–62,3	98,13 63,87	98,35 66,81	98,35 64,00	98,35 63,61	98,49 63,59
<i>para</i> –CH ₂ OH	63,0–66,0	34,25	31,54	34,33	34,74	34,90
Ароматическое кольцо	–	$\frac{70,87}{100}$	$\frac{66,34}{100}$	$\frac{65,11}{100}$	$\frac{63,05}{100}$	$\frac{63,61}{100}$
св. <i>ortho</i> –положение	115–119	22,65	18,67	13,42	7,49	10,13
C2–C6	127–133	66,50	70,90	76,77	82,97	79,72
C1	152–164	10,86	10,44	9,82	9,54	10,15
Прочее	–	– $\frac{100}{100}$	$\frac{0,18}{100}$	$\frac{0,21}{100}$	$\frac{0,38}{100}$	$\frac{0,98}{100}$
Метанол	49,0–50,0	–	41,18	33,33	36,36	45,83
Формиат-ион	170–172	–	58,82	66,67	63,64	54,17

Схожим образом ЛСТ влияет на изменение общего содержания метиленового углерода. Так, в преконденсатах ЛФФС образцов 10, 20 и 30 по сравнению с образцом Б доля ядер ^{13}C метиленового углерода увеличивается, а в преконденсате образца 40 снижается (табл. 4). Возможно, при синтезе образца 40 часть формальдегида взаимодействует с ЛСТ и становится невидимой для спектроскопии; в ряду 10–30 взаимодействие формальдегида с ЛСТ также возможно, но снижение доли метиленового углерода для преконденсатов 10, 20 и 30 компенсируется увеличением количества формальдегида по отношению к фенолу.

Таблица 5

Характеристики спектров ЯМР ^{13}C образцов на второй стадии синтеза
 ^{13}C NMR assignments and their quantitative analysis results
of investigated resins after second synthesis stage

Структура	Химический сдвиг, м.д.	Обозначение смолы				
		Б	10	20	30	40
Метиленовый углерод	–	$\frac{29,35}{100}$	$\frac{35,30}{100}$	$\frac{34,41}{100}$	$\frac{36,11}{100}$	$\frac{33,73}{100}$
Метиленовые связи	–	11,12	8,13	9,89	8,79	6,51
<i>орто</i> –CH ₂ – <i>пара</i> ’	33,0–35,9	3,31	2,24	2,98	2,46	1,57
<i>пара</i> –CH ₂ – <i>пара</i> ’	39,0–41,0	7,81	5,89	6,87	6,33	4,94
<i>пара</i> – <i>пара</i> ’ : <i>орто</i> – <i>пара</i> ’	–	1:0,42	1:0,38	1:0,43	1:0,39	1:0,32
Эфирные структуры	–	–	–	–	–	0,72
Ф–CH ₂ –O–CH ₂ –Ф	70,0–72,0	–	–	–	–	–
Ф–CH ₂ –O–CH ₂ OH	65,7–70,6	–	–	–	–	0,72
Метилольные группы	–	88,88	91,87	90,11	91,21	92,77
<i>орто</i> –CH ₂ OH	61,4–62,3	67,02	72,29	70,12	69,35	67,06
<i>пара</i> –CH ₂ OH	63,0–66,0	21,85	19,58	19,99	21,86	25,70
Ароматическое кольцо	–	$\frac{70,55}{100}$	$\frac{64,58}{100}$	$\frac{65,39}{100}$	$\frac{63,40}{100}$	$\frac{65,18}{100}$
св. <i>орто</i> –положение	115–119	18,02	14,30	10,32	5,58	8,52
C2–C6	127–133	71,35	74,63	79,90	84,85	79,13
C1	152–164	10,63	11,07	9,78	9,57	12,35
Прочее	–	$\frac{0,10}{100}$	$\frac{0,12}{100}$	$\frac{0,28}{100}$	$\frac{0,48}{100}$	$\frac{1,09}{100}$
Метанол	49,0–50,0	33,33	60,00	37,04	41,30	47,37
Формиат-ион	170–172	66,67	40,00	62,96	58,70	52,63

Поскольку в щелочной среде при поликонденсации фенолоспиртов в первую очередь образуются метиленовые связи *пара*–*пара*’, а связи *орто*–*орто*’ не образуются вовсе, о молекулярной массе ФФ-олигомеров косвенно можно судить по соотношению связей *пара*–*пара*’ и *орто*–*пара*’. Для олигомеров всех синтезированных смол количество связей *орто*–*пара*’ по отношению к связям *пара*–*пара*’ не превышает 1,00 (табл. 6), таким образом, как в ба-

зовой ФФС, так и во всех ЛФФС преобладают олигомеры, состоящие из двух остатков фенола, соединённых одной метиленовой связью *пара-пара'* (рис. 3а). Поскольку клеящие ФФС, как правило, содержат ФФ-олигомеры, состоящие из трёх-четырёх остатков фенола [Christjanson et al., 2007, 2010], глубину поликонденсации всех синтезированных смол можно считать недостаточной.

Таблица 6

Характеристики спектров ЯМР ^{13}C образцов на третьей стадии синтеза

^{13}C NMR assignments and their quantitative analysis results of investigated resins after third synthesis stage

Структура	Химический сдвиг, м.д.	Обозначение смолы				
		Б	10	20	30	40
Метиленовый углерод	–	$\frac{32,26}{100}$	$\frac{37,58}{100}$	$\frac{36,07}{100}$	$\frac{38,32}{100}$	$\frac{37,58}{100}$
Метиленовые связи	–	11,67	9,02	10,11	10,28	7,89
<i>орто</i> –CH ₂ – <i>пара'</i>	33,0–35,9	3,95	3,11	3,59	3,74	2,15
<i>пара</i> –CH ₂ – <i>пара'</i>	39,0–41,0	7,72	5,91	6,52	6,54	5,73
<i>пара-пара'</i> : <i>орто-пара'</i>	–	1:0,51	1:0,53	1:0,55	1:0,57	1:0,38
Эфирные структуры	–	–	–	–	0,18	0,50
Ф–CH ₂ –О–CH ₂ –Ф	70,0–72,0	–	–	–	–	–
Ф–CH ₂ –О–CH ₂ ОН	65,7–70,6	–	–	–	0,18	0,50
Метилольные группы	–	88,33	90,96	89,89	89,16	91,62
<i>орто</i> –CH ₂ ОН	61,4–62,3	68,84	73,76	72,52	71,37	71,34
<i>пара</i> –CH ₂ ОН	63,0–66,0	19,49	17,20	17,37	17,89	20,28
Ароматическое кольцо	–	$\frac{67,56}{100}$	$\frac{62,07}{100}$	$\frac{63,55}{100}$	$\frac{60,99}{100}$	$\frac{62,20}{100}$
св. <i>орто</i> –положение	115–119	12,67	9,28	4,59	2,93	4,33
C2–C6	127–133	76,23	79,73	85,09	87,47	86,14
C1	152–164	11,10	11,00	10,34	9,59	9,52
Прочее	–	$\frac{0,18}{100}$	$\frac{0,27}{100}$	$\frac{0,41}{100}$	$\frac{0,49}{100}$	$\frac{1,22}{100}$
Метанол	49,0–50,0	50,00	25,00	28,26	36,54	50,00
Формиат-ион	170–172	50,00	75,00	71,74	63,46	50,00

Влияние содержания лигнина в синтезированных смолах на свойства готовой продукции оценивали по результатам физико-механических испытаний ДСтП (табл. 7). Плиты на основе базовой ФФС отличаются низкими физико-механическими свойствами. Частичная замена фенола на ЛСТ позволяет несколько улучшить показатели ДСтП, однако даже самые прочные и водостойкие плиты среди образцов на основе синтезированных смол (ДСтП на основе смолы 20) отличаются в 1,9 раз меньшей прочностью при растяжении и на 20% бóльшим разбуханием в кипящей воде, чем плиты на основе промышленной СФЖ-3014. Единственный показатель, по которому плиты на основе ЛФФС не уступают плитам на основе СФЖ-3014 – содержание формальдегида.

Таблица 7

Физико-механические показатели древесностружечных плит**Physical and mechanical properties of particle boards**

Наименование показателя	Образец смолы					
	Б	10	20	30	40	СФЖ-3014
Плотность, кг/м ³	689	667	677	679	664	682
Прочность при изгибе, МПа	15,8	14,5	21,0	20,9	20,4	26,6
Прочность при растяжении, МПа	0,09	0,18	0,22	0,20	0,20	0,45
Разбухание по толщине, %						
в холодной воде за 24 ч	44	33	39	40	41	36
в кипящей воде за 1 ч	72	66	67	76	93	53
Водопоглощение, %						
в холодной воде за 24 ч	95	89	92	102	108	98
в кипящей воде за 1 ч	113	139	142	146	148	103
Содержание формальдегида, мг/100 г	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5
Показатели, приведённые к плотности 680 кг/м ³						
Прочность при изгибе, МПа	15,7	15,3	21,1	20,9	20,6	26,4
Прочность при растяжении, МПа	0,09	0,18	0,24	0,20	0,20	0,46
Разбухание по толщине, %						
в холодной воде за 24 ч	43	33	39	40	42	39
в кипящей воде за 1 ч	71	66	68	77	94	53

Одной из причин низких физико-механических свойств как базовой ФФС, так и ЛФФС может быть невысокая реакционная способность смол из-за высокого содержания щёлочи [Raju et al., 2009; Christjanson et al., 2010] и сравнительно низкой молекулярной массы ФФ-олигомеров, образующихся в ходе синтеза. Снижение содержания щёлочи в реакционной смеси позволяет повысить реакционную способность смол и интенсифицировать поликонденсацию. Среднещелочные [Raju et al., 2009] смолы синтезировали по следующей рецептуре, масс. ч.: фенол – 100, вода – 276,9, NaOH – 31,0, ЛСТ – 42,9, формальдегид (первая порция) – 86,16, формальдегид (вторая порция) – 9,57.

Таким образом, степень замещения фенола на ЛСТ в среднещелочных смолах составила 30%, содержание щёлочи – 3,7–3,9%. С целью увеличения молекулярной массы ФФ-олигомеров в ходе синтеза среднещелочных ЛФФС увеличили продолжительность выдержки реакционной смеси на второй стадии синтеза, т.к. именно на второй стадии, главным образом, идёт поликонденсация фенолоспиртов (табл. 5). Показатели среднещелочных ЛФФС, позволяющие судить об интенсивности поликонденсации, приведены на рис. 2.

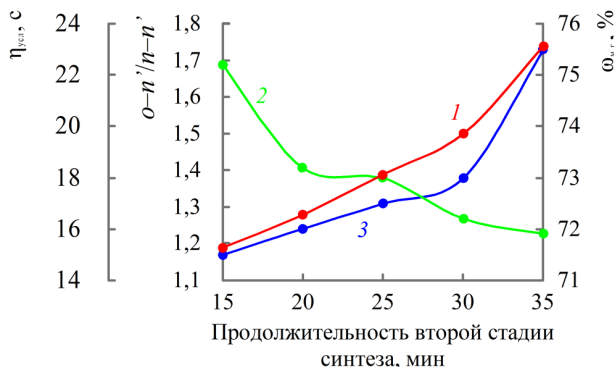


Рис. 2. Свойства среднещелочных лигнофенолформальдегидных смол, синтезированных при разной продолжительности второй стадии синтеза:

- 1 – доля метиленовых связей *орто-пара'* к одной связи *пара-пара'* ($o-p'/n-p'$);
 2 – доля ядер ^{13}C метиловых групп от метиленового углерода по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C ($\omega_{m.g.}, \%$); 3 – условная вязкость (η, c)

Fig. 2. Properties of medium alkaline lignin-phenol-formaldehyde resins prepared at different second stage time synthesis:

- 1 – ratio of *o,p'*- to *p,p'*-methylenes ($o-p'/p-p'$); 2 – methylol groups content calculation relative to methylene carbon according to ^{13}C NMR spectroscopy ($\omega_{m.g.}, \%$);
 3 – conditional viscosity (η, s)

Режим синтеза среднещелочной ЛФФС с продолжительностью выдержки реакционной смеси на второй стадии синтеза 15 мин совпадает с режимом синтеза смолы 30. При этом соотношение метиленовых связей *пара-пара'* : *орто-пара'* для ФФ-олигомеров среднещелочной смолы составляет 1 : 1,19, в то время как для олигомеров высокощелочной смолы 30 только 1 : 0,57 (табл. 6). Таким образом, подтверждается предположение о благоприятном влиянии снижения содержания щёлочи в реакционной смеси на интенсивность поликонденсации.

ФФ-олигомеры, составляющие среднещелочные ЛФФС, состоят, главным образом, из трёх остатков фенола, соединённых одной метиленовой связью *пара-пара'* и одной метиленовой связью *орто-пара'* (рис. 3б). С увеличением продолжительности выдержки реакционной смеси на второй стадии синтеза молекулярная масса олигомеров растёт, содержание метиловых групп в готовых смолах снижается. Увеличение молекулярной массы олигомеров сопровождается ростом условной вязкости ЛФФС.

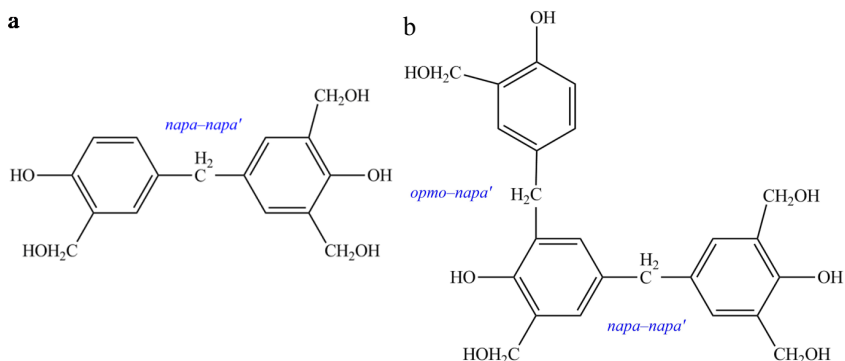


Рис. 3. Фенолоформальдегидные олигомеры высокощелочных (а) и среднещелочных (б) лигнофенолоформальдегидных смол

Fig. 3. Phenol-formaldehyde oligomers of high (a) and medium (b) alkaline lignin-phenol-formaldehyde resins

На физико-механических показателях ДСтП увеличение продолжительности синтеза ЛФФС сказывается неоднозначно (рис. 4). Смола, полученная при продолжительности второй стадии синтеза 15 мин, по прочности и водостойкости превосходит смолу 30. Увеличение продолжительности поликонденсации приводит к стабильному росту прочности при растяжении перпендикулярно пласти ДСтП, однако разбухание по толщине, как в хо-

лодной воде, так и при кипячении снижается только до 25 мин выдержки реакционной смеси на второй стадии. Дальнейшее увеличение продолжительности второй стадии негативно сказывается на водостойкости плит.

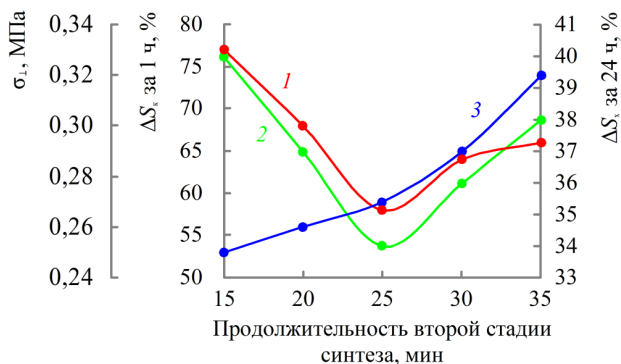


Рис. 4. Свойства древесностружечных плит на основе лигнофенолоформальдегидных смол:

1 – разбухание по толщине при кипячении образца в течение 1 ч (ΔS_k за 1 ч, %); 2 – разбухание по толщине при выдержке образца в холодной воде в течение 24 ч (ΔS_c за 24 ч, %); 3 – предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти ($\sigma_{\perp}$, МПа)

Fig. 4. Properties of the medium alkaline lignin-phenol-formaldehyde resins-based particleboard:

1 – thickness swelling after 1 h aging at boiling (ΔS_k at 1 h, %); 2 – thickness swelling after 24 h aging in cold water (ΔS_c at 24 h, %); 3 – internal bonding strength ($\sigma_{\perp}$, MPa)

По сравнению с ДСтП на основе лучшей высокощелочной ЛФФС (смола 20), плиты на основе лучшей среднещелочной смолы (смола, синтезированная при продолжительности второй стадии синтеза 25 мин) отличаются на 23% большей прочностью при растяжении перпендикулярно пласти, на 13,4% меньшим разбуханием в кипящей воде и на 12,8% меньшим разбуханием в холодной воде. Снижение содержания щёлочи в реакционной смеси и увеличение продолжительности поликонденсации позволяет значительно улучшить свойства ЛФФС, однако промышленной СФЖ-3014 самая лучшая среднещелочная ЛФФС по-прежнему уступает по способности обеспечивать высокие физико-механические показатели древесных плит.

Выводы.

1. Частичная замена фенола на технические лигносульфонаты натрия (ЛСТ) позволяет синтезировать лигнофенолоформальдегидные смолы (ЛФФС), не уступающие по своим физико-химическим характеристикам

базовой фенолоформальдегидной смоле (ФФС). При высоком содержании щёлочи в реакционной смеси (6,6–7,0%) лучшими показателями обладают смолы с 20% фенола, замещённого на ЛСТ;

2. В условиях синтеза высокощелочных лигнофенолоформальдегидных смол образуются фенолоформальдегидные олигомеры (ФФ-олигомеры) сравнительно низкой молекулярной массы, состоящие, главным образом, из двух остатков фенола. При высоком содержании щёлочи в реакционной смеси формальдегид взаимодействует с лигнином, главным образом, на первой стадии синтеза смол.

3. ЛФФС, синтезированные при высоком содержании щёлочи в реакционной смеси, отличаются низкой реакционной способностью, что приводит к невысокой прочности и водостойкости древесностружечных плит (ДСтП), изготовленных на их основе. Снижение содержания щёлочи в реакционной смеси до 3,7–3,9% позволяет повысить реакционную способность смол и физико-механические показатели ДСтП;

4. При увеличении продолжительности второй стадии синтеза ЛФФС (поликонденсация фенолоспиртов) растут молекулярная масса ФФ-олигомеров и условная вязкость смол, что приводит к увеличению прочности при растяжении перпендикулярно пласти ДСтП. Водостойкость плит при увеличении продолжительности второй стадии синтеза с 15 до 25 мин растёт, однако при дальнейшем увеличении до 35 мин снижается.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Васильев В.В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах // Бюллетень Ассоциации ЛЕСТЕХ. 2024. № 3(17). С. 32–35.

Евстигнеев Э.И. Проблемы валоризации лигнина // Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 11–33. DOI: 10.14258/jcprm.2022019211.

Кожеевников 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: 10.14258/jcrm.20230211737.

Мебельщики сдерживают рост цен // ЛесПромИнформ. 2024. №4 (182). URL: <https://lesprominform.ru/articles.html?id=6733> (дата обращения: 17.01.2025)

Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.

Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F., García J., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J. Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins // Biore-sour. Technol. 2005. Vol. 96, iss. 9. P. 1013–1018. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.09.009.

Aro T., Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin // ChemSusChem. 2017. Vol. 10, iss. 9. P. 1861–1877. DOI: 10.1002/cssc.201700082.

Christjanson P., Pehk T., Siimer K., Paju J. Structure of polycondensates from hydroxymethylphenols // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 107. P. 1226–1234. DOI: 10.1002/app.27171.

Christjanson P., Pehk T., Paju J. Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins // *Proc. Estonian Acad. Sci.* 2010. Vol. 59. P. 225–232. DOI: 10.3176/proc.2010.3.05.

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 // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. Vol. 135, iss. 8. Art. no. 45893. DOI: 10.1002/app.45893.

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. Vol. 13(23). Art. no. 4196. DOI: 10.3390/polym13234196.

Mantanis G.I., Athanassiadou E.Th., Barbu M.C., Wijnendaele K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries // *Wood Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 13, iss. 2. P. 104–116. DOI: 10.1080/17480272.2017.1396622.

Paju J., Pehk T., Christjanson P. Structure of phenol-formaldehyde polycondensates // *Proc. Estonian Acad. Sci.* 2009. Vol. 58. P. 45–52. DOI: 10.3176/proc.2009.1.08.

Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. Wood Composites and Their Polymer Binders // *Polymers*. 2020. Vol. 15, iss. 5. Art. no. 1115. DOI: 10.3390/polym12051115.

Zakusilo D.N., Evstigneyev E.I., Ivanov A.Y., Mazur A.S., Bessonova E.A., Mameri O.A., Vasilyev A.V. Structure of oxidized hydrolysis lignin // *J. Wood Chem. Technol.* 2023. Vol. 43, iss. 2. P. 103–115. DOI: 10.1080/02773813.2023.2187064.

References

Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F., García J., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J. Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Bioresour. Technol.*, 2005, vol. 96, iss. 9, pp. 1013–1018. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.09.009.

Aro T., Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem.*, 2017, vol. 10, iss. 9, pp. 1861–1877. DOI: 10.1002/cssc.201700082.

Christjanson P., Pehk T., Siimer K., Paju J. Structure of polycondensates from hydroxymethylphenols. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 107, pp. 1226–1234. DOI: 10.1002/app.27171.

Christjanson P., Pehk T., Paju J. Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins. *Proc. Estonian Acad. Sci.*, 2010, vol. 59, pp. 225–232. DOI: 10.3176/proc.2010.3.05.

Evstigneyev E.I. Lignin valorization problems. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 11–33. DOI: 10.14258/jcprm.2022019211. (In Russ.)

Furniture makers restrain price growth. *LesPromInform*, 2024, vol. 4 (182). URL: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=6733> (accessed January 17, 2025). (In Russ.)

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. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 135, iss. 8, art. no. 45893. DOI: 10.1002/app.45893.

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, vol. 13(23), art. no. 4196. DOI: 10.3390/polym13234196.

Kozhevnikov A.Yu., Shestakov S.L., Sypalova Yu.A. Issues of the structural organization of lignin and prospects for its processing. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 5–26. DOI: 10.14258/jcrm.20230211737. (In Russ.)

Mantanis G.I., Athanassiadou E.Th., Barbu M.C., Wijnendaele K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. *Wood Mater. Sci. Eng.*, 2017, vol. 13, iss. 2, pp. 104–116. DOI: 10.1080/17480272.2017.1396622.

Ogorodnikov S.K. Formaldehyde. Leningrad: Chemistry, 1984. 280 p. (In Russ.)

Paju J., Pehk T., Christjanson P. Structure of phenol-formaldehyde polycondensates. *Proc. Estonian Acad. Sci.*, 2009, vol. 58, pp. 45–52. DOI: 10.3176/proc.2009.1.08.

Pizzi A., Papadopoulos A.N., Policardi F. Wood Composites and Their Polymer Binders. *Polymers*, 2020, vol. 15, iss. 5, art. no. 1115. DOI: 10.3390/polym12051115.

Vasiliev V.V. Rapid method for determining formaldehyde content in wood boards. *Bulletin of the LESTECH Association*, 2024, no. 3(17), pp. 32–35. (In Russ.)

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. *J. Wood Chem. Technol.*, 2023, vol. 43, iss. 2, pp. 103–115. DOI: 10.1080/02773813.2023.2187064.

Материал поступил в редакцию 28.01.2025

Глазунова М.Г., Иванов Д.В. Влияние содержания щёлочи и продолжительности синтеза на свойства лигнофенолоформальдегидных смол, синтезированных с использованием технических лигносульфонатов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2025. Вып. 253. С. 341–359. DOI: 10.21266/2079-4304.2025.253.341-359

Изучены состав и свойства лигнофенолоформальдегидных смол, синтезированных с использованием технических лигносульфонатов натрия. На первом этапе синтезировали высокощелочные смолы, замещая до 40% фенола на лигносульфонаты; на втором этапе синтезировали среднещелочные смолы с 30% замещённого на лигносульфонаты фенола, варьируя продолжительность этапа поликонденсации с 15 до 35 мин. Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C установлено,

что высокощелочные смолы содержат преимущественно фенолоформальдегидные олигомеры невысокой молекулярной массы, состоящие из двух остатков фенола; взаимодействие формальдегида с лигносульфонатами идёт преимущественно на первой стадии синтеза, в ходе выдержки реакционной смеси при 55–60 °С. Высокощелочные лигнофенолоформальдегидные смолы, синтезированные при замещении 20% фенола на лигносульфонаты, обеспечивают самые высокие физико-механические показатели древесностружечных плит среди всех высокощелочных смол, однако плиты, изготовленные с их использованием, значительно уступают плитам, изготовленным с использованием промышленной фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014. Снижение содержания щёлочи и увеличение продолжительности выдержки реакционной смеси при 96–98 °С позволяет значительно повысить молекулярную массу фенолоформальдегидных олигомеров и улучшить физико-механические показатели древесностружечных плит на основе лигнофенолоформальдегидных смол. Фенолоформальдегидные олигомеры среднещелочных смол состоят, главным образом, из трёх остатков фенола. Древесностружечные плиты на основе среднещелочных смол, синтезированных при выдержке реакционной смеси при 96–98 °С в течение 25 мин, соответствуют всем требованиям стандарта, однако плиты на основе среднещелочных лигнофенолоформальдегидных смол по-прежнему уступают плитам на основе СФЖ-3014.

Ключевые слова: лигносульфонаты, лигнофенолоформальдегидная смола, фенолоформальдегидная смола, поликонденсация, древесностружечные плиты.

Glazunova M.G., Ivanov D.V. Effect of alkali content and synthesis duration on the properties of lignin-phenol-formaldehyde resins prepared with technical lignosulfonates. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2025, iss. 253, pp. 341–359 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2025.253.341-359

The structure and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins prepared using technical sodium lignosulfonates were researched. At the first stage, highly alkaline resins were synthesized by replacing up to 40% of phenol with lignosulfonates; at the second stage, medium alkaline resins were synthesized with 30% phenol substituted by lignosulfonates, varying the duration of the polycondensation stage from 15 to 35 min. Based on the results of ¹³C NMR spectroscopy method it was suggested that highly alkaline resins contain predominantly phenol-formaldehyde oligomers of low molecular weight; the interaction of formaldehyde with lignosulfonates occurs mainly at the first stage of synthesis (at 55–60 °C). Highly alkaline lignin-phenol-formaldehyde resins with 20% phenol replaced by lignosulfonates provide the highest physical and mechanical properties among all highly alkaline resins. However, boards manufactured using highly alkaline lignin-phenol-formaldehyde are significantly

inferior to boards manufactured using industrial phenol-formaldehyde resin SFZh-3014. Reducing the alkali content and increasing the duration of resin holding at 96–98 °C (second stage) allows to significantly increase the molecular weight of phenol-formaldehyde oligomers and improve the properties of lignin-phenol-formaldehyde resins-based particleboard. Phenol-formaldehyde oligomers of medium alkaline resins have a relatively high molecular weight. Particleboards based on medium alkaline resins synthesized with a second stage duration of 25 min meet all the requirements of the state standard. However, boards based on medium alkaline lignin-phenol-formaldehyde resins are still inferior to boards based on SFZh-3014.

Key words: lignosulfonates, lignin-phenol-formaldehyde resin, phenol-formaldehyde resin, polycondensation, particleboard.

ГЛАЗУНОВА Маргарита Геннадьевна – аспирант кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова. ORCID: 0000-0003-0778-6205. SPIN-код: 9753-1150.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: rita.mg.1212@yandex.ru

GLAZUNOVA Margarita G. – PhD student of the Department of Technology of Wood and Cellulose Composite Materials at St.Petersburg State Forestry University.

194021. Institutskiy per. 5. St. Petersburg, Russia. E-mail: rita.mg.1212@yandex.ru

ИВАНОВ Даниил Валерьевич – доцент кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук. ORCID: 0000-0002-0001-2461. SPIN-код: 7886-4755. ResearcherID: ABF-7853-2020. SCOPUS AuthorID: 57211013094.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ivanov.d.v.SPB@yandex.ru

IVANOV Daniil V. – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Wood and Cellulose Composite Materials Technology at St.Petersburg State Forest Technical University. ORCID: 0000-0002-0001-2461. SPIN-code: 7886-4755. ResearcherID: ABF-7853-2020. SCOPUS Author ID: 57211013094.

194021. Institutskiy per. 5. St. Petersburg, Russia. E-mail: ivanov.d.v.SPB@yandex.ru