

Научная статья

УДК 674-416; 674.049.3

DOI: 10.37482/0536-1036-2026-3-133-149

Биорефайнинг древесного сырья: получение биоадгезива на основе гемицеллюлоз

С.Д. Пименов¹, канд. техн. наук, мл. науч. сотр.;

ResearcherID: [AAC-9435-2020](https://orcid.org/0000-0001-6042-0021), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6042-0021>

А.И. Сизов¹, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: [AAI-2030-2020](https://orcid.org/0000-0001-9412-5557),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9412-5557>

И.В. Кручина-Богданов², канд. хим. наук; ResearcherID: [JTU-2141-2023](https://orcid.org/0000-0001-5779-5404),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5779-5404>

А.А. Добровольский¹, канд. с.-х. наук, доц.; ResearcherID: [ABF-7706-2020](https://orcid.org/0000-0002-6816-4912),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6816-4912>

С.Р. Мамбетова¹, аспирант; ResearcherID: [OVZ-9120-2025](https://orcid.org/0000-0003-4617-7824),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4617-7824>

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, лит. У, Санкт-Петербург, Россия, 194021; chudopim@mail.ru[✉], alexander-83@yandex.ru, sofya.mam@icloud.com

²ООО «АМТ», Абонетский ящик, д. 70, Санкт-Петербург, Россия, 197022; igogo011@gmail.com

Поступила в редакцию 20.11.25 / Одобрена после рецензирования 05.02.26 / Принята к печати 09.02.26

Аннотация. Разработана ресурсоэффективная технология биорефайнинга лигноцеллюлозного сырья, направленная на получение древесной дегидратационной смолы – биоадгезива. Процесс реализуется прямым способом из гемицеллюлоз посредством парофазного гидролиза и последующей сушки в кислородсодержащей среде и пригоден для масштабирования. Показано, что при сушке гидролизат-массы протекает кислотно-катализируемая дегидратация пентоз с образованием реакционноспособных углеводных интермедиатов и их последующей олигомеризации/карбонизации («гуминоподобные» конденсаты); средняя молекулярная масса водорастворимых продуктов возрастает с ~195 до ~296 Да. По данным FTIR, происходит дегидратация углеводной фазы (ослабление ОН-полос 3350–3400 см⁻¹ и С–О/С–О–С-полос 1150–1040 см⁻¹) и карбонильных групп (1705–1710 см⁻¹), а по данным ¹³С ЯМР – увеличение вкладов С=О и О-алкил-центров не сопровождается появлением отчетливых ароматических или фурановых сигнатур, что соответствует формированию конденсированной «гуминоподобной» сети. Смола отверждается при 180 °С за 22–27 с; при введении H₂SO₄ ≥6 % (от сухого вещества смолы) после желатинизации образуется водонерастворимая масса. На основе древесной дегидратационной смолы получены древесноволокнистые плиты высокой плотности с повышенной водостойкостью (разбухание 6–21 % за 24 ч), что сопоставимо с современными биоадгезивами и превосходит типичные составы по стойкости к воде. Эмиссия формальдегида по методу WKI составила 1,7 мг/100 г. Результаты соотносятся с текущими трендами биоадгезивов на основе лигнина, танинов и полисахаридов, демонстрируя возможность полного отказа от формальдегида при приемлемых физико-механических свойствах готового продукта.

© Пименов С.Д., Сизов А.И., Кручина-Богданов И.В., Добровольский А.А., Мамбетова С.Р., 2026

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

Ключевые слова: биорефайнинг, древесные композиционные материалы, клеевые массы, дегидратация, олигомеризация, гидролиз гемицеллюлоз, биоэкономика, возобновляемое сырье

Для цитирования: Пименов С.Д., Сизов А.И., Кручина-Богданов И.В., Добровольский А.А., Мамбетова С.Р. Биорефайнинг древесного сырья: получение биоадгезива на основе гемицеллюлоз // Изв. вузов. Лесн. журн. 2026. № 3. С. 133–149. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2026-3-133-149>

Original article

Biorefining of Wood Feedstock: Production of a Hemicellulose-Based Bioadhesive

Sergey D. Pimenov[✉], Candidate of Engineering, Junior Research Scientist;

ResearcherID: [AAC-9435-2020](https://orcid.org/0000-0001-6042-0021), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6042-0021>

Alexander I. Sizov¹, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.; ResearcherID: [AAI-2030-2020](https://orcid.org/0000-0001-9412-5557),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9412-5557>

Igor V. Kruchina-Bogdanov², Candidate of Chemistry; ResearcherID: [JTU-2141-2023](https://orcid.org/0000-0001-5779-5404),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5779-5404>

Alexander A. Dobrovolsky¹, Candidate of Agriculture, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [ABF-7706-2020](https://orcid.org/0000-0002-6816-4912), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6816-4912>

Sofya R. Mambetova¹, Postgraduate Student; ResearcherID: [OVZ-9120-2025](https://orcid.org/0000-0003-4617-7824),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4617-7824>

¹Saint Petersburg State Forest Technical University, Institutskiy per., 5, Liter U, Saint Petersburg, Russia, 194021; chudopim@mail.ru[✉], alexander-83@yandex.ru, sofya.mam@icloud.com

²ООО “АМТ”, PO Box 70, Saint Petersburg, Russia, 197022; igogo011@gmail.com

Received on November 20, 2025 / Approved after reviewing on February 5, 2026 / Accepted on February 9, 2026

Abstract. A resource-efficient biorefining technology for lignocellulosic feedstock has been developed to obtain a wood dehydration resin (WDR) as a bio-adhesive. The process is implemented directly from hemicelluloses via steam-phase hydrolysis followed by drying in an oxygen-containing atmosphere and is suitable for industrial scale. It was demonstrated that when drying of the hydrolysate mass, acid-catalyzed dehydration of pentoses occurs with the formation of reactive carbohydrate intermediates and their subsequent oligomerization/carbonization (“humic-like” condensates); the average molecular weight of water-soluble products increases from ~195 to ~296 Da. FTIR data register signatures of dehydration of the carbohydrate phase (attenuation of OH bands at 3350–3400 cm⁻¹ and C–O/C–O–C bands at 1150–1040 cm⁻¹) and an increase in carbonyl groups (1705–1710 cm⁻¹), while ¹³C NMR shows increased contributions of C=O and O-alkyl centers without distinct aromatic or furan signatures, consistent with the formation of a condensed humic-like network. The resin gelling was observed at 180 °C within 22–27 s; upon addition of H₂SO₄ ≥ 6 % (based on resin solids) the gel becomes water-insoluble. High-density fiberboards (HDF) produced with the resin exhibited enhanced water resistance (thickness swelling 6–21 % after 24 h), which is comparable to modern bio-adhesives and outperforms typical starch-based formulations in water resistance. Formaldehyde emission by the WKI method was as low as 1.7 mg/100 g. These results align with current trends in lignin-, tannin-, and polysaccharide-based bio-

adhesives, demonstrating the possibility of eliminating formaldehyde while maintaining acceptable physico-mechanical properties.

Keywords: biorefining, wood-based composites, adhesive systems, dehydration, oligomerization, hemicellulose hydrolysis, bioeconomy, renewable feedstock

For citation: Pimenov S.D., Sizov A.I., Kruchina-Bogdanov I.V., Dobrovolsky A.A., Mambetova S.R. Biorefining of Wood Feedstock: Production of a Hemicellulose-Based Bioadhesive. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2026, no. 3, pp. 133–149. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2026-3-133-149>

Введение

Переход к устойчивой биоэкономике, основанной на использовании возобновляемых биологических ресурсов, является одним из ключевых вызовов современности [2, 15, 20]. В контексте лесного и химического комплексов это подразумевает разработку новых материалов и технологий, замещающих продукты нефтехимии. Древесные композиционные материалы (ДКМ), такие как древесностружечные плиты (ДСтП), фанера или древесноволокнистые плиты (ДВП), широко используются в строительстве и мебельной промышленности. Традиционно они производятся с применением синтетических смол, в т. ч. формальдегидных, изоцианатных, поливинилацетатных [3]. При этом растущие опасения по поводу выбросов формальдегида и зависимость от ископаемых ресурсов стимулируют разработку клеевых композиций на основе возобновляемых ресурсов, таких как лигнин, крахмал, танины, белки или гемицеллюлозы [18, 19, 27, 35].

Исследования в области адгезивов на основе танинов и сахарозы показали, что кислотный катализ позволяет значительно снизить температуру отверждения таких композиций, что делает процесс более энергоэффективным [23, 29, 30]. Перспективным направлением является использование белковых изолятов (соевого, хлопкового) и их смесей с полисахаридами (ксиланом, крахмалом), что дает возможность варьировать свойства клея и снижать его стоимость [13, 19, 20, 34]. Активно изучаются также композиции на основе лигнина и танинов, извлекаемых из сельскохозяйственных отходов, для производства плит интерьерного назначения [16, 32, 33]. Рассматривается возможность частичной замены фенола и формальдегида биоальтернативами (лигнин- и фуран-содержащими системами), что снижает зависимость производства от нефтехимии [14, 16, 26].

Несмотря на активные исследования, слабые адгезионные свойства многих биополимеров приводят к тому, что большинство разработок способно лишь частично заменить синтетические смолы и не решает проблему фундаментально [15, 20]. Поэтому важнейшей задачей является создание высокоэффективных адгезивов, синтезированных из возобновляемого сырья.

Фенолформальдегидные смолы, являющиеся стандартом для плит повышенной влагостойкости, производятся из фенола – нефтехимического продукта. Рост цен на нефть и экологические требования стимулируют поиск альтернатив [3]. Древесина сама по себе – возобновляемый и экологичный материал, однако для производства ДКМ требуются большие количества синтетических клеев, часто содержащих вредные вещества. В связи с этим желателен сокращать использование синтетического клея [2].

Исследования [18, 29, 30] показали, что природные клеи требуют дополнительной модификации или ввода катализаторов, плиты без добавления связующего имеют ограниченную сырьевую базу и неудовлетворительные свойства, а методы активации предполагают использование агрессивных реагентов [1, 7]. Таким образом, актуальны разработки безопасных и экологичных клеев природного происхождения.

В данном исследовании мы предлагаем новый подход к синтезу древесной дегидратационной смолы (ДДС) из гемицеллюлозного сырья. Разработанная смола позиционируется как ключевой продукт для биоэкономики лесного сектора, позволяющий создавать конкурентоспособные ДКМ без использования летучего и токсичного формальдегида (предельно допустимая эмиссия для класса E2 3,5–8,0 мг/м²-ч, для E1 – менее 3,5 мг/м²-ч и для E0,5 – менее 1,8 мг/м²-ч) с минимальной зависимостью от ископаемых ресурсов [2, 15, 20].

Целью настоящей работы является создание ресурсо- и энергоэффективной технологии получения олигомерной смолы из пентозосодержащих растительных материалов для производства ДКМ.

Разработан новый вид ДДС для использования в производстве древесных композиционных материалов. Опытные образцы ДКМ на основе ДДС показали возможность получения прочных водостойких ДСтП и ДВП без использования токсичного формальдегида. ДДС в значительной степени экологична, производится из гемицеллюлоз возобновляемого растительного сырья методом парового гидролиза и не содержит летучих токсичных компонентов [5, 7].

При производстве ДСтП и ДВП наиболее широкое распространение получили клеевые массы на основе карбамидоформальдегидных смол (КФС). Они дешевы, бесцветны, имеют высокую скорость отверждения, а изделия на их основе характеризуются прочностью. Вместе с тем древесные плиты и фанера, склеенные КФС, имеют невысокую водостойкость, а при современном развитии промышленности и массовом использовании фанеры и древесных плит в качестве напольных покрытий и отделочных строительных материалов существует серьезная опасность превышения фонового уровня формальдегида в жилых и офисных помещениях.

Радикальным способом решения проблемы формальдегидных клеевых масс для производства ДКМ является полный отказ от формальдегида с заменой на новые экологичные смолы. Работы в этом направлении во всем мире ведутся на протяжении последних десятилетий. Предложено большое количество видов смол для производства ДКМ, в т. ч. эпоксидные, полиуретановые, поливинилацетатные, основу которых составляют короткоцепные олигомеры [3]. Использование этих смол часто ограничено высокой стоимостью и/или отсутствием требуемых эксплуатационных свойств готовых материалов [20].

Большая часть разработанных в последнее время клеевых масс изготавливается из нефтехимического сырья и имеет низкую экологическую составляющую. Исключением являются смолы на основе возобновляемого растительного сырья – фурфурола или его производных [8, 17]. Эти смолы при повышенных температурах в присутствии кислотных катализаторов конденсируются и образуют сшитые терморезистивные полимеры; такие клеевые композиции обладают хорошими прочностью и водостойкостью. Тем не менее, фурфурольные смолы практически не используются ввиду высокой стоимости фурфурола [4, 8].

Фурфурол получают из гемицеллюлоз растительных материалов путем кислотного гидролиза и последующей дегидратации образующихся пентозных сахаров. Гидролиз гемицеллюлоз происходит в гетерогенных условиях на границе твердой и жидкой фаз при температурах выше 150 °С в присутствии сильных минеральных кислот; далее в растворе пентозы дегидратируются с отщеплением 3 молекул воды и образованием фурфурола [4, 9, 17].

Дегидратация пентоз в водных растворах минеральных кислот представляет собой систему сопряженных превращений, где ксилопиранозная форма дает фурфурол через 2,5-ангидридные интермедиаты; процесс хорошо описывается реакцией первого порядка и чувствителен к массопереносу и кислотности [17, 22]. Существующая технология промышленного получения фурфурола дает невысокий выход (около 4–8 %) и требует значительных энергетических затрат [4]. Причиной низкого выхода является склонность фурфурола к глубокой конденсации в кислых растворах с образованием гуминов – нерастворимых сетчатых полимеров [25, 31].

С целью увеличения выхода фурфурола дегидратацию пентоз в водных растворах предлагали проводить в двухфазных системах с экстрагентами (толуол, метилизобутилкетон), где образующийся фурфурол диффундирует из водной фазы в органическую, что снижает вторичную конденсацию. Высокие выходы (до 90 % от теоретического) получены при дегидратации в среде γ -валеролактона при 200–230 °С [11, 24].

Дегидратация растворов ксилозы на твердофазных катализаторах – цеолитах в Н-форме – показала, что развитая пористость и кислотные центры последних обеспечивают проникновение сахаров в поры, последующую дегидратацию и ограничение глубокой конденсации фурфурола (формирование фуран-олигомеров), что уменьшает образование гуминов [22], т. е. проведение процесса в капиллярных системах сокращает глубину конденсации фурфурола, приводя преимущественно к олигомеризации.

Древесина лиственных пород относится к категории капиллярно-пористых материалов. Капилляры и трахеиды составляют до 40 % общего объема древесины, со средним диаметром пор для березы порядка 20–30 мкм [9, 10]. Можно предположить, что в случае проведения гидролиза гемицеллюлоз и последующей дегидратации древесина выступит не только как источник пентоз, но и как капиллярная система, исключая глубокую конденсацию фурфурола и обеспечивающая высокий выход олигомеров.

Следует также отметить, что фурфурол является высокореакционным соединением и при взаимодействии с кислородом образует перекиси/гидроперекиси, инициирующие радикальную поликонденсацию. Поликонденсация протекает особенно интенсивно в присутствии минеральных кислот при температуре более 60 °С; в бескислородной среде образование олигомерных продуктов существенно подавлено [25, 31].

Объекты и методы исследования

При разработке технологии получения олигомерных смол в качестве сырья использовали опилки из окоренной березовой древесины после проведения парофазного гидролиза гемицеллюлоз. Березовые опилки с размером частиц 2–5 мм и содержанием легкогидролизуемых полисахаридов 25,17 % гидролизо-

вали при влажности 40 %. Для этого древесину влажностью 6–7 % смешивали с разбавленным раствором серной кислоты в количестве 1,0–3,0 % от массы сухой древесины и выдерживали для равномерной пропитки 12 ч. Парофазный гидролиз проводили в автоклаве при 150–160 °С в течение 30–60 мин [1], затем массу сушили при 100–140 °С в конвекции до остаточной влажности 6–12 %. В процессе сушки протекали реакции дегидратации и конденсации с формированием водонерастворимой смолы.

Аликвоты гидролизат-массы, отобранные при сушке, экстрагировали горячей водой, а экстракт и сухой остаток анализировали химическими методами в соответствии с [8, 9].

Опытные ДВП высокой плотности размером 200×200×3,2 мм формовали «сухим» способом при 180–200 °С и удельном давлении 5,6 МПа. Смолу наносили на волокно в виде 50%-го раствора путем пневматического диспергирования и высушивали до относительной влажности 7–8 %. Количество смолы составляло 15 % от массы абсолютно сухого волокна. Плиты испытывали по ТСН-20/ГОСТ 32276–2013 [6]; эмиссию формальдегида определяли перфораторным методом WKI (EN 120).

Использованы следующие физико-химические методы: ИК-спектроскопия (Фурье-спектрофотометр ФСМ-2203: 4000–400 см⁻¹, KBr), ¹³С-ЯМР (растворитель: Н₂О+D₂О); гель-хроматография на сефадексе G-15 для водорастворимой фракции (стеклянная колонка 11×249, детектор рефрактометрический RI model 504 Gasukuro Kogyo, Япония; элюент – водный раствор сульфата аммония 3,0 г/л, с расходом 40 мл/ч, анализ проводили при комнатной температуре); термогравиметрический анализ (Netzsch TG 209 F1: 30–580 °С, 10 К/мин, Ar, 10–13 мг, алюминиевый тигель с проколотой крышкой).

Результаты исследования и их обсуждение

Материальный баланс при дегидратации. На рис. 1 приведены графики изменения содержания редуцирующих (РВ), водорастворимых и нелетучих веществ в гидролизат-массе в процессе сушки при температуре 120 °С.

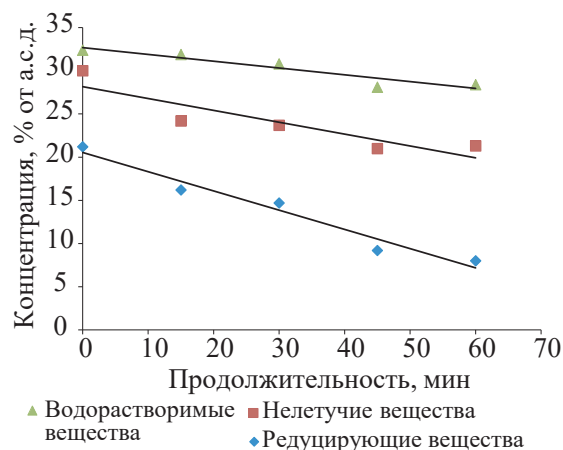


Рис. 1. Изменение содержания РВ, водорастворимых и растворимых сухих веществ в гидролизат-массе в процессе сушки при температуре 120 °С

Fig. 1. Changes in the contents of reducing substances (RS), water-soluble substances, and soluble solids in the hydrolysate mass during drying at an air temperature of 120 °С

Как видно из графиков, в процессе парофазного гидролиза более 32 % сухой массы древесины перешло в растворимое состояние. Из этого количества

28 % составляли растворимые сухие вещества, в т. ч. более 21 % РВ. Полученные данные хорошо соответствуют литературным данным по гидролизу гемицеллюлоз древесины березы [5, 9]. При сушке гидролизат-массы остаточное количество сухих веществ изменялось незначительно, в то время как уровень растворимых сухих веществ в экстракте снижался на 30 %, а РВ – более чем на 60 %. Эти изменения являются следствием кислотно-катализируемой дегидратации пентоз с образованием реакционноспособных углеводных интермедиатов и их последующей олигомеризации/карбонизации («гуминоподобные» конденсаты), что приводит к закреплению массы; накопление свободного фурфурола при этом не является определяющим фактором [17, 25, 31].

Разница между содержанием компонентов древесины, перешедших в раствор, и растворимыми сухими веществами стала следствием наличия в экстракте летучих соединений – уксусной и муравьиной кислот, удаляемых при сушке (анализ показал наличие в конденсате 17,6 г/кг уксусной и 6,6 г/кг муравьиной кислоты).

Молекулярно-массовое распределение. Для экстрактов гидролизат-массы, полученных в процессе сушки, был проведен анализ молекулярно-массового распределения (ММР) компонентов методом гель-хроматографии.

На рис. 2 представлены характерные хроматографические кривые ММР образцов экстракта, полученных сушкой гидролизат-массы при температуре 100 °С с расходом 1 л/мин. В табл. 1 показаны результаты изменения молекулярной массы компонентов экстракта в зависимости от продолжительности сушки.

Рис. 2. Хроматограммы образцов экстракта древесной дегидратационной смолы в зависимости от продолжительности сушки

Fig. 2. Chromatography of extract samples of the wood dehydration resin as a function of drying duration

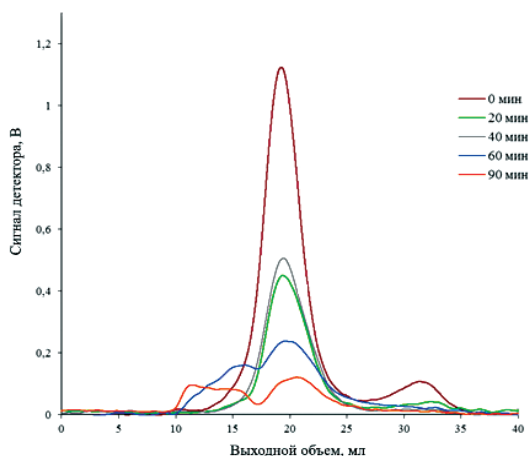


Таблица 1

Изменение молекулярной массы компонентов экстракта гидролизат-массы (%) при различной продолжительности сушки

Change in the molecular weight of the hydrolysate mass (%) extract components at different drying times

Продолжительность сушки, мин	Фракционный состав, Да				
	>700	550–700	275–550	100–275	<100
0	1,0	0,7	11,1	70,6	16,7
20	0,3	0,4	7,7	73,7	17,8
40	0,4	0,2	8,9	77,8	12,8
60	5,2	5,5	23,0	45,4	21,0
90	15,3	8,4	18,8	40,3	17,3

Как видно из табл. 1, на первой стадии сушки водорастворимые компоненты гидролизат-массы представлены в основном веществами с молекулярной массой менее 275 Да, которые элюируются с выходным объемом более 20 мл. По мере увеличения продолжительности сушки заметна конденсация растворимых продуктов с образованием более крупных олигомеров, при этом средневзвешенная молекулярная масса компонентов возрастает с 195 до 296 Да. Общее количество олигомеров с молекулярной массой выше 275 Да к окончанию сушки составляет более 40 % общей массы сухих веществ экстракта гидролизат-массы [17, 31].

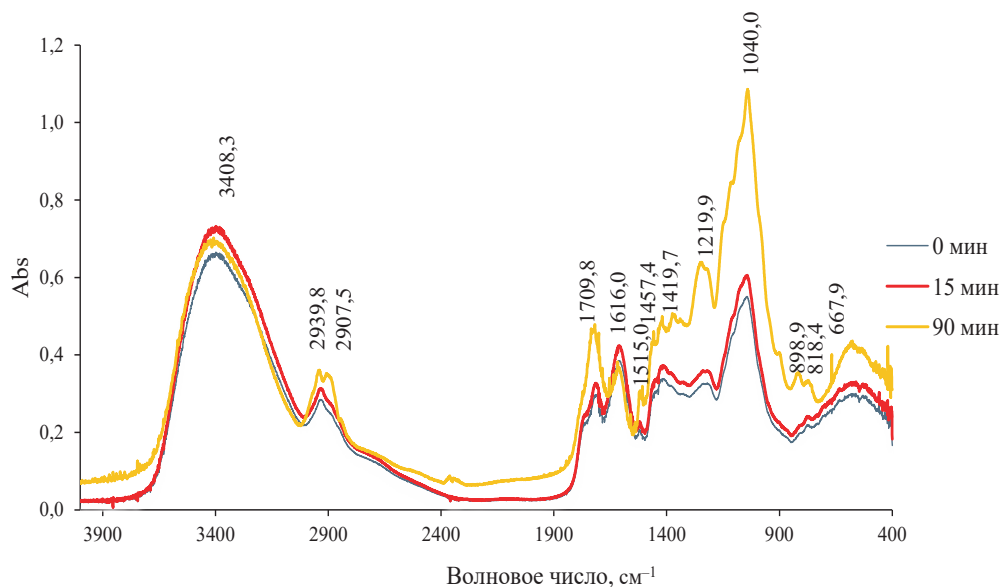


Рис. 3. ИК-спектры ДДС в процессе дегидратации при 100 °С и продолжительности 0, 15 и 90 мин

Fig. 3. IR spectra of the wood dehydration resin (WDR) during dehydration at 100 °C (0, 15 and 90 min)

ИК-спектроскопия. На основе анализа ИК-спектров (рис. 3) ДДС в процессе термообработки сделан вывод о значительных структурных изменениях компонентов экстракта. По мере протекания процесса происходит уменьшение интенсивности полос в области 3350–3400 см⁻¹, что свидетельствует о дегидратации фенольных и спиртовых гидроксильных групп. Значительное увеличение интенсивности пика при 1705–1710 см⁻¹ указывает на активное окисление боковых цепей лигнина с образованием карбонильных и, возможно, хиноидных структур. В то же время стабильность характеристических пиков ароматического скелета (1595–1605 и 1510–1515 см⁻¹) подтверждает сохранение основной ароматической структуры лигнина. На деградацию углеводного компонента указывает заметное уменьшение интенсивностей полос в области 1150–1040 см⁻¹, связанных с С–О-колебаниями целлюлозы и гемицеллюлоз. Незначительные изменения алкильных С–Н-полос (2900–2850 см⁻¹) демонстрируют относительную стабильность этих фрагментов. Уменьшение интенсивности пиков в области 1265–1270 и 1030–1040 см⁻¹ отражает умеренные структурные изменения фенольных групп и продолжающуюся деградацию углеводов, что типично для процессов отверждения.

Таким образом, процесс сушки может быть связан с конденсацией и окислением лигнина с формированием более плотной 3-мерной сетки, что объясняет повышение гидрофобности и термостабильности конечной смолы.

^{13}C ЯМР. Анализ спектров ^{13}C ЯМР ДДС до и после термообработки выявил заметные структурные преобразования (рис. 4).

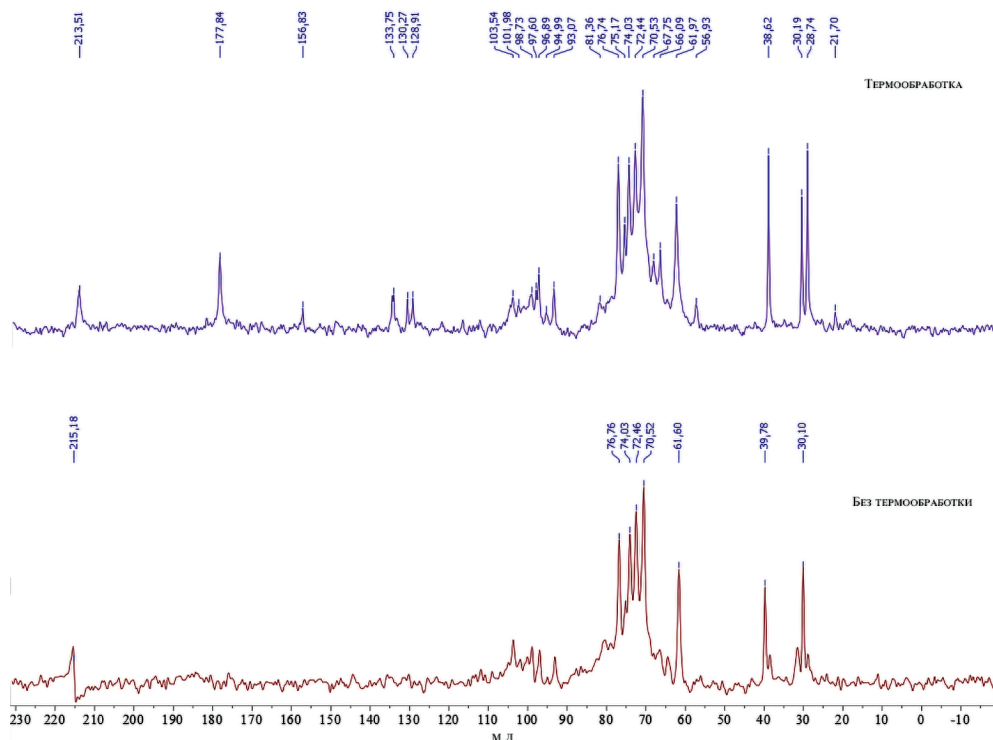


Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектры ДДС до и после термообработки ($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$, 300 МГц)

Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of WDR before and after heat treatment ($\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$, 300 MHz)

Приведены характерные спектры ядерного магнитного резонанса ^{13}C для образцов смолы, использованных в ИК-спектроскопии, после их растворения в смеси H_2O и D_2O .

После термообработки горячим воздухом в течение 90 мин при $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается отчетливый рост сигналов в области 170–180 м. д. (карбонильные центры $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот/эфиров, возможно лактонов) и усиление полос 60–80 м. д., соответствующих О-алкил-углероду в спиртах, простых и ацетальных фрагментах ($\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$). При этом область 90–110 м. д. выражена слабо, а характерный арилметоксильный пик ≈ 55 м. д. ($\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$) практически не проявляется; следовательно, нет оснований говорить о заметной «ароматизации» и доминировании оформленных фурановых или «классических лигниновых» доменов. В алифатической зоне 20–40 м. д. спектр усложняется (рост распределения сигналов метиленовых и мостиковых $\text{C}-\text{C}$), что указывает на повышение степени конденсации. Термообработка переводит систему из водорастворимой смеси низкомолекулярных углеводных производных к более окисленной и конденсированной сетевой структуре с увеличением доли карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$) и кислородсодержащих связей ($\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$), что сопровождается снижением растворимости и ростом термостойкости.

При этом в условиях кислых сред конденсация фурфурола сопровождается гидролитическим раскрытием цикла [17, 25, 31], и реакция описывается как превращение ненасыщенной циклической структуры в алифатические продукты с открытой цепью.

Соотнесение данных ИК- и ЯМР-спектров позволяет сделать вывод об изменениях химической структуры при термической трансформации древесной смолы. ИК-спектры демонстрируют снижение интенсивности поглощения для широкой полосы $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (O–H) и в области $1150\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ (C–O, C–O–C углеводов) при одновременном гиперхромном эффекте при $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ (C=O). Эти изменения согласуются с ЯМР-данными: увеличением сигналов 170–180 м. д. (C=O) и перераспределением 60–80 м. д. (C–O/C–O–C), указывая на дегидратационно-конденсационные преобразования углеводной фазы. При этом выраженных ароматических маркеров структуры лигнина (арилметоксильный ≈ 55 м. д. в ЯМР и характерные ароматические полосы $\sim 1510\text{ см}^{-1}$ в ИК) не наблюдается, что не позволяет уверенно приписать структуру фуранам или сохраненному лигниновому скелету. Совместная интерпретация ИК+ЯМР указывает на дегидратационно-окислительную перестройку углеводной структуры с формированием «гуминоподобной» конденсированной сетки (преимущественно C–O–C-мостики и C–C-сшивки, рост доли C=O), что и объясняет переход смолы к более гидрофобному, термостойкому состоянию после отверждения.

Термогравиметрический анализ (ТГА/ДТГ). Сопоставление кривых ТГА рис. 5 показывает, что мягкая сушка без отверждения (№ 1) приводит к ранней и интенсивной потере массы уже при $\sim 150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$, основной спад наблюдается в интервале $200\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$, а углеродный остаток минимален ($\sim 34\%$), что соответствует набору водорастворимых фуран-олигомеров без сформированной пространственной структуры.

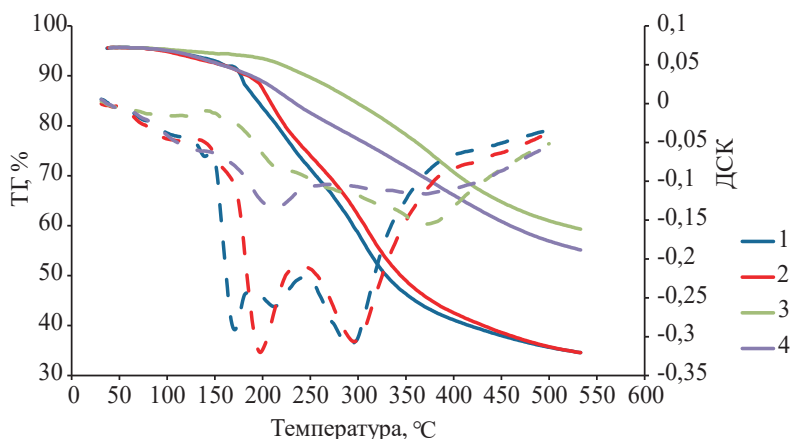


Рис. 5. Термогравиметрия образцов смол № 1–4.
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
 Fig. 5. Thermogravimetric analysis of resin samples 1–4.
 ДСК – differential scanning calorimetry

Отверждение при $180\text{ }^\circ\text{C}$ при pH 7 (№ 2) делает разложение более растянутым и двухступенчатым, повышая термическую стойкость и остаток до $\sim 42\%$. Добавление $6,5\%$ H_2SO_4 (№ 3) усиливает процессы дегидратации-конденсации: кривая теряет резкие провалы, масса убывает более плавно, а угле-

родный остаток достигает максимума (~60 %), что указывает на образование плотной, нерастворимой сетки. То есть степень конденсации и карбонизации матрицы увеличиваются вследствие кислотного катализа и нагрева. При 12 % H_2SO_4 (№ 4) высокий остаток сохраняется (~56 %), однако возрастает доля низкотемпературного распада (~150–300 °С), что свидетельствует о появлении термолabileльных фрагментов при избыточной кислотности.

В целом для формирования нерастворимой отвержденной массы оптимален режим с ~6–7 % H_2SO_4 и отверждением при 180 °С; мягкая сушка не формирует сети, а чрезмерно кислые условия ухудшают стойкость в среднем температурном диапазоне. Подобные тренды (сдвиг ПГ-пигов, рост нерастворимого остатка при введении кислот/органокислот) хорошо задокументированы для танин-сахарозных и цитратных систем [17, 22, 28, 31].

Реология/отверждение. Водный экстракт гидролизат-массы, нейтрализованный известью и упаренный до концентрации 50 % сухих веществ, используемый для формования ДКМ, представляет собой смолу темно-коричневого цвета со слабым фруктовым ароматом. Смола не растворима в ацетоне, хлороформе, хлористом метиле, диэтиловом эфире, трихлорметане, этилацетате и тетрагидрофуране; частично растворима в этаноле и изопропаноле; хорошо растворима в слабых растворах кислот и щелочей. При нагревании до температуры более 140 °С смола желатинизируется с образованием твердой хрупкой массы, растворимой в воде и с хорошей адгезией к металлу и стеклу. Плотность ДДС при концентрации сухих веществ 50 % составляет 1050–1100 кг/м³; условная вязкость по ВЗ-4 – 17–20 с; рН 5%-го раствора смолы – 4,0–6,0; продолжительность желатинизации при 180 °С – 22–27 с.

Слабые минеральные и органические кислоты в процессе желатинизации не изменяют растворимости смолы в воде. Крепкие минеральные кислоты (серная, хлористоводородная и фосфорная), прибавленные к смоле, приводят к образованию после желатинизации нерастворимой в воде массы (рис. 6).

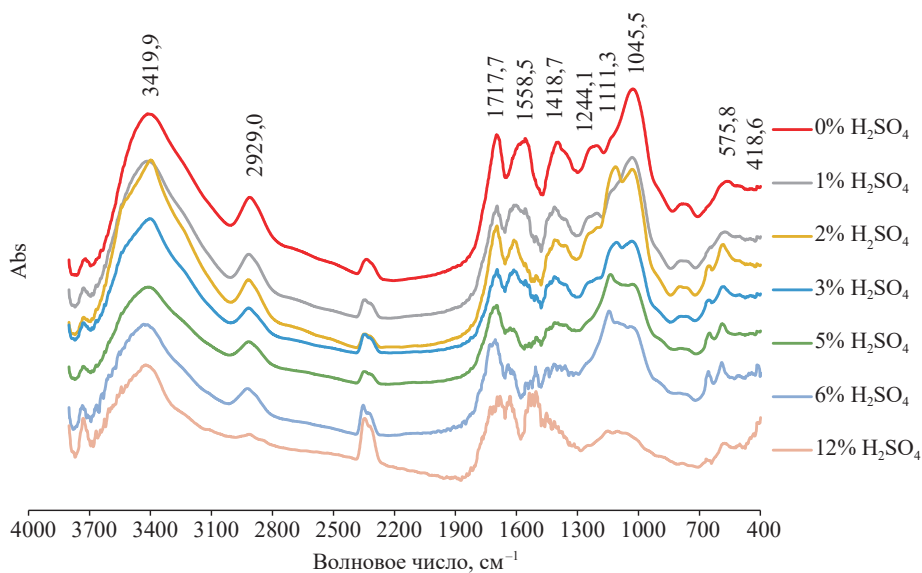


Рис. 6. ИК спектры отвержденных ДДС при 180 °С с разной концентрацией кислоты (0–12% H_2SO_4)

Fig. 6. IR spectra of WDR cured at 180 °С with different acid concentrations (0–12% H_2SO_4)

Варьирование концентрации серной кислоты в составе смолы приводит к последовательным и качественным изменениям ее химической структуры. Наблюдается прогрессирующее уменьшение интенсивности полосы в области 3200–3600 см⁻¹, связанное с потреблением гидроксильных групп в реакциях конденсации. Динамика интенсивности пика при 1700–1740 см⁻¹ (C=O) имеет сложный характер: начальное увеличение при 1–3 % кислоты свидетельствует об образовании карбонильных групп в результате дегидратации, с последующим снижением из-за их потребления кислоты 6–12 % при углублении конденсации. Усиление области 1500–1600 см⁻¹ может отражать рост доли конъюгированных C=C и C=O в конденсированных продуктах дегидратации углеводов, а значительное снижение интенсивности в области 1000–1100 см⁻¹ отражает деструкцию углеводного компонента.

В табл. 2 приведены данные по температуре и продолжительности процесса и растворимости ДДС с различным содержанием серной кислоты после проведения желатинизации.

Таблица 2

Продолжительность желатинизации и растворимость ДДС при различных температурах и концентрациях серной кислоты
Gel time and solubility of WDR at various temperatures and sulfuric acid concentrations

Температура желатинизации, °С	Концентрация кислоты, % от сухих веществ смолы	Продолжительность желатинизации, с	Растворимость смолы
150	–	Более 120	Полная
160	–	86	
180	–	28	
180	5	34	Частичная
180	6	32	Нерастворима
180	10	32	
180	12	31	

Как видно из табл. 2, высокая скорость желатинизации ДДС достигается только при температуре более 180 °С, что характерно для фурановых смол [8] и значительно превосходит показатель для карбамидоформальдегидной смолы. Желатинизация смолы без добавления серной кислоты не изменяет растворимость смолы в воде, а при концентрации кислоты в смоле более 6 % от массы сухих веществ приводит к образованию нерастворимой в воде массы. Рост добавки H₂SO₄ до ~6–7 % сопровождается увеличением доли карбонизованной фазы и углеродного остатка, тогда как при 12 % наблюдается более ранняя деструкция при нагреве.

Свойства ДВП. С использованием ДДС были сформованы ДВП высокой плотности из технического древесного волокна березы со степенью помола 12 °ШР.

В табл. 3 приведены параметры качества ДВП в зависимости от количества серной кислоты, поданной на отверждение. Как видно из данных табл. 3, кислота способствует получению плит с повышенной влагостойкостью. Большая часть готовых образцов по прочности на изгиб соответствует требованиям ТСН-20, а по разбуханию заметно их превосходит.

Таблица 3

**Параметры качества ДВП в зависимости от количества серной кислоты,
поданной на отверждение**
**Quality parameters of HDF depending on the amount of sulfuric
acid supplied for curing**

Катализатор, % от а.с.м	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Водопоглощение по массе, %
0	925	38,7	Разрушение	
0,14	982	27,6	22,9	55,5
0,28	833	20,2	13,1	69,0
0,56	937	20,4	15,0	45,7
0,84	878	22,8	20,6	63,8
1,40	913	25,8	10,7	50,0

Примечание: Удельное время прессования – 1,0 мин/мм.

Древесная дегидратационная смола имеет высокую температуру желатинизации, и, следовательно, при прессовании для прогрева всей массы плиты необходимо более длительное время. В табл. 4 приведены параметры качества ДВП в зависимости от удельного времени прессования.

Таблица 4

**Параметры качества ДВП в зависимости от удельного времени прессования
(количество серной кислоты, поданной на отверждение 1,4 % от а.с.д.)**
**Quality parameters of HDF depending on specific pressing time
(amount of sulfuric acid supplied for curing 1.4 % of absolutely dry mass)**

Удельное время прессования, мин/мм	Плотность, кг/м ³	Прочность при изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Водопоглощение по массе, %
1,00	863	24,5	6,3	51,0
0,50	908	24,6	13,1	51,6
0,30	931	24,7	19,1	53,6
0,20	920	20,6	20,4	54,4
0,15	933	20,0	21,4	55,1

Данные табл. 4 показывают, что с увеличением продолжительности прессования прочность и в особенности водостойкость ДВП значительно увеличиваются. Анализ эмиссии формальдегида, выполненный по методу WKI, показал его содержание на уровне 1,7 мг/100 г.

Сравнительный анализ показывает, что типичные ДВП на КФС имеют более высокую прочность: при варьировании расхода смолы был установлен диапазон прочности при изгибе 40,50–46,93 МПа, однако при этом разбухание за 24 ч составляло около 8,17–8,86 %, а водопоглощение за 24 ч – 17,0–19,7 %. При этом добавка лигносульфоната кальция к КФС [14] ухудшает водостойкость и снижает прочность: прочность при изгибе падает с 41,80 до 36,50–39,92 МПа, а водопоглощение растет с 23,26 до 29,09–42,90 %. Исследование биоадгезивов, полученных в ходе работы [21], показывает, что ДВП с добавлением крафт-лигнина в количестве 15 % имеют прочность при изгибе 45–48 МПа, водопоглощение 9,0–9,5 % и разбухание 4,0–4,2 %. ДВП на основе белковых изолятов из рисовой соломы с химически модифицированным соевым белком показывают прочность при изгибе 21,8 МПа, разбухание 24,53 % и водопоглощение 64,35 %, что сопоставимо с показателями для ДДС [34].

В целом материалы на основе ДДС имеют более высокую водостойкость в холодной воде, в то время как ДВП на основе КФС полностью разрушаются. Прочность ДВП с ДДС несколько ниже по сравнению с КФС, но не меньше требований ГОСТа. Улучшение влагостойкости плит при умеренном каталитическом режиме согласуется с ТГА-данными о большей степени конденсации.

Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность создания конкурентоспособного клеящего вещества для ДКМ на основе возобновляемого лигноцеллюлозного сырья. Это соответствует парадигме биоэкономики, направленной на создание замкнутых производственных циклов с максимальной переработкой биомассы [2, 15, 20].

Предложенная технология парофазного гидролиза с последующей сушкой/дегидратацией позволяет получать олигомерную смолу непосредственно в массе древесного сырья, минуя стадию выделения и очистки дорогостоящего фурфурола [4]. Такой подход значительно снижает энергозатраты и себестоимость конечного продукта, что является критически важным для его промышленной реализации. Использование в процессе собственной капиллярной структуры древесины [9, 22] для управления реакцией конденсации является инновационным решением.

Как показывают данные по качеству ДВП (см. табл. 3, 4), материалы на основе ДДС обладают высокой водостойкостью, что является значительным преимуществом по сравнению с традиционными карбамидоформальдегидными смолами [3]. Низкий уровень эмиссии формальдегида (1,7 мг/100 г) делает данные материалы безопасными для использования в жилищном строительстве.

Оптимизация режимов прессования и дозировки катализатора (серной кислоты) позволяет управлять свойствами конечного материала, как это видно из данных ИК-спектроскопии и табл. 2–4.

Полученные ИК/ЯМР-данные и зависимость свойств ДКМ от дозировки H_2SO_4 согласуются с известной ролью кислот в ускорении дегидратации сахаров до фуранов и снижении температур отверждения в биосистемах (например, танино-сахарозных адгезивах) [12, 17, 18, 29, 27, 30]. Водостойкость полученных ДВП заметно повышена относительно нейтральных/немодифицированных систем и ряда крахмальных/соевых составов, но остается ниже показателей, демонстрируемых в ряде публикаций по лигниносодержащим и гибридным клеям [18, 19, 26, 32], а технологические параметры (температура и продолжительность процесса) могут быть дополнительно оптимизированы за счет управления кислотностью и влагосодержанием сырья.

Таким образом, разработанная древесно-дегидратационная смола представляет собой практический пример успешной реализации принципов биоэкономики и биорефайнинга в области производства древесных плит, предлагая экологичную и перспективную альтернативу нефтехимическим клеям.

Заключение

Представлена лабораторная схема биорефайнинга возобновляемого растительного сырья, где древесная дегидратационная смола получена из гемицеллюлоз. Спектральными данными показано, что система переходит от водорас-

творимой низкомолекулярной смеси к более конденсированной структуре; при 180 °С смола желатинизируется за 22–27 с, а при добавке ≥ 6 % H_2SO_4 формирует водонерастворимую массу; термогравиметрия фиксирует рост термостабильного остатка с максимумом при умеренной кислотности (~6–7 % H_2SO_4). Образцы древесноволокнистых плит высокой плотности показывают практическую применимость: разбухание за 24 ч ~6–21 %, низкая эмиссия формальдегида 1,7 мг/100 г и прочность, соответствующая требованиям для интерьерных плит. В совокупности это подтверждает потенциал древесной дегидратационной смолы как бесформальдегидного биоадгезива из возобновляемого сырья, отвечающего целям биоэкономики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Бахтиярова А.В., Пименов С.Д., Сизов А.И. Гидролиз гемицеллюлоз древесины при ультразвуковых концентрациях серной кислоты // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 1. С. 201–212.

Bakhtiyarova A.V., Pimenov S.D., Sizov A.I. Hydrolysis of Wood Hemicelluloses at Ultra-Low Sulfuric Acid Concentrations. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2023, no. 1, pp. 201–212. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-1-201-212>

2. Васильев В.В. Актуальные технологические проблемы производства синтетических смол и древесных плит // Изв. СПбЛТА. 2020. № 230. С. 173–186.

Vasilyev V.V. Current Technological Problems in the Production of Synthetic Resins and Wood-Based Panels. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2020, iss. 230, pp. 173–186. (In Russ.). <https://doi.org/10.21266/2079-4304.2020.230.173-186>

3. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И., Шредер В.Е. Синтетические смолы в деревообработке. СПб.: Политехн. ун-т, 2013. 412 с.

Kondrat'yev V.P., Kondrashchenko V.I., Shreder V.E. *Synthetic Resins in Wood Processing*. Saint Petersburg, Polytech Publ., 2013. 412 p. (In Russ.).

4. Морозов Е.Ф. Производство фурфурола. М.: Лесн. пром-сть, 1979. 199 с.

Morozov E.F. *Furfural Production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1979. 199 p. (In Russ.).

5. Патент 2723875 РФ МПК С1. Способ получения фурфурольной смолы на основе гемицеллюлоз растительного сырья для склеивания древесных материалов: № 2019133722: заявл. 22.10.2019; опубл. 17.06.2020 / В.В. Васильев, А.И. Сизов.

Vasilev V.V., Sizov A.I. *Method of Producing Furfural Resin Based on Hemicelluloses of Plant Raw Material for Gluing Wood Materials*. Patent RF, no. RU 2723875 C1, 2020. 11 p. (In Russ.).

6. Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Теоретическое и экспериментальное обоснование характера взаимодействия модифицированных связующих с древесиной // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 6. С. 153–163.

Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinsky A.N. Theoretical and Experimental Substantiation of the Nature of Interaction between Modified Binders and Wood. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2022, no. 6, pp. 153–163. (In Russ.).

<https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-6-153-163>

7. Соколова Е.Г., Русаков Д.С., Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Влияние аэросила технического на свойства клеевых композиций // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 3. С. 133–144.

Sokolova E.G., Rusakov D.S., Varankina G.S., Chubinsky A.N. Effect of Technical Aerosil on the Properties of Adhesive Compositions. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2021, no. 3, pp. 133–144. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-3-133-144>

8. Угрюмов С.А. Фурановые смолы в производстве клееных древесных материалов: моногр. Кострома: КГТУ, 2012. 142 с.

Ugryumov S.A. *Furan Resins in Glued Laminated Timber Production*: Monograph. Kostroma, KSTU Publ., 2012. 142 p. (In Russ.).

9. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 496 с.

Khol'kin Yu.I. *Technology of Hydrolysis Industries*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p. (In Russ.).

10. Чудинов Б.С. Вода в древесине. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1984. 270 с.

Chudinov B.S. *Water in Wood*. Novosibirsk, Nauka SB RAS Publ., 1984. 270 p. (In Russ.).

11. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. Gamma-Valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 584–595. <https://doi.org/10.1039/C3GC37065H>

12. Ando D., Umemura K. Bond Structures Between Wood Components and Citric Acid in Wood-Based Molding. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 1, art. 58. <https://dx.doi.org/10.3390/polym13010058>

13. Ashori A., Kuzmin A. Effect of Chitosan-Epoxy Ratio in Bio-Based Adhesive on Physical and Mechanical Properties of Medium Density Fiberboards from Mixed Hardwood Fibers. *Scientific Reports*, 2024, vol. 14, art. 5057. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-55796-x>

14. Çamlıbel O., Ayata Ü., Peker H. Effect of Calcium Lignosulfonate Additive on Some Physical and Mechanical Properties of High-Density Fiberboard. *Drewno. Prace naukowe. Doniesienia. Komunikaty*, 2024, vol. 67(214), art. 00037. <https://doi.org/10.53502/wood-195844>

15. Dey N., Bhardwaj S., Maji P.K. Recent Breakthroughs in the Valorization of Lignocellulosic Biomass for Advancements in the Construction Industry: A Review. *RSC Sustainability*, 2025, vol. 3, iss. 8, pp. 3307–3357. <https://doi.org/10.1039/d5su00142k>

16. Dorn L., Thirion A., Ghorbani M., Olachea L.M., Mayer I. Exploring Fully Biobased Adhesives: Sustainable Kraft Lignin and 5-HMF Adhesive for Particleboards. *Polymers*, 2023, vol. 15, no. 12, art. 2668. <https://doi.org/10.3390/polym15122668>

17. Gandini A., Belgacem M.N. Furans in Polymer Chemistry. *Progress in Polymer Science*, 1997, vol. 22, iss. 6, pp. 1203–1379. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00004-X)

18. Lee S.H., Md Tahir P., Lum W.C., Tan L.P., Bawon P., Park B.D., et al. A Review on Citric Acid as Green Modifying Agent and Binder for Wood. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 8, art. 1692. <https://doi.org/10.3390/polym12081692>

19. Luo J., Zhou Y., Zhang Y., Gao Q., Li J. An Eco-Effective Soybean Meal-Based Adhesive. *Polymers*, 2020, vol. 12, iss. 4, art. 954. <https://doi.org/10.3390/polym12040954>

20. Ma Y., Kou Z., Hu Y., Zhou J., Bei Y., Hu L., et al. Research Advances in Bio-Based Adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, vol. 126, art. 103444. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023.103444>

21. Mancera C., El Mansouri N.-E., Vilaseca F., Ferrando F., Salvado J. The Effect of Lignin as a Natural Adhesive on the Physico-Mechanical Properties of *Vitis vinifera* Fiberboards. *BioResources*, 2011, vol. 6(3), pp. 2851–2860. <https://doi.org/10.15376/biores.6.3.2851-2860>

22. O'Neill R., Ahmad M.N., Vanoye L., Aiouache F. Kinetics of Aqueous-Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 9, pp. 4300–4306. <https://doi.org/10.1021/ie801599k>

23. Santoso M., Widyorini R., Prayitno T., Sulistyio J. Effect of Pressing Temperatures on Bonding Properties of Sucrose–Citric Acid Adhesive Boards. *Wood Research*, 2020, vol. 65, no. 5, pp. 747–756. <https://doi.org/10.37763/wr.1336-4561/65.5.747756>

24. Sener C., Motagamwala A.H., Alonso D.M., Dumesic J.A. Enhanced Furfural Yields from Xylose Dehydration in the γ -Valerolactone/Water Solvent System at Elevated Temperatures. *ChemSusChem*, 2018, vol. 11, iss. 14, pp. 2321–2331. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800730>

25. Shi N., Liu Q., He X., Wang G., Chen N., Peng J., et al. Molecular Structure and Formation Mechanism of Hydrochar from Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 10, pp. 9904–9915.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02174>

26. Siahkamari M., Emmanuel S., Hodge D., Nejad M. Lignin–Glyoxal: A Fully Biobased Formaldehyde-Free Wood Adhesive for Interior Engineered Wood Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, vol. 10, no. 11, pp. 4039–4050.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06843>

27. Sun S., Zhao Z. Influence of Acid on the Curing Process of Tannin-Sucrose Adhesives. *BioResources*, 2018, vol. 13(4), pp. 7683–7697.

<https://doi.org/10.15376/biores.13.4.7683-7697>

28. Tsilomelekis G., Orella M.J., Lin Z., Cheng Z., Zheng W., Nikolakis V., Vlachos D.G. Molecular Structure, Morphology and Growth Mechanisms and Rates of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Derived Humins. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, iss. 7, pp. 1983–1993. <https://doi.org/10.1039/C5GC01938A>

29. Umemura K., Ueda T., Munawar S.S., Kawai S. Application of Citric Acid as a Natural Adhesive for Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 123, iss. 4, pp. 1991–1996. <https://doi.org/10.1002/app.34708>

30. Umemura K., Sugihara O., Kawai S. Investigation of a New Natural Adhesive Composed of Citric Acid and Sucrose for Particleboard. *Journal of Wood Science*, 2013, vol. 59, pp. 203–208. <https://doi.org/10.1007/s10086-013-1326-6>

31. Van Zandvoort I., Wang Y., Rasendra C.B., van Eck E.R.H., Bruijninx P.C.A., Heeres H.J., Weckhuysen B.M. Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion. *Chemistry Sustainable Energy Materials*, 2013, vol. 6, iss. 9, pp. 1745–1758. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300332>

32. Yang G., Gong Z., Luo X., Chen L., Shuai L. Bonding Wood with Uncondensed Lignins as Adhesives. *Nature*, 2023, vol. 621(7979), pp. 511–515.

<https://doi.org/10.1038/s41586-023-06507-5>

33. Yuan J., Du G., Yang H., Liu S., Park S., Liu T., et al. Fully Bio-Based Adhesive Designed Through Lignin–Cellulose Combination and Interfacial Bonding Reinforcement. *Industrial Crops and Products*, 2023, vol. 204, part A, art. 117279.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117279>

34. Zhang W., Sun H., Zhu C., Wan K., Zhang Y., Fang Z., et al. Mechanical and Water-Resistant Properties of Rice Straw Fiberboard Bonded with Chemically-Modified Soy Protein Adhesive. *RSC Advances*, 2018, vol. 8, iss. 27, pp. 15188–15195.

<https://doi.org/10.1039/C7RA12875D>

35. Zhao Z., Miao Y., Yang Z., Wang H., Sang R., Fu Y., et al. Effects of Sulfuric Acid on the Curing Behavior and Bonding Performance of Tannin–Sucrose Adhesive. *Polymers*, 2018, vol. 10(6), art. 651. <https://doi.org/10.3390/polym10060651>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article