

УДК 674.816.3

## Модификация парафиновых эмульсий для производства древесностружечных плит

Г.П. Плотникова<sup>a</sup>, Н.П. Плотников<sup>b</sup>

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>a</sup>angara-galina-pavlovna@mail.ru, <sup>b</sup>n-plotnikov@mail.ru

Статья поступила 13.01.2013, принята 23.04.2013

*Древесностружечные плиты являются одним из самых распространенных композиционных материалов по причине относительно дешевой стоимости (изготавливаются из отходов лесопиления и деревообработки). Одним из основных недостатков древесностружечных плит является их низкая водостойкость. Повышение водостойкости плит достигается, в основном, за счет введения парафина и эмульсий на его основе. Однако парафин является инертным веществом в составе пресс-композиции и отрицательно влияет на физико-механические характеристики готовых плит. В статье показаны результаты предпринятой попытки проведения комплексной модификации парафиновых эмульсий для производства древесностружечных плит одновременным эмульгированием с буроугольным воском. Выявлены основные характеристики буроугольных восков с помощью ИК-спектроскопии, их влияние на химический состав парафиновых эмульсий. Выявлено влияние модификатора (воска) на физико-технологические характеристики эмульсий. Разработаны состав и оптимальное соотношение парафина и буроугольного воска в модифицированной эмульсии. Полученные результаты позволяют расширить возможности использования парафиновых эмульсий, в том числе для другой продукции деревопереработки.*

**Ключевые слова:** древесностружечные плиты, парафин, эмульсия, буроугольный воск, ИК-спектроскопия.

## Modification of paraffin wax emulsion in chipboards manufacture

G.P. Plotnikova<sup>a</sup>, N.P. Plotnikov<sup>b</sup>

[Bratsk State University, 40 Makarenko st., Bratsk, Russia](#)

<sup>a</sup>angara-galina-pavlovna@mail.ru, <sup>b</sup>n-plotnikov@mail.ru

Received 13.01.2013, accepted 23.04.2013

*Chipboards are one of the most widespread composite materials due to their relative low price (they are made of sawmilling and woodworking waste). One of the main drawbacks of chipboards is their low water resistance. Generally, the increase in water resistance is achieved by introduction of paraffin and paraffin-based emulsions. However, paraffin is an inert substance in moulded impregnated wood and negatively influences the physical and mechanical characteristics of final products. The article demonstrates the results of the attempt to carry out complex modification of paraffin emulsions for chipboards production by simultaneous emulsification with lignite wax. The main characteristics of lignite waxes by means of IR-spectroscopy, their effect on the chemical composition of paraffin emulsions have been revealed. The effect of the modifier (wax) on the emulsions physicochemical characteristics has been found. The composition and the optimum ratio of paraffin and lignite wax in the modified emulsion have been developed. The obtained results will allow expanding the possibilities of using paraffin emulsions for other wood processing products as well.*

**Keywords:** chipboards, paraffin, emulsion, lignite wax, IR-spectroscopy.

### Введение

Среди основных направлений развития технологий в нашей стране с наиболее благоприятным инвестиционным климатом названо, помимо прочего, производство композиционных материалов. Повышенный интерес к древесным композиционным материалам обусловлен рядом причин: низкой стоимостью древесного сырья, малыми затратами труда и энергии, ценными, а в отдельных случаях и уникальными, свойствами этих композитов, непрерывной возобновляемостью древесных ресурсов и др.

Общезвестными композитами в деревообработке являются древесностружечные плиты (ДСтП), изготавливаемые, в основном, из отходов лесопильных и деревообрабатывающих производств [1 – 2].

Древесностружечные плиты обладают рядом достоинств. Это дешевизна, хорошая прочность, тепло- и звукоизоляция.

Одним из главных недостатков древесностружечных плит является низкая водостойкость, что ограничивает их применение при изготовлении мебели, в частности, для ванных комнат и кухонь.

Для повышения водостойкости древесностружечных плит, как правило, используют парафин. Парафин является смесью высокомолекулярных алкановых (предельных) углеводородов нормального и изостроения с небольшой примесью углеводородов циклического строения и предоставляет собой воскоподобные белые или светловато-желтые пластины с кристаллической структурой. Молекулярная масса парафина 300-450, в

расплавленном состоянии он обладает малой вязкостью, придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Общая формула парафина  $C_nH_{(2n+2)}$  состава от  $C_{18}H_{38}$  до  $C_{35}H_{72}$ .

В производстве древесностружечных плит применяют парафин марки Т-1 по ГОСТ 23683-89 «Парафины нефтяные твердые. Технические условия», который вводят в состав связующего в эмульгированном состоянии (в виде эмульсии) с целью придания гидрофобных характеристик готовой продукции. Обязательным условием его использования является содержание масел не более 2,3 %. В чистом виде парафин содержит только неполярные группы, вода же является сильно полярной жидкостью, поэтому при смачивании ею парафина капиллярного притяжения не возникает, краевой угол  $\approx 90^\circ$ . Большое поверхностное натяжение на границе «вода – парафин» мешает продвижению воды в поры этого вещества, оно стремится уменьшить поверхность соприкосновения между водой и стенками пор, препятствуя ее течению. Поэтому вода, проникая в капилляры, не смачивает стенки, а образует выпуклый мениск.

Однако парафин является инертным веществом в составе пресс-композиции древесностружечных плит. Соответственно, с течением времени в его пленке образуются трещины, через которые вода проникает к лиофильным гидроксилам древесины, при этом краевой угол смачивания, образуемый водой с его пленкой, постепенно уменьшается и разбухание плиты происходит с запозданием. Кроме того, парафин отрицательно влияет на качественные характеристики готовых плит. Так, известно, что использование парафина снижает прочность древесностружечных плит при растяжении перпендикулярно пласти.

Нами предпринята попытка модификации парафиновых эмульсий буроугольным воском. Этот выбор обоснован наличием реакционноспособных функциональных групп (ОН, СООН, COOR), а также химическими и поверхностно-активными свойствами, т. е. способностью изменять природу твердой поверхности. Кроме того, известно, что парафин хорошо сплавляется с буроуголь-

ным воском при температуре 100-110 °С, модельные соединения на основе сплавления его с парафином и стеарином широко используются в механике.

#### Материалы для исследований.

- 1) парафин технический Т-1 ГОСТ 23683-89 [3];
- 2) сырой буроугольный воск «Ремонта Н»;
- 3) эмульгатор;
- 4) вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 [4].

**Элементы теории.** Буроугольный воск (монтан-воск, нем. Montanwachs, от *montan* – горный и *Wachs* – воск) представляет собой однородную массу темного цвета, служит основным заменителем стеарина в создании модельных составов, обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели.

Буроугольный воск является гетерогенной системой, в которой дисперсная кристаллическая фаза распределена в аморфной дисперсионной среде. Он не растворим в холодном этаноле, хорошо растворим в бензине, хлороформе, бензоле и диэтиловом эфире. Воск содержит сложные эфиры одноосновных насыщенных карбоновых кислот нормального строения и спиртов с 12-46 атомами С в молекуле. Такие воски по химическим свойствам близки к жирам (триглицеридам), но омыляются только в щелочной среде. Его экстрагируют бензолом или бензином из бурого битуминозного угля. Удалением смолы путем ее экстракции растворителем получают обессмоленный воск, окислением последнего – рафинированный, этерификацией рафинированного воска одно-, двух- и многоатомными спиртами – этерифицированный воск.

Давая отклонения в своих свойствах в зависимости от способа получения, он обычно содержит 25 % монтановой кислоты ( $C_{29}H_{58}O_2$  и  $C_{28}H_{56}O_2$  (по другим источникам монтановая  $C_{28}H_{56}O_2$ )) и 65 % восковых спиртов  $C_nH_{2n+1}COOH$  (или  $C_nH_{2n}O_2$ ).

Исходя из справочных данных, изготовление модельных соединений осуществляется сплавлением материалов, указанных в таблицах 1, 2.

Таблица 1

Основные свойства исходных материалов модельных составов

Наименование материала	Плотность, $г/см^3$	$T_{пл}, ^\circ C$	Линейная усадка, %	Прочность при сжатии, МПа
Парафин технический	0,90-0,95	50-51	0,3-1,0	0,4-0,5
Стеарин дистиллированный	0,90-0,97	50-56	0,7-1,5	0,4-0,6
Буроугольный воск	1,00-1,03	82-90	0,8-1,3	–

Таблица 2

Основные свойства модельных составов на основе воскоподобных материалов

Модельный состав/ марка стали	$T_{кап.падения}, ^\circ C$	$T_{нач. размягчения}, ^\circ C$	Линейная усадка, %	Прочность при изгибе, МПа	Зольность, %
Парафин-стеарин 50-50/ПС	53	30	0,8-1,0	1,8-2,0	0,003-0,10
Парафин-буроугольный воск-стеарин 60-25-15/ПБС	74	35	0,6-1,0	2,4-4,0	0,08-0,12

Сравнительная характеристика модельных составов (таблица 2) показывает, что прочность при изгибе состава с буроугольным воском в 1,5-2 раза выше, чем без него. Исходя из этого, можно прогнозировать увеличение когезионной прочности изготавливаемых эмульсий в производстве ДСтП.

Используемый буроугольный воск марки «Ремонта Н» (Германия) характеризуется показателями, представленными в таблице 3.

Таблица 3

## Характеристика буроугольного воска

Наименование показателя	Значение показателя
Точка затвердевания	75-80 °С
Кислотное число	22-36 мг КОН/г
Число омыления	75-100 мг КОН/г
Остаток от прокаливания	Не более 0,5 %

**Методы исследований.** Спектральный анализ химического состава веществ производился с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. Метод ИК-

спектроскопии позволяет идентифицировать вещества с аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой. Принцип спектроскопии основан на поглощении энергии электромагнитного излучения молекулами вещества. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счет колебаний атомов в молекулах. Для каждой функциональной группы (C=O, O-H, CH<sub>2</sub> и пр.) характерны колебания определенной длины волны (соответственно и полос в ИК-спектре). Именно на этих свойствах ИК-спектров основана идентификация соединений по спектральным данным. Метод позволяет выявить определенные функциональные группы. Кроме ИК-, для идентификации функциональных групп может применяться также ЯМР-спектроскопия [5,6], она дает сопоставимые результаты.

Для идентификации использовался ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием модели IRPrestige-21 производства SHIMADZU (Япония) с высокочувствительным детектором DLATGS и температурным контроллером.

**Экспериментальная часть.** ИК-спектр буроугольного воска представлен на рис. 1.

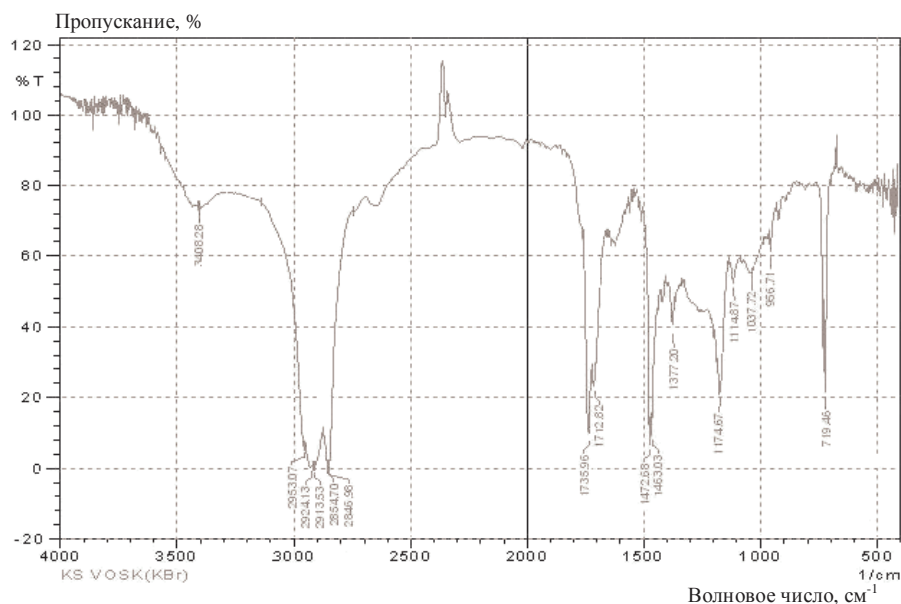


Рис. 1. ИК-спектр буроугольного воска

В спектре обнаружены следующие группы.

1. В области наиболее высоких частот при 3408,28 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания слабой интенсивности карбонильной группы C=O в кетонах (обертон  $\nu_{C=O}$ ).

2. Полоса сильной интенсивности на частоте 2953,07 см<sup>-1</sup>, соответствующая асимметричным валентным колебаниям метильной группы – CH<sub>3</sub>, присущая алканам  $\nu_{asCH_3}$ .

3. Группа колебаний сильной интенсивности на частотах 2924,13 см<sup>-1</sup>, 2913,53 см<sup>-1</sup>, 2854,7 см<sup>-1</sup>, 2846,98 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям метиленовых групп –CH<sub>2</sub>–, присущих алканам  $\nu_{asCH_2}$ .

4. Полосы сильной интенсивности на частотах 1735,96 см<sup>-1</sup> и 1712,82 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебани-

ям карбонильной группы C=O, на частоте 1735,96 см<sup>-1</sup>, присущие сложным эфирам – предельным алифатическим эфирам – CH<sub>2</sub> – COOR; на частоте – 1712,82 см<sup>-1</sup>, присущие карбоновым кислотам предельных алифатических кислот – CH<sub>2</sub> – COOH – димеры.

5. Полосы сильной интенсивности на частотах 1472,68 см<sup>-1</sup> и 1463,03 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям метиленовых групп – CH<sub>2</sub>–  $\nu_{asCH_2}$ .

6. Полоса сильной интенсивности на частоте 1377,2 см<sup>-1</sup>, соответствующая симметричным деформационным колебаниям метильных – CH<sub>3</sub>-групп, присущих алканам  $\delta_{sCH_3}$ .

7. Полоса сильной интенсивности на частоте 1174,67 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям с участием

связи С–О в сложных эфирах высших эфиров алифатических кислот.

8. Полосы сильной интенсивности на частотах 1114,87 см<sup>-1</sup> и 1037,72 см<sup>-1</sup> (широкая полоса), соответствующие колебаниям, связанным с группой С–О–Н в спиртах фенольного происхождения.

9. Полоса слабой интенсивности на частоте 956,71 см<sup>-1</sup>, соответствующая деформационным колебаниям углеродного скелета группы СНО δ<sub>СН</sub>.

10. Полоса на частоте 719,46 см<sup>-1</sup> представляет собой характерную полосу углеводородов, связанную с характеристическими частотами СН.

Таким образом, в спектре буроугольного воска были обнаружены карбонильные группы в области наиболее высоких частот на частоте 3408,28 см<sup>-1</sup>, а также в частотах сильной интенсивности 1735,96 см<sup>-1</sup> – присущей сложным предельным алифатическим эфирам и 1712,82 см<sup>-1</sup> – присущей карбоновым кислотам. Гидроксильные группы фенольного происхождения были обнаружены на частотах сильной интенсивности 1114,87 и 1037,72 см<sup>-1</sup>. Наличие этих групп в воске, а соответственно, в эмульсии, дает нам основание предполагать возможность создания химических связей эмульсии со связующим, а также с функциональными группами древесного вещества в структуре плиты, что будет способствовать улучшению качественных показателей ДСтП.

Парафино-буроугольную эмульсию изготавливали согласно рецептуре:

- парафин твердый технический – 60 м.ч.;
- буроугольный воск – 40 м.ч.;
- эмульгатор – 3 м.ч.;
- вода – 180-185 м.ч.

Физико-технологические свойства составов эмульсий при замене части парафина буроугольным воском исследовали путем анализа их вязкости, рН, времени отверждения смолы с вводимой эмульсией.

Вязкость всех эмульсий определялась с помощью вискозиметра ВЗ-246, водородный показатель (рН) – с помощью рН-метра марки РНС-25С.

Изменения физико-технологических свойств эмульсий от составов эмульсий представлены на рис. 2.

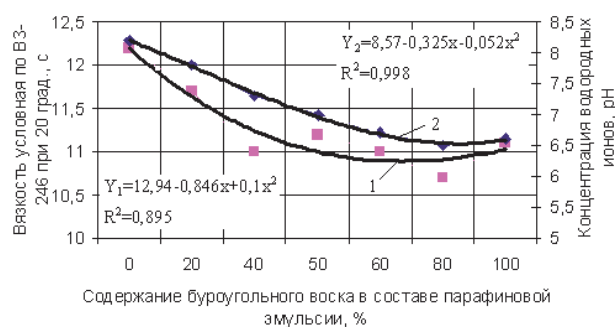


Рис. 2. Зависимость физических характеристик эмульсии от содержания в ней буроугольного воска: 1 – вязкости условной по ВЗ-246, с.; 2 – рН, ед

Согласно зависимостям, представленным на рис. 2, вязкость эмульсии с заменой части парафина буроугольным воском сначала уменьшается (до 11 сек.) до соотношения парафин/воск: 60/40, а затем стабилизируется на одном уровне. Тем не менее, все значения находятся в пределах, ограниченных требованиями на производство плит и изготовление эмульсии. Следовательно, модификация буроугольным воском способствует стабилизации вязкости эмульсий, что достигается, как правило, введением компонентов, обладающих поверхностно-активными свойствами.

рН эмульсии с добавлением буроугольного воска монотонно снижается. Сравнивая значения рН составов эмульсий и кислотность буроугольного воска, можно отметить, что с увеличением содержания буроугольного воска в эмульсии уменьшается рН системы.

Так, установлено оптимальное соотношение парафина и воска в эмульсии: 60/40 [7, 8].

ИК-спектр парафиновой эмульсии, модифицированной буроугольным воском в соотношении 60/40, представлен на рис. 3.

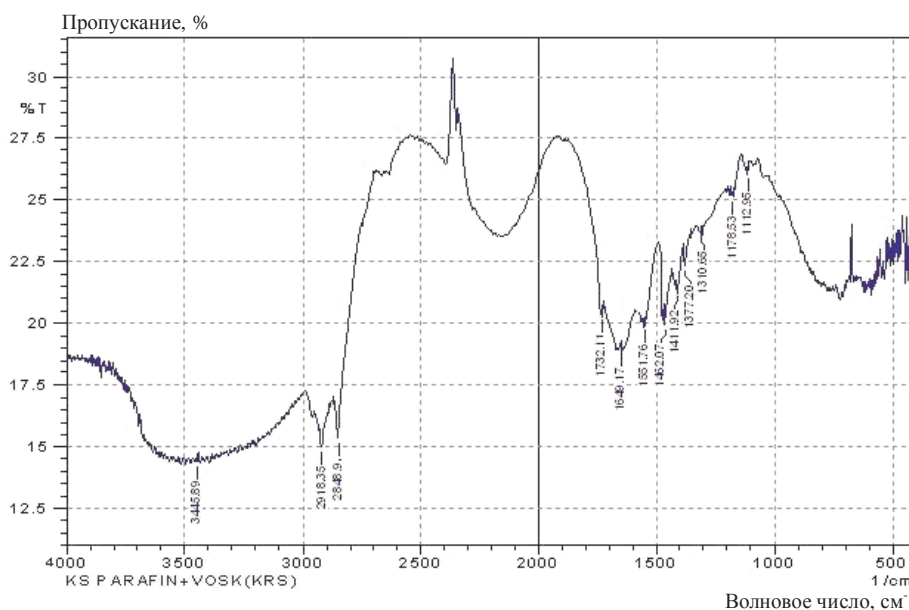


Рис. 3. ИК-спектр парафиновой эмульсии, модифицированной буроугольным воском в соотношении 60/40

В спектре обнаружены следующие группы.

1. Полоса валентных колебаний слабой интенсивности в области наиболее высоких частот при  $3445,89 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая карбонильной группе  $\text{C}=\text{O}$  (обертон  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ).

2. Полосы сильной интенсивности на частотах  $2918,35 \text{ см}^{-1}$  и  $2848,91 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие асимметричным валентным колебаниям метиленовых групп –  $\text{CH}_2$ –  $\nu_{\text{asCH}_2}$ . Таким образом, образовались дополнительные метиленовые – $\text{CH}_2$ – связи.

3. Полоса сильной интенсивности на частоте  $1732,11 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ . Спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением в области  $1900\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ , обусловленным характеристическими колебаниями с участием группы  $\text{C}=\text{O}$ . На положение и интенсивность полос поглощения  $\text{C}=\text{O}$  влияют, в первую очередь, структура молекулы (геометрия молекулы), масса атомов, связанных с карбонильной группой, индукционные и мезомерные эффекты, стерические факторы. Кроме того, на частоту колебаний  $\text{C}=\text{O}$  влияет агрегатное состояние вещества и растворитель (образование водородных связей или электростатическое взаимодействие).

4. Полоса сильной интенсивности на частоте  $1649,17 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая также колебаниям карбонильной группы в образовавшихся кетозфирах енольной формы.

5. Полоса сильной интенсивности на частоте  $1551,76 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям карбонильной группы в  $\beta$  дикетонах – $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$ – енольной формы, при этом наблюдается широкая полоса валентных колебаний гидроксильной группы  $\text{OH}$   $\nu_{\text{OH}}$  в области  $3200\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ .

6. Полосы в диапазоне  $1467\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$  (отмечена полоса  $1462,07 \text{ см}^{-1}$ ) характеризуют колебания метиленовых – $\text{CH}_2$ – и метильных –  $\text{CH}_3$  групп. Полоса  $1467 \text{ см}^{-1}$  отвечает ножничным колебаниям – $\text{CH}_2$ –, узкая и интенсивная полоса метильной группы  $1460 \text{ см}^{-1}$  в этом случае проявляется в виде плеча, и они трудно различимы. Полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$  отвечает антисимметричным деформационным колебаниям –  $\text{CH}_3$ – групп  $\delta_{\text{as}}$ . Полоса сильной интенсивности при частоте  $1411,92 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям метиленовых групп, присущих кетонам – $\text{CH}_2-\text{CO}$   $\delta_{\text{CH}_2}$ .

7. Полоса сильной интенсивности на частоте  $1377,2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая симметричным деформационным колебаниям метильной группы –  $\text{CH}_3$ –  $\delta_{\text{sCH}_3}$ .

8. Полосы на частотах  $1310,65 \text{ см}^{-1}$ ,  $1178,53 \text{ см}^{-1}$ ,  $1112,95 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям углеродного скелета, это так называемая зона «отпечатков пальцев». Так, полоса средней интенсивности на частоте  $1310,65 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям диалкил кетон, полоса сильной интенсивности на частоте  $1178,53 \text{ см}^{-1}$  – колебаниям с участием связи  $\text{C}-\text{O}$  в сложных эфирах – высших эфирах и образованием углерод-углеродных связей при отрыве  $\text{OH}$  группы и эфирных связей  $\text{C}-\text{O}-\text{R}$ . Это так называемая «эфирная полоса». Она идентифицируется по высокой интенсивности и, как правило, эфирная полоса сильнее карбонильной, она более широкая. А полоса средней интенсивности на частоте  $1112,95 \text{ см}^{-1}$  соответствует арилалкилкетонам, т. е. свободная группа  $\text{OH}$  при изготовлении эмульсии оказывается связанной и может участвовать в образовании эфирной связи.

Таким образом, при взаимодействии парафина и воска с водой в присутствии эмульгатора в парафино-

вой эмульсии появились концевые группы, способные к участию во взаимодействии с функциональными группами смолы и древесного вещества. В спектре эмульсии обнаружены карбонильные группы ( $3445,89 \text{ см}^{-1}$ ,  $1732,11 \text{ см}^{-1}$ ,  $1649,17 \text{ см}^{-1}$ ,  $1551,76 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильные группы: свободная группа  $\text{OH}$  оказывается связанной и может участвовать в образовании эфирной связи. Кроме того, образовались дополнительные метиленовые связи.

### Выводы

1. Доказано положительное влияние буроугольного воска при модификации парафиновых эмульсий. Выбор буроугольного воска обоснован благодаря наличию реакционноспособных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, карбонильных) и поверхностно-активных свойств.

2. Подобран оптимальный состав парафиновой эмульсии – парафин/буроугольный воск: 60/40, при котором достигаются лучшие физико-технологические свойства эмульсий.

### Литература

1. Плотникова Г.П., Днисов С.В. Комплексное использование отходов в производство древесностружечных плит. Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири, 2010. Т. 2. С. 294-298.
2. Плотникова Г.П., Днисов С.В. Использование отходов некондиционной древесины в производстве древесностружечных плит. Труды Братского государственного университета: Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири, 2011. Т. 2. С.224-226.
3. ГОСТ 23683-89. Парафин технический: техн. условия. М.: Стандартинформ, 2007. 14 с.
4. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная: техн. условия. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.
5. Плотникова, Г.П., Денисов, С.В., Челышева И.Н. Повышение эффективности производства древесностружечных плит // Вестн. Крас. гос. агр. ун-та. 2010. Вып. 7. С. 152-158.
6. Плотников Н.П., Симикина А.А., Плотникова Г.П. Исследование структуры модифицированных карбамоформальдегидных смол методом ЯМР – спектроскопии // Там же. 2012. Вып.7. С. 171-174.
7. Плотникова Г.П., Денисов С.В. Оптимизация технологических параметров в производстве древесностружечных плит на основе маломольных смол с использованием стружки из отходов некондиционной древесины // Вестн. Крас. гос. агр. ун-та. 2010. Вып. 8. С. 10-14.
8. Плотникова Г.П., Плотников Н.П., Денисов С.В. Композиция для производства древесностружечных плит: пат. № 2440391 Рос. Федерация. № 201011084705; заявл. 22.03.10; опубл. 20.01.12.

### References

1. Plotnikova G.P., Denisov S.V. Complex use of waste in chipboard production // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser.: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2010. T. 2. S. 294-298.
2. Plotnikova G.P., Denisov S.V. Use of substandard wood waste in chipboard production // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser.: Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2011. T. 2. S. 224-226.
3. State standard (GOST) 23683-89. Commercial paraffin: specifications. M: Standartinform, 2007. 14 s.
4. State standard (GOST) 6709-72. Distilled water: specifications. M: Standartinform, 2007. 11 s.
5. Plotnikova G.P., Denisov S.V., Chelysheva I.N. The increase in woodchip boards production effectiveness // Vestn. KrasGAU, 2010. Vyp. 7. S. 152-158.
6. Plotnikova G.P., Plotnikov N.P., Denisov S.V., Chelysheva I.N. The study of the structure of the modified aminoformaldehyde resins by the nuclear magnetic resonance method – spectroscopy // Vestn. KrasGAU. Vyp. 7. Krasnoyarsk, 2012. S. 171-174.
7. Plotnikova G.P., Denisov S.V. Optimization of the process-dependent parameters in the wood chipboards production based on low-molar aminoformaldehyde resins using chips of non-conditioned wood wastes // Vestnik KrasGAU. 2010. Vyp. 8. S. 10-14.
8. Plotnikova G. P., Plotnikov N.P., Denisov S. V. The composition to produce chipboards: pat. No. 2440391 Ros. Federatsiya. № 201011084705; заявл. 22.03.10; опубл. 20.01.12.