

УДК 674.812

DOI: 10.18324/2077-5415-2016-1-113-119

## Модификация фенолоформальдегидной смолы продуктами сульфитно-целлюлозного производства

Д.С. Русаков

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, Россия  
dima-ru25@mail.ru

Статья поступила 8.01.2016, принята 5.02.2016

*Уменьшение токсичности фанеры до уровня, соответствующего требованиям европейского стандарта EN 717-2, является одной из основных проблем фанерного производства. Эта проблема решается путем создания новых видов смол и клеев на их основе и обоснования химических процессов, протекающих при взаимодействии лигносульфонатов с фенолоформальдегидной смолой марки СФЖ-3013, что и явилось целью работы. Рассмотрен групповой химический состав органических веществ сульфитного щелока как исходного материала для производства лигносульфоната. Рассмотрена структура макромолекулы лигносульфоната, предложены схемы его взаимодействия с фенолом и формальдегидом. Благодаря своим вяжущим, клеящим и поверхностно-активным свойствам лигносульфонаты используются при производстве фанеры в качестве добавки в смолу. Экспериментально исследовано влияние модификатора лигносульфоната на содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Установлено, что введение в клеящие составы на основе фенольных смол продуктов сульфитно-целлюлозного производства позволяет улучшить технологические свойства клеев, а именно ускорить процесс отверждения, увеличить прочность клеевого соединения и снизить содержание свободного формальдегида в готовой продукции.*

**Ключевые слова:** сульфитно-целлюлозное производство; лигносульфонат; фенолоформальдегидная смола; модификация; клей; шпон; фанера; режимы склеивания; прочность фанеры; токсичность.

## Modification of phenol-formaldehyde resin by the products of sulfite and pulp production

D.S. Rusakov

Saint Petersburg State Forest Technical University under name of S.M.Kirov; 5, Institutskiy per., Saint Petersburg, Russia  
dima-ru25@mail.ru

Received 8.01.2016, accepted 5.02.2016

*Reducing the plywood toxicity to the level corresponding to the requirements of European Standard (EN 717-2) is one of the main problems of plywood production. This problem can be solved by creating new types of resins and glues on their basis and justifying the chemical processes occurring when lignosulfonates interact with phenol-formaldehyde resin of SFF-3013 grade, which was the purpose of the work. Fractional chemical composition of organic substance of sulfite lye is considered as a feedstock for the production of lignosulfonate. The structure of macromolecule of lignosulfonate is considered. The charts of co-operation of lignosulfonate are offered with a phenol and formaldehyde. Due to the astringent, gluing and superficially active properties, lignosulfonates is used in the production of plywood as an additive in resin. Influence of lignosulfonate modifier on maintenance of free formaldehyde in the products is experimentally researched. Introducing the products of sulfite and pulp production in the adhesive compositions based on phenolic resin makes it possible to improve the technological properties of adhesives such as to accelerate the process of curing the adhesive bonding strength to increase and reduce the free formaldehyde content in the final product.*

**Key words:** sulfite and pulp production; lignosulfonate; phenol-formaldehyde resin; modification; glue; veneer; plywood; gluing modes; plywood strength; toxicity.

### Введение

Фенолоформальдегидные смолы применяют в производстве фанеры, фанерных и древесных плит, а также другой клееной продукции, эксплуатируемой в условиях повышенной влажности. Их модифицируют, когда необходимо получить низкое содержание токсичных веществ, повысить прочность, надежность склеивания, тепло- и морозостойкость, водо- и атмосферостойкость древесных материалов.

В связи с этим одной из актуальных задач отрасли является поиск новых модификаторов для смол, которые позволят получать продукцию из древесины, обладающую требуемыми эксплуатационными свойствами. Ранее в работах [1–6; 14–20] было установлено, что эффективными наполнителями для фенолоформальдегидных смол могут быть побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства, в частности пектол. Есть основания полагать, что эффективными модификатора-

ми могут быть и продукты сульфитно-целлюлозного производства, в частности лигносульфонат.

Уменьшение токсичности фанеры [21–23] до уровня, соответствующего требованиям европейского стандарта EN 717-2, является одной из основных проблем фанерного производства. Эта проблема решается путем создания новых видов смол и клеев на их основе и обоснование химических процессов, протекающих при взаимодействии лигносульфонатов с фенолоформальдегидной смолой марки СФЖ-3013, что и явилось целью работы, выполненной в Санкт-Петербургском государственном лесотехническом университете и Братском государственном университете.

**Методика проведения исследований.** Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 27678 (определение свободного формальдегида в готовой продукции).

Для обоснования снижения токсичности готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию соснового шпона толщиной 2,0 и 2,2 мм на модифицированной лигносульфонатами фенолоформальдегидной смоле СФЖ-3013. Исследованию подлежали содержание лигносульфонатов в смоле, продолжительность выдержки клеевой композиции и расход клея.

Постоянные и переменные факторы представлены в табл. 1, 2.

Качество фанеры оценивали содержанием свободного формальдегида в готовой продукции ( $m$ , мг/100 г абс. сухой фанеры).

Для обоснования режимов склеивания шпона модифицированной лигносульфонатом фенолоформальдегидной смолы также использовали сосновый шпон различной влажности и фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3013. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9624 (физико-механические свойства фанеры), при исследованиях применялись известные методики [13]. Определению подлежали прочность клеевого соединения при статическом изгибе и при скалывании по клеевому слою.

Качество фанеры оценивали прочностью готовой продукции при изгибе и скалывании.

Переменные факторы и уровни, варьирования приведены в табл. 3.

Обработка результатов эксперимента проводилась методами математической статистики.

Охарактеризовать лигносульфонаты достаточно сложно, поскольку они представляют собой полидисперсную систему, нестабильное соотношение фракций в которой может оказывать существенное влияние на коллоидно-химические свойства. Однако представляется возможным выявить основные закономерности.

Как видно из схемы на рис. 1, макромолекула лигносульфонатов образует нелинейную структуру, приближающуюся к характерной для глобулярных полимеров. Особенности подобных структур являются их компактность и гибкость даже при большой молекулярной массе и относительно низкое содержание связанной воды. В этой макромолекуле частицы лигносульфонатов разной степени дисперсности связаны друг с другом поперечными связями, главной из которых является  $C_{\beta}-O-C_4$ , кроме того, допускается наличие водородных связей. Чем выше молекулярная масса

этих частиц, тем в большей мере возникает потенциальная возможность образования после соответствующей модификации трехмерной структуры [7].

В ходе сульфитных варочных процессов происходит разрыв лабильных  $\alpha$ -эфирных связей и замещение бензилспиртовых гидроксильных групп на сильнополярные сульфоновокислотные группы. Одновременно появляются новые углерод-углеродные связи. По химической природе промышленные лигносульфонаты — это анионные водорастворимые полимеры (рис. 2) с широким диапазоном значений молекулярной массы (ММ) — 2 000–100 000 [11].



Рис. 1. Макромолекула лигносульфоната

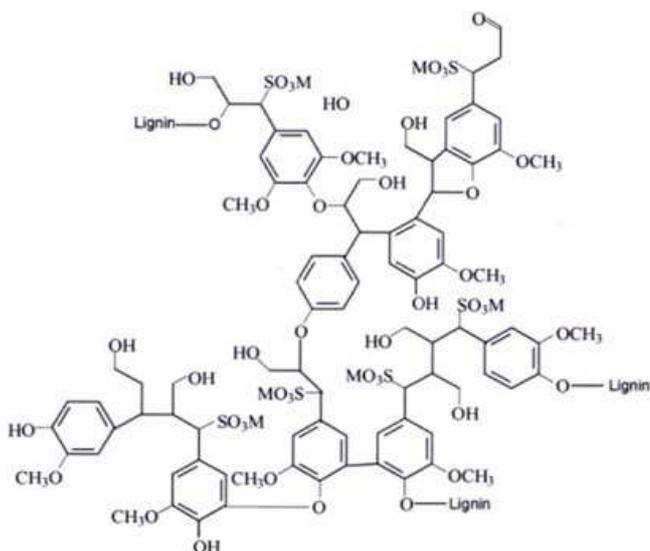


Рис. 2. Фрагмент структуры макромолекулы лигносульфоната ( $M = Na$  или  $NH_4$ )

В табл. 4 представлен групповой состав главных компонентов щелоков разных вариантов сульфитных варок, который выражен в процентном содержании их в массе органических веществ. Эти данные носят информативный характер, и для их применения потребуется корректировка, учитывающая конкретные режимно-технологические параметры производственных процессов.

Показатель «углеводы» включает всю массу моно- и олигосахаридов и определяется по РВ после проведе-

ния инверсии щелоков. Понижение доли лигносульфонатов в органических веществах щелоков древесины лиственных пород относительно, поскольку в этих породах по сравнению с хвойными повышено содержание легкогидролизуемых гемицеллюлоз. В рубрику «органические кислоты» включены летучие и нелетучие кислоты и их соли, в том числе сахаросульфоновые кислоты.

Из табл. 4 следует, что при варке древесины хвойных пород 55–65 % органических веществ содержатся в лигносульфонатах. При использовании древесины лиственных пород доля лигносульфонатов в органических веществах щелока сульфитной варки находится на уровне 73, а при других вариантах варок составляет половину массы.

Действие лигносульфонатов сульфитного щелока и сульфитно-дрожжевой бражки, вызвано взаимодействием лигносульфонатов в процессе концентрирования при температуре выше 100 °С с присутствующими в сульфитно-дрожжевой бражке аминокислотами и оли-

гомерами белковой природы. Образующиеся продукты конденсации остаются растворимыми и обладают повышенной поверхностной активностью.

Таблица 1

*Постоянные факторы эксперимента*

Наименование фактора	Единица измерения	Значение
Порода древесины	–	Сосна
Влажность шпона	%	6
Толщина фанеры	мм	9,0
Вязкость клея	с	75
Концентрация смолы	%	41
Температура плит пресса	°С	115
Давление прессования	МПа	1,55
Температура окружающей среды	°С	21

Таблица 2

*Переменные факторы и уровни их варьирования*

Наименование фактора	Уровни варьирования		
	нижний	средний	верхний
Содержание лигносульфоната в смоле ( $n$ , %)	5	10	15
Продолжительность выдержки клеевой композиции ( $\tau_{\text{выд. кл.}}$ , час)	2	6	10
Расход клея ( $R$ , г/м <sup>2</sup> )	120	130	140

Таблица 3

*Переменные факторы и уровни их варьирования*

Наименование фактора	Единица измерения	Условное обозначение	Уровни варьирования		
			нижний	средний	верхний
Содержание лигносульфоната в смоле	%	X <sub>1</sub>	5	10	15
Температура плит пресса	°С	X <sub>2</sub>	108	115	122

Таблица 4

*Групповой состав органических веществ сульфитных щелоков, %*

Компоненты	Варианты варок				
	сульфитная		бисульфитная		нейтрально-сульфитная
	Древесина различных пород				
	хвойных	лиственных	хвойных	лиственных	лиственных
Лигносульфонаты	55–60	30–37	65–66	55–56	45–49
Углеводы (по РВ)	28–32	38–42	16–17	17–19	12–14
Органические кислоты	11–12	23–26	16–18	24–25	36–38
Экстрактивные вещества и другие компоненты	1	2	1	2	3

Поверхностно-активными компонентами щелока бисульфитной варки целлюлозы высокого выхода наряду с лигносульфонатами являются олигомерные углеводы, особенно содержащие карбоксильные группы (например полиурониды), состоящие из карбонильной и гидроксильной групп [8].

При повышенной температуре лигносульфонат легко реагирует с фенолами резорцинового ряда, образуя высокомолекулярные конденсированные продукты.

Фенол «сшивает» между собой структурные единицы лигносульфоната, причем в этой реакции участвуют бензилспиртовые группы [12] (примерная реакция представлена на схеме).

Это обеспечивает высокую активность комплекса, несмотря на пониженную по сравнению с щелоками сульфитных варок степень полимеризации лигносульфонатов [8].

При поликонденсации фенола с формальдегидом реагируют А-группы лигносульфоната, но могут реагировать и В-группы. Таким образом, реакция фенолирования конкурирует с реакцией сульфирования, так как фенолирование лигносульфоната происходит легче, чем простая конденсация.

Установлено, что реакция конденсации фенола и формальдегида с 10 % лигносульфоната или сульфатного лигнина протекает с образованием фенолоформальдегидной смолы с большей долей мостиковых метиленовых и этиленовых фрагментов [9; 10]. Обрыв цепи происходит в результате реакций сополиконденсации фрагментов макромолекулы лигнина с растущей фенолоформальдегидной цепью. Образующийся продукт представляет собой смесь полученного сополимера, фрагментов сильно деструктурированной макромолекулы лигнина, а также углеводов и экстрактивных веществ.

**Результаты исследований и их анализ.** Для обоснования снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию фанеры в условиях ООО «Илим Братск ДОК». Склеенную фанеру испытывали на содержание свободного формальдегида в готовой продукции. Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от продолжительности выдержки клеевой композиции, содержания лигносульфоната в смоле и расхода клея (рис. 3, 4) описывается уравнением регрессии (1):

$$m = 3.181 - 0,014 n - 0,0295 \tau_{\text{выд. кл.}} + 0,0082 R \quad (1)$$

при  $5\% \leq n \leq 15\%$ ;  $2 \text{ час} \leq \tau_{\text{выд. кл.}} \leq 10 \text{ ч}$ ;

$$120 \text{ г/м}^2 \leq R \leq 140 \text{ г/м}^2,$$

где  $m$  — содержание свободного формальдегида в фанере,  $\text{мг/100 г абс. сухой фанеры}$ ;  $n$  — содержание лигносульфонатов в смоле, %;  $\tau_{\text{выд. кл.}}$  — продолжительность выдержки клеевой композиции, ч;  $R$  — расход клея,  $\text{г/м}^2$ .

Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от содержания лигносульфонатов в смоле и продолжительности выдержки клеевой композиции описывается уравнением регрессии (2):

$$m = 4.247 - 0,014 n - 0,0295 \tau_{\text{выд. кл.}} \quad (2)$$

при  $5\% \leq n \leq 15\%$ ;  $2 \text{ ч} \leq \tau_{\text{выд. кл.}} \leq 10 \text{ ч}$ ,

где  $m$  — содержание свободного формальдегида в фанере,  $\text{мг/100 г абс. сухой фанеры}$ ;  $n$  — содержание лигносульфонатов в смоле, %;  $\tau_{\text{выд. кл.}}$  — продолжительность выдержки клеевой композиции, ч.

Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от содержания лигносульфоната в смоле и расхода клея описывается уравнением регрессии (3):

$$m = 3.004 - 0,014 n + 0,0082 R \quad (3)$$

при  $5\% \leq n \leq 15\%$ ;  $120 \text{ г/м}^2 \leq R \leq 140 \text{ г/м}^2$ ,

где  $m$  — содержание свободного формальдегида в фанере,  $\text{мг/100 г абс. сухой фанеры}$ ;  $n$  — содержание лигносульфоната в клее, %;  $R$  — расход клея,  $\text{г/м}^2$ .

Анализируя результаты исследования (рис. 3, 4), можно сделать вывод, что введение лигносульфоната в фенолоформальдегидную смолу значительно снижает содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

Для обоснования ускорения процесса склеивания и увеличения прочности готовой продукции проведен многофакторный эксперимент по склеиванию фанеры в условиях ООО «Леспром СПб». Склеивание производили в условиях фанерного завода в соответствии с принятым на предприятии технологическим регламентом. Склеенную фанеру испытывали на прочность при изгибе и скалывании.

В результате математико-статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии (4, 5):

$$\sigma^{\text{изг}} = 104,93 - 0,3346 m_1 - 0,2156 T_2 + 0,0427 m_1^2 + 0,0003 T_2^2 - 0,0129 m_1 T_2 \quad (4)$$

$$\sigma^{\text{скал}} = 2,0998 + 0,0032 m_1 - 0,0041 T_2 + 0,00187 m_1^2 - 0,00016 m_1 T_2, \quad (5)$$

где  $\sigma^{\text{изг}}$  — прочность при статическом изгибе, МПа;  $\sigma^{\text{скал}}$  — прочность при скалывании по клеевому слою, МПа;  $m_1$  — содержание лигносульфоната в смоле, %;  $T_2$  — температура плит пресса, °С.

Графическая зависимость прочности при изгибе и скалывании от влияющих факторов представлена на рис. 5, 6.

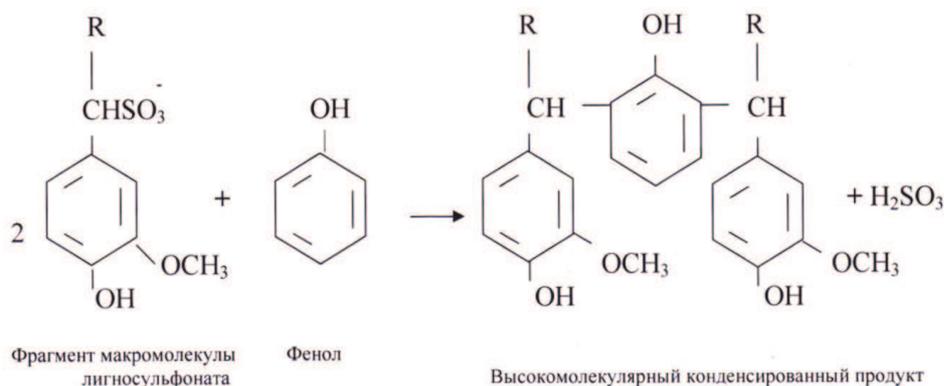


Схема. Примерная реакция фенола со структурной единицей лигносульфоната

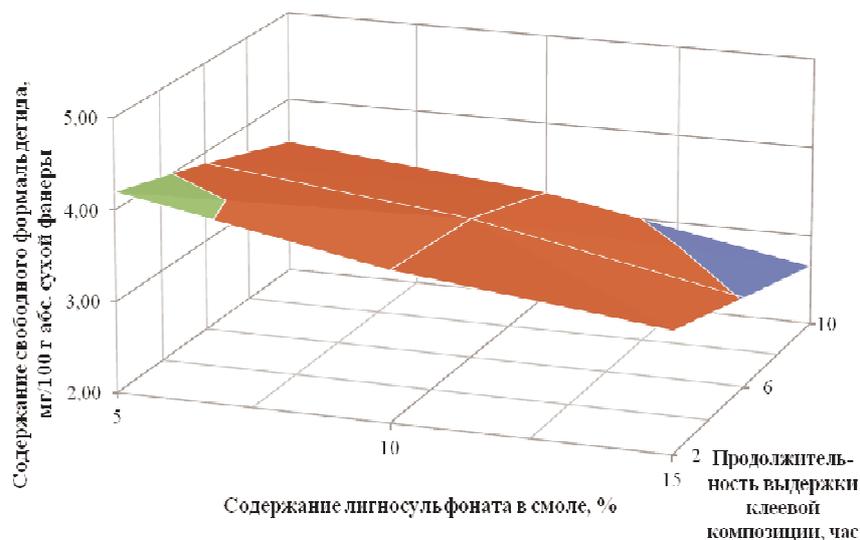


Рис. 3. Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от содержания лигносульфоната в смоле и продолжительности выдержки клеевой композиции

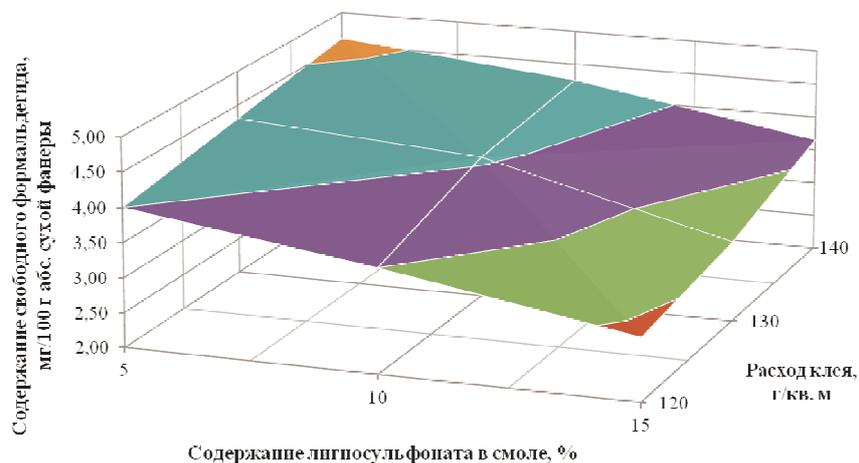


Рис. 4. Зависимость содержания свободного формальдегида в фанере от содержания лигносульфоната в смоле и расхода клея

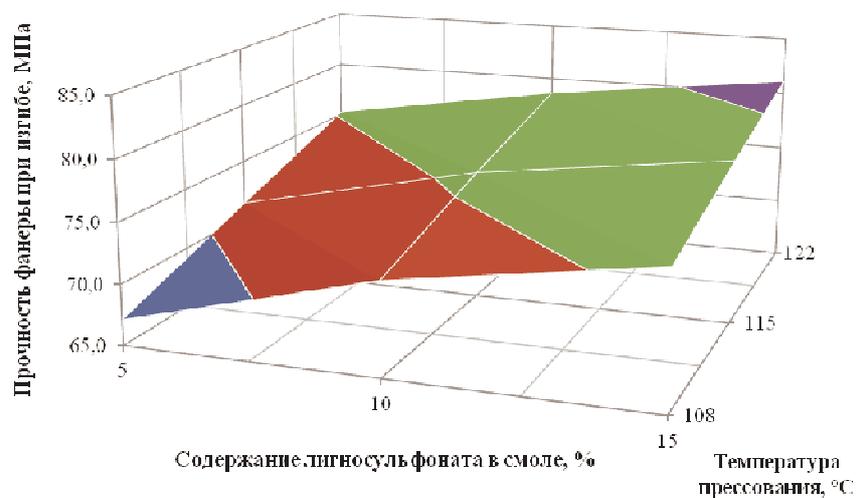


Рис. 5. Зависимость прочности фанеры при изгибе от содержания лигносульфоната в смоле и продолжительности склеивания

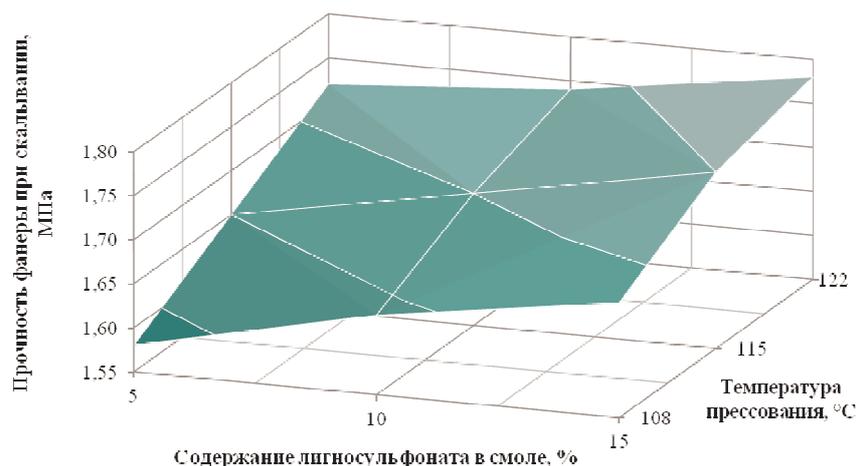


Рис. 6. Зависимость прочности фанеры при скальвании от содержания лигносульфоната в смоле и температуры прессования

Введение лигносульфоната в фенолоформальдегидную смолу повышает реакционную способность клея, уменьшает продолжительность его отверждения. Полученные уравнения регрессии, связывающие прочность клеевого соединения с влияющими факторами, позволяют определить рациональные режимы склеивания шпона модифицированным лигносульфонатом клеем на основе смолы СФЖ-3013.

Предполагается, что вследствие сетчатой структуры и образования новых углерод-углеродных связей макромолекулы лигносульфоната встраиваются в молекулу полимера фенолоформальдегидной смолы, образуя пространственно-разветвленную структуру, что ведет к повышению прочности клеевого соединения.

Ускорение процесса отверждения модифицированной лигносульфонатом фенолоформальдегидной смолы происходит за счет «кислой природы» лигносульфонатов (рН ниже 4), что способствует взаимодействию лигносульфоната с фенолом в процессе щелочной варки фенолоформальдегидной смолы, следовательно, происходит повышение щелочности готового клея (с 8,0 до 8,9 рН).

#### Выводы

Введение в клеевые составы на основе фенольных смол продуктов сульфитно-целлюлозного производства позволяет улучшить технологические свойства клеев, а именно ускоряет процесс отверждения клея, увеличивает прочность клеевого соединения и снижает содержание свободного формальдегида в готовой продукции.

Благодаря своим вяжущим, клеящим и поверхностно-активным свойствам лигносульфонаты технические используются в производстве фанеры, теплоизоляционных и отделочных плит в качестве добавки в связующее. Смешение в процессе изготовления модифицированной смолы с 5–15 % технических лигносульфонатов позволяет получить совмещенное связующее. Установлено, что лигносульфонаты значительно снижают содержание формальдегида в готовой продукции — с 4,80 до 2,10 мг/100 г абс. сухой фанеры, так как реакция конденсации фенола и формальдегида с лигносульфонатом протекает с образованием фенолоформальдегидной смолы с большей долей мостиковых метиленовых и этиленовых фрагментов. Обрыв цепи про-

исходит в результате реакций сополиконденсации фрагментов макромолекулы лигносульфоната с растущей фенолформальдегидной цепью.

#### Литература

1. Чубинский А.Н., Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Денисов С.В. Ускорение процесса склеивания шпона фенолоформальдегидными клеями // Изв. С.-Петерб. лесотехн. акад. 2011. Вып. 194. С.121-129.
2. Русаков Д.С., Варанкина Г. С. Влияние технологических факторов производства фанеры на качество готовой продукции // Изв. С.-Петерб. лесотехн. акад. 2011. Вып. 197. С. 154-158.
3. Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Модификация фенолоформальдегидной смолы побочными продуктами сульфатно-целлюлозного производства // Изв. С.-Петерб. лесотехн. унта. 2013. Вып. 204. С. 130-137.
4. Варанкина Г.С., Русаков Д.С. Исследование адгезионных свойств модифицированных клеевых композиций // Современные проблемы переработки древесины: материалы междунар. научно-практ. конф. СПб., 2013. С. 50-57.
5. Чубинский А.Н. Формирование клеевых соединений древесины. СПб.: СПбГУ, 1992-164 с.
6. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Научный мир, 2004. 520 с.
7. Богомолов Б.Д., Соколова А.А. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства (химия и технология). М., 1962. 436 с.
8. Богомолов Б.Д., Соколова А.А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М., 1989. 360 с.
9. Варфоломеев А.А. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции // Химия растительного сырья. 2009. № 3. С. 11-16.
10. Варфоломеев А.А. К вопросу о синтезе и строении резольных фенолоформальдегидных смол // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, Вып. 6. С. 1043-1045.
11. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5-20.
12. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы. 2-е изд. перераб. доп. М.: Лесная пром-сть, 1976. Т. 1
13. Чубинский А.Н., Сергеевичев В.В. Моделирование процессов склеивания древесных материалов. СПб.: Изд. дом «Герда», 2007. 176 с.
14. Remonini C., Pizzi A. Foro Compensati Improved waterproofing of UF Plywood adhesives by melamine salts as glue mix

hardeners: System performance optimization // *Holzforsch und Holzververt*. 1997. Vol. 1. P. 11–15.

15. Sintonen K. Data processing in a plywood factory // *Raute news*. Finlyandiya. 2002. Vol. 3, № 2. P. 168.

16. Chubov A., Tsarev G., Matyushenkova E. Excusive wood protection // *Russian Forestry Review*. 2008. № 3. P. 79.

17. Matyushenkova E. The wood protection technique in Russia // *Russian Forestry Review*. 2008. № 3. P. 76-78.

18. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea – formaldehyde resins shungite sorbents/Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University. 2013. P. 1-4.

19. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low – toxic aluminosilicate fillers for phenol – formaldehyde adhesives for plywood and particleboard / *Adhesives in woodworking Industry // Zvolen.*: 1997. C. 114-120.

20. Chauzov K., Varankina C. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University, 2014. P. 10-16.

21. Felby C., Hassingboe J., Lund M. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers: board properties and evidence for cross-linking of lignin // *Enzyme and Microbial Techn.* 2002. Vol. 31. P. 736–741.

22. Modified HZSM-5 zeolite // *Cuihua Xuebao*. 1993. Vol. 14, № 5. P. 402.

23. Sotelo J.L., Uguina M.A., Serrano D.P. Toluene alkylation with methanol on ZSM-5 zeolite: alteration of catalytic, adsorption-diffusion and acidic properties by zeolite modification with different agents // *An. Quim.* 1994. Vol. 90, № 2. P. 87.

#### References

1. Chubinskii A.N., Varankina G.S., Rusakov D.S., Denisov S.V. Acceleration of process of agglutination of veneer phenol-formaldehyde glues // *Izvestia SPbLTA*. 2011. Vyp. 194. P.121-129.

2. Rusakov D.S., Varankina G. S. Influence of technological factors of production of plywood on quality of the prepared products // *Izvestia SPbLTA*. 2011. Vyp. 197. P. 154-158.

3. Varankina G.S., Rusakov D.S. Modification of phenol-formaldehyde resin by the by-products of sulfate-cellulose production // *Izvestia SPbLTA*. 2013. Vyp. 204. P. 130-137.

4. Varankina G.S., Rusakov D.S. Investigation of the adhesive properties of the modified adhesive compositions // *Sovremennye problemy pererabotki drevesiny: materialy mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* SPb., 2013. P. 50-57.

5. Chubinskii A.N. Forming of glue connections of wood. SPb.: SPbGU, 1992. 164 p.

6. Kondrat'ev V.P., Kondrashchenko V.I. Synthetic glues for wood materials. M.: Nauchnyi mir, 2004. 520 p.

7. Bogomolov B.D., Sokolova A.A. By-products of sulfate-cellulose production (chemistry and technology). M., 1962. 436 p.

8. Bogomolov B.D., Sokolova A.A. Processing of sulfate and sulfite lixivium. M., 1989. 360 p.

9. Varfolomeev A.A. Phenol-formaldehyde resins modified lignin. New aspects of the reaction // *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2009. № 3. P. 11-16.

10. Varfolomeev A.A. To the question about a synthesis and structure of single-stage phenol-formaldehyde resin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. T. 82, Vyp. 6. P. 1043-1045.

11. Deineko I.P. Utilization of lignin: achievements, problems and prospects // *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2012. № 1. P. 5-20.

12. Nepenin N.N. Technology of cellulose. Production of sulfite cellulose. 2-e izd. pererab. dop. M.: Lesnaya prom-st', 1976. T. 1.

13. Chubinskii A.N., Sergeevichev V.V. Modelling of processes of bonding wood materials. SPb.: Izd. dom «Gerda», 2007. 176 p.

14. Remonini S., Pizzi A. Foro Compensati Improved water-proofing of UF Plywood adhesives by melamine salts as glue mix hardeners: System performance optimization // *Holzforsch und Holzververt*. 1997. Vol. 1. P. 11-15.

15. Sintonen K. Data processing in a plywood factory // *Raute news*. Finlyandiya. 2002. Vol. 3, № 2. P. 168.

16. Chubov A., Tsarev G., Matyushenkova E. Excusive wood protection // *Russian Forestry Review*. 2008. № 3. P. 79.

17. Matyushenkova E. The wood protection technique in Russia // *Russian Forestry Review*. 2008. № 3. P. 76-78.

18. Varankina G.S., Chubinsky A.N. Modification of urea - formaldehyde resins shungite sorbents/Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University. 2013. P. 1-4.

19. Varankina G.S., Vysotskii A.V. Effective low - toxic aluminosilicate fillers for phenol - formaldehyde adhesives for plywood and particleboard / *Adhesives in woodworking Industry // Zvolen.*: 1997. P. 114-120.

20. Chauzov K., Varankina S. Investigation on gluing Larch Wood by modified. Glue/Development and modernization of production // International conference on production engineering. Bihac: Bihac University, 2014. P. 10-16.

21. Felby C., Hassingboe J., Lund M. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers: board properties and evidence for cross-linking of lignin // *Enzyme and Microbial Techn.* 2002. Vol. 31. P. 736-741.

22. Modified HZSM-5 zeolite // *Cuihua Xuebao*. 1993. Vol. 14, № 5. P. 402.

23. Sotelo J.L., Uguina M.A., Serrano D.P. Toluene alkylation with methanol on ZSM-5 zeolite: alteration of catalytic, adsorption-diffusion and acidic properties by zeolite modification with different agents // *An. Quim.* 1994. Vol. 90, № 2. P. 87.