

## Совершенствование технологии производства древесных плит за счет применения модифицированных карбамидоформальдегидных клеев

Г.С. Варанкина<sup>1а</sup>, Д.С. Русаков<sup>1б</sup>, Е.Г. Соколова<sup>1с</sup>, С.Г. Башкиров<sup>1д</sup>, К.Г. Каунов<sup>1е</sup>, И.А. Гарус<sup>1ф</sup>, Н.В.Швабова<sup>1г</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, пер. Институтский, 5, Санкт-Петербург, Росси

<sup>2</sup> Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Россия

<sup>а</sup> varagalina@yandex.ru, <sup>б</sup> dima-ru25@mail.ru, <sup>с</sup> nikitinaek@rambler.ru, <sup>д</sup> bashkirovspbgltu@yandex.ru, <sup>е</sup> kaynovspbgltu@yandex.ru, <sup>ф</sup> ivan-garus@yandex.ru, <sup>г</sup> natashashvabova@icloud.com

<sup>а</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3470-5124>, <sup>б</sup> <https://orcid.org/0000-0002-4344-2779>, <sup>с</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9698-9321>,

<sup>д</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4939-5309>, <sup>е</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1347-0621>, <sup>ф</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4575-6584>,

<sup>г</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9853-0672>

Статья поступила 21.01.2021, принята 15.02.2021

*Целью работы являлась разработка технологии применения карбамидоформальдегидных смол, модифицированных алюмосиликатами. На первом этапе исследований выясняли влияние вида и количества модификатора на свойства модифицированных карбамидоформальдегидных смол. На втором – разработка научно-обоснованных технологических режимов прессования древесно-стружечных плит, на основе модифицированных связующих. Эксперименты проводили по следующим направлениям: исследование влияния вида модификатора (наполнителя) на свойства модифицированных карбамидоформальдегидных смол; исследование влияния количества модификатора (наполнителя) на свойства модифицированных карбамидоформальдегидных смол; исследование влияния модификатора (наполнителя) на физико-механические свойства ДСтП. Благодаря химическим реакциям взаимодействия алюмосиликатов со свободным формальдегидом, активными метилольными и амидными группами карбамидоформальдегидной смолы происходит увеличение молекулярной массы олигомера, частоты молекулярной сетки. Описанные реакции способствуют снижению токсичности модифицированной готовой продукции и ускорению процессов отверждения модифицированных клеевых систем. Снижение токсичности готовой продукции с 0,18 до 0,034 % происходит в результате химического взаимодействия алюмосиликатов, полноты отверждения клеевой системы за счет каталитических свойств наполнителя и физической сорбции цеолитов. В процессе отверждения клеевой системы с активными наполнителями наблюдается сшивка атомов и увеличение гидрофобности модифицированного клея, что приводит к увеличению водостойкости древесно-стружечных плит. Качество готовой продукции, а именно физико-механические свойства плитных материалов, зависит от реакционной способности клеевой системы, массовой доли наполнителя, продолжительности и давления прессования. Результаты экспериментальных исследований, математические зависимости могут быть использованы для обоснования количества вводимых алюмосиликатов, технологических параметров прессования плитных материалов.*

**Ключевые слова:** карбамидоформальдегидные смолы, модификация, физико-химические свойства клея, режимы прессования плит, физико-механические свойства плит.

## Improvement of the technology for the production of wood-based panels through the use of modified urea-formaldehyde adhesives

G.S. Varankina<sup>1а</sup>, D.S. Rusakov<sup>1б</sup>, E.G. Sokolova<sup>1с</sup>, S.G. Bashkirov<sup>1д</sup>, K.G. Kaunov<sup>1е</sup>, I.A. Garus<sup>1ф</sup>, N.V.Shvabova<sup>1г</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State Forestry Engineering University

them. S.M. Kirova, Institutskiy, 5, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Bratsk State University, 40 Makarenko St., Bratsk, Russia

<sup>а</sup> varagalina@yandex.ru, <sup>б</sup> dima-ru25@mail.ru, <sup>с</sup> nikitinaek@rambler.ru, <sup>д</sup> bashkirovspbgltu@yandex.ru, <sup>е</sup> kaynovspbgltu@yandex.ru, <sup>ф</sup> ivan-garus@yandex.ru, <sup>г</sup> natashashvabova@icloud.com

<sup>а</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3470-5124>, <sup>б</sup> <https://orcid.org/0000-0002-4344-2779>, <sup>с</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9698-9321>,

<sup>д</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4939-5309>, <sup>е</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1347-0621>, <sup>ф</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4575-6584>,

<sup>г</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9853-0672>

Received 21.01.2021, accepted 15.02.2021

*The aim of the work is to develop a technology for the use of urea-formaldehyde resins modified with aluminosilicates. At the first stage of research, the effect of the type and amount of the modifier on the properties of modified urea-formaldehyde resins was determined. At the second stage, scientifically grounded technological modes of pressing chipboard based on modified binders were developed. The experiments were carried out in the following directions: study of the influence of the type of modifier (filler) on the properties of modified urea-formaldehyde resins; study of the effect of the amount of modifier (filler) on the properties of modified urea-formaldehyde resins; study of the effect of the modifier (filler) on the physical and mechanical properties of particle board. Due to the chemical reactions of the interaction of aluminosilicates with free formaldehyde, active methylol and amide groups of urea-formaldehyde resin, the molecular weight of the oligomer and the frequency of the molecular grid increase. The described reactions help to reduce the toxicity of modified finished products and accelerate the curing processes of modified adhesive systems. The reduction in the toxicity of the finished product from 0.18 to 0.034 % occurs as a result of the chemical interaction of aluminosilicates, the completeness of the curing of the adhesive system due to the catalytic properties of the filler and the physical sorption of zeolites. In the process of curing the adhesive system with active fillers, the cross-linking of atoms and an increase in the hydrophobicity of the modified adhesive is observed, which leads to an increase in the water resistance of chipboard. The quality of the finished product, namely, the physical and mechanical properties of plate materials, depends on the reactivity of the adhesive system, the mass fraction of the filler, the duration and pressure of pressing. The results of experimental studies, mathematical dependencies can be used to justify the number of introduced aluminosilicates, technological parameters of pressing plate materials.*

**Keywords:** urea-formaldehyde resins; modification; physicochemical properties of glue; plate pressing modes; physical and mechanical properties of plates.

**Введение.** Сложный процесс параллельных реакций присоединения, конденсации и гидролиза, происходящий по различным механизмам с переменной скоростью, непрерывным видоизменением функциональных групп и связей происходит в системе образования карбаминоформальдегидных смол (КФС) за счет реакции поликонденсации карбамида с формальдегидом. Система получения карбаминоформальдегидных смол включает: приготовление реакционной смеси; получение метилольных производных карбамида в слабощелочной или нейтральной среде; конденсацию смолообразных продуктов в кислой среде; повышение концентрации смолы под вакуумом; доконденсацию с дополнительной порцией карбамида; охлаждение и стабилизацию готовой смолы.

В России для изготовления фанеры и других плитных материалов разработано достаточное количество низкомольных карбаминоформальдегидных смол с мольным отношением карбамида к формальдегиду (К : Ф) от 1:1,3 до 1:1,12 различных марок: КФ–НП, КФ–60П, КФ–А, КФ–МТ, КФ–МТ–15, КФ–МТ–15КП, КФ–МТ–ПП, КФ–МТУ, КФС–1, КФ–НФП, КФ–015, КФ–015 М, КФ–02, КФ–02Э, КФ–МНП, КФ–53Д и другие. Благодаря применению данных смол при производстве плитных материалов возможно получить продукцию класса токсичности Е2, а для отдельных марок фанеры – Е1.

Опыт предприятий – производителей плитных материалов показал положительные результаты использования низкомольных карбаминоформальдегидных смол с мольным соотношением карбамида и формальдегида 1:1,2...1,25. Например, вакуумированная смола КФ–НФП и полувакуумированные смолы КФ–60П, КФ–Н–54, КФ–НВ, КФ–НП позволяют обеспечить плитным материалам классы токсичности Е1 и Е2. Не смотря на это, применение смолы КФ–НФП несет за собой перечень проблем и недостатков: сложность синтеза смолы, ограниченная жизнеспособность (срок хранения), приводящая к невозможности транспортировки, отсутствие холодной подпрессовки при производстве фанеры, снижение производительности и наиболее важное – снижение качества готовой продук-

ции, а именно прочности склеивания. Похожими недостатками при изготовлении фанеры обладают смолы марок КФ–МТ, КФ–МТ–У, КФ–МТ–15, при обеспечении снижения токсичности до 10 мг на 100 г абсолютно сухой плиты.

Достижение положительных результатов в изменении технологических свойств клеевых систем на основе карбаминоформальдегидных смол возможно благодаря модификации смол высокомолекулярными соединениями [1-21]. Для исследований применяются модификаторы карбаминоформальдегидных смол [1,3,4-6,9] – лигносульфонатные технические; шунгиты; черные сланцы; алюмосиликаты и некоторые их производные.

Целью работы являлась разработка технологии применения карбаминоформальдегидных смол, модифицированных алюмосиликатами. На первом этапе исследований выясняли влияние вида и количества модификатора на свойства модифицированных карбаминоформальдегидных смол. На втором – разработка научно-обоснованных технологических режимов пресования древесно-стружечных плит, на основе модифицированных связующих.

**Методика проведения исследований.** Экспериментальные исследования проводили в лабораториях Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, оценка физико-механических свойств осуществлялась на ООО «Балтика Леспром». Эксперименты проводили по следующим направлениям:

1. Исследование влияния вида модификатора (наполнителя) на свойства модифицированных клеевых систем на основе карбаминоформальдегидных смол;
2. Исследование влияния количества модификатора (наполнителя) на свойства модифицированных клеевых систем на основе карбаминоформальдегидных смол;
3. Исследование влияния модификатора (наполнителя) на физико-механические свойства ДСтП.

На базе предприятия ООО «Балтика Леспром» были изготовлены древесные частицы из березы и осины, которые использовались для исследований. Качество готовой продукции в соответствии с ГОСТ 10632 «Плиты древесно-стружечные. Технические условия»

проверялось по следующим параметрам: предел прочности при статическом изгибе и при растяжении перпендикулярно пласти, разбухание по толщине, содержание свободного формальдегида. Для проведения экспериментов применяли карбамидоформальдегидные смолы и клеевые системы на их основе. Свойства используемых смол и клеевых систем контролировали в соответствии с ГОСТом 14231 «Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия». Состав клеевых систем выбирался в соответствии техническим нормативным документам или требованиям задачи исследования.

Токсичность полученного материала определяли с помощью газового анализа на ООО «Балтика Леспром» EN 717-1 «Панели на основе древесины. Определение эмиссии формальдегида. Часть 1: Определение эмиссии

формальдегида камерным методом» и перфораторным методом ГОСТ 27678 «Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида» в центре стандартизации, метрологии и сертификации Ленинградской области. Для приготовления препаратов использовали метод водной суспензии. Смешивание всех компонентов клеевых систем осуществляли в смесителе принудительного действия в течение 3–5 мин.

Обработка результатов исследований осуществлялась методами математической статистики [10].

#### Результаты исследований и их анализ.

Оценивая результаты экспериментов, было установлено снижение времени желатинизации клеевых систем с модификаторами (табл. 1).

**Таблица 1.** Свойства карбамидоформальдегидной клеевой системы

Модификатор	Массовое содержание модификатора, %	Массовая доля сухого остатка, %	Условная вязкость клеевой системы через 1 час после приготовления, с	Продолжительность желатинизации при 100 °С, с
Без модификатора (по ГОСТ 14231-88)	0	67	60	65
Лигносальфонаты	5-15	72	70-75	42-55
Шунгиты	2,5-15	73,8	49-85	38-55
Черные сланцы	5-10	70	65-85	62
Алюмосиликаты	2,5-15	71,4	49-101	38-58

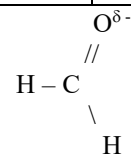
При этом, сравнивая физико-химические свойства клеевых композиции, не выявлено ухудшение каких-либо показателей.

В соответствии с ГОСТ 10632 содержание вредных химических веществ, выделяемых плитами в производственных помещениях, не должно превышать ПДК для воздуха рабочей зоны производственных цехов (т.е. 0,5 мг/м<sup>3</sup>), а количество вредных химических веществ, выделяемых плитами в условиях эксплуатации, не должно превышать ПДК 0,003 мг/м<sup>3</sup> в окружающей среде.

Благодаря химическому взаимодействию нового вида наполнителя типа алюмосиликатов и адсорбцией находящихся в смолах (ГОСТ 20907) ароматических углеводородов (фенолов и C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> компонентов; спиртов, альдегидов, кислот, в т.ч. формальдегида) наблюдается уменьшение токсичности готовой продукции.

Алюмосиликаты состоят из элементарных структурных звеньев, которые упакованы в неплотный кремнеалюмоокислородный каркас со свободными полостями и соединяющимися пересекающимися каналами. Каналы имеют «входные» окна, диаметры которых позволяют проникать в них молекулам адсорбентов, в данном случае формальдегида. Избирательная сорбция под названием «молекулярно-ситовой эффект» достигается эффектом проникновения во внутренние полости по каналам в зависимости от размеров «входных» окон одних молекул и отсеиванием других.

Молекулы фенола и формальдегида – это полярные молекулы, в которых имеются отрицательные полюса:



Уменьшение содержания токсичных продуктов в клеевой системе происходит за счет проникновения полярных молекул формальдегида во «входные» окна, положительные центры алюмосиликата. Высокая степень отверждения достигается оптимальной надмолекулярной структурой полимера за счет наличия в смоле комплексообразующих ионов Al<sup>3+</sup>. Результаты представлены в табл. 2.

В результате обработки полученных данных построена зависимость содержания свободного формальдегида в готовой продукции от количества вводимого наполнителя в клеевую систему:

$$Y^T = 2,0 - 0,131H, \quad (1)$$

где H – количество вводимых алюмосиликатов, мас.ч.

С увеличением содержания наполнителя выделение свободного формальдегида уменьшается (рис. 1).

Ускорение реакции поликонденсации клеев происходит благодаря ионному обмену и обратимой дегидратации за счет каталитических свойств оксидов щелочных металлов и ионов элементов I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева, способных свободно удаляться. В пустотах каркасов алюмосиликатов, помимо молекул воды, содержатся катионы натрия, калия, магния, стронция и бария, их положительный заряд компенсируется отрицательным избыточным зарядом карбоксильных групп C=O<sup>δ-</sup>, а в свободном состоянии - тетраэдрами AlO<sub>4</sub> и SiO<sub>4</sub>.

На следующем этапе определяли физико-механические свойства ДСтП на основе модифицированных клеев.

Результаты определения предела прочности при статическом изгибе при разном содержании модификатора в клеевой системе приведены на рис. 2.

При снижении эмиссии формальдегида из отвержденных образцов клеевых систем от 0,17 до 0,034 %, показатели прочности склеивания и когезионной прочности существенно возрастают. Испытания готовой продукции (ДСтП) подтвердили положительный эффект введения алюмосиликатов в клеевую систему. Результаты приведены в табл. 3.

Зависимость прочности готовой продукции (ДСтП) при статическом изгибе от количества алюмосиликатов

в клеевой системе на основе карбамидоформальдегидной смолы описывается уравнением регрессии (2):

$$\sigma = 17,9 + 1,22H, \quad (2)$$

где  $H$  – количество вводимых алюмосиликатов, мас.ч.

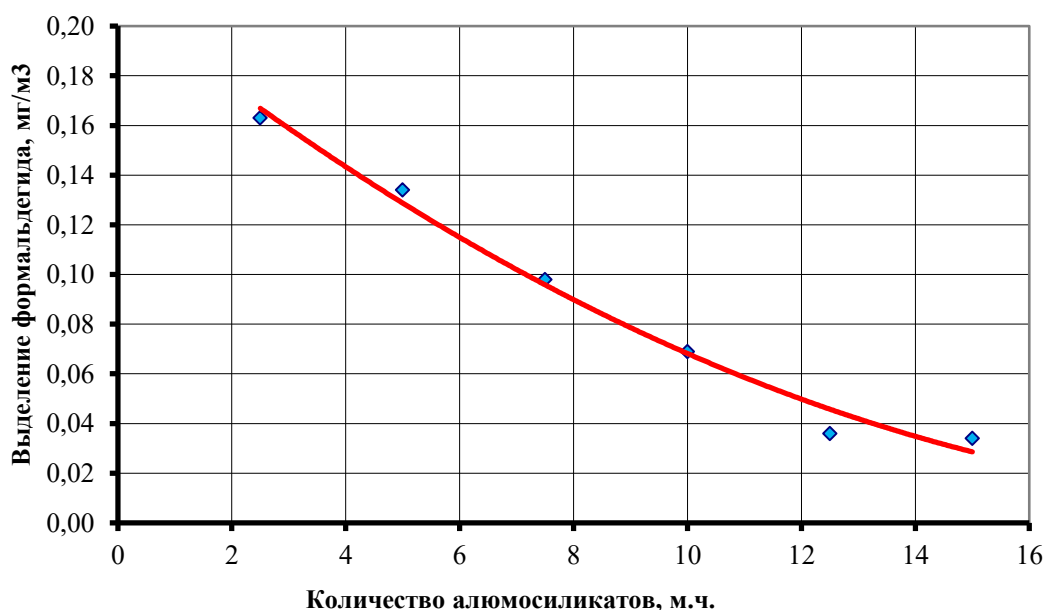
Предел прочности при статическом изгибе ДСтП на основе смолы КФ-МТ-15 по ГОСТ 10632 должен быть не менее 16 МПа.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что с увеличением количества вводимого наполнителя увеличивается прочность ДСтП при статическом изгибе.

Качество склеивания между собой древесных частиц оценивалось показателями прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, результаты приведены в табл. 4, графическая зависимость представлена на рис. 3.

**Таблица 2.** Экспериментальные данные токсичности древесностружечных плит через сутки после склеивания при изменении количества алюмосиликатов в клеевой системе

Количество вводимых алюмосиликатов, мас.ч.	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15
Содержание свободного формальдегида, мг/м <sup>3</sup>	0,2	0,163	0,134	0,098	0,069	0,036	0,034



**Рис. 1.** Зависимость выделения формальдегида от количества алюмосиликатов в клеевой системе на основе карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15

**Таблица 3.** Зависимость прочности ДСтП при статическом изгибе с использованием модифицированной клеевой системы

Количество вводимых алюмосиликатов, мас.ч.	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Прочность при статическом изгибе ДСтП, МПа	17,9	19,6	24,4	27,6	31,8	30,1	28,6

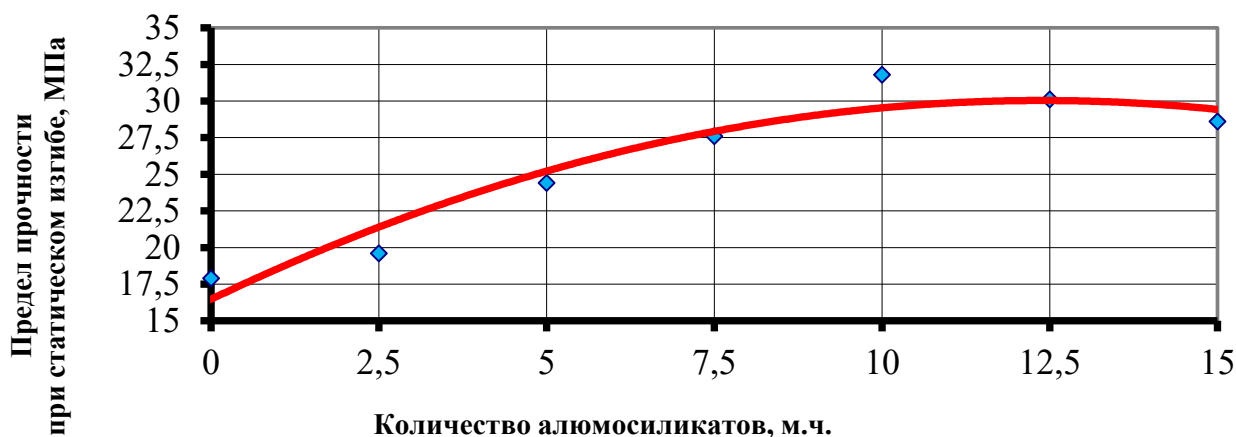


Рис. 2. Зависимость прочности ДСтП при статическом изгибе от количества алюмосиликатов в клеевой системе на основе карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15

Таблица 4. Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти ДСтП в зависимости от количества вводимых алюмосиликатов в клеевую систему на основе карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15

Количество вводимых алюмосиликатов, мас.ч.	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37

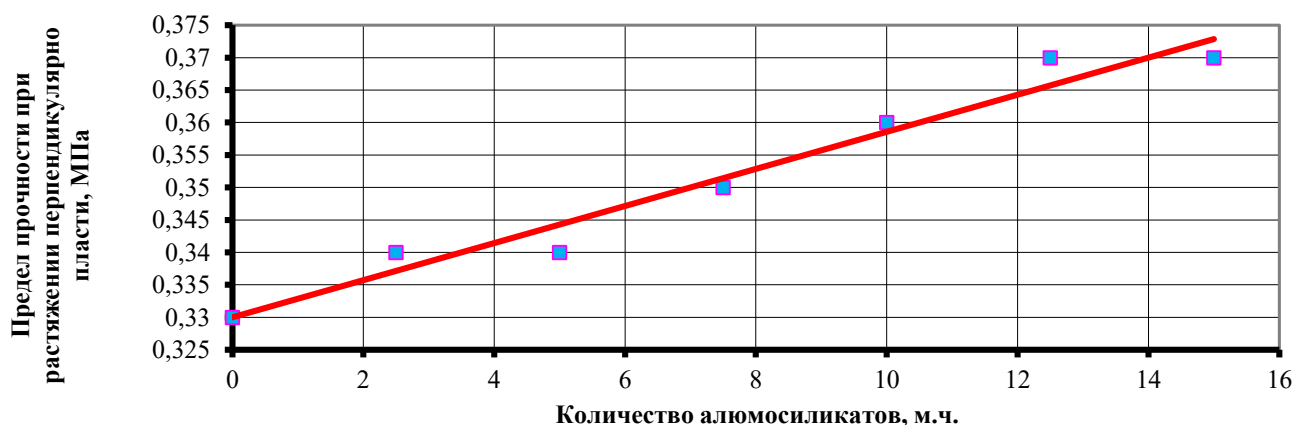


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении перпендикулярно пласти ДСтП от количества вводимых алюмосиликатов в клеевую систему на основе карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15

Прочность при растяжении перпендикулярно пласти ДСтП от количества вводимых алюмосиликатов в смолу марки КФ-МТ-15 описывается уравнением регрессии (3):

$$\sigma_p = 0,35 + 0,0112H \quad (3)$$

где H – количество вводимых алюмосиликатов, мас.ч.

Прочность при растяжении перпендикулярно пласти по ГОСТ 10632-2014 должна быть не менее 0,3 МПа. По результатам исследований можно сделать вывод, что введение алюмосиликатов позволяет увеличить прочность ДСтП при растяжении перпендикулярно пласти.

**Заключение.** Благодаря химическим реакциям взаимодействия алюмосиликатов со свободным формальдегидом, активными метилольными и амидными группами карбаминоформальдегидной смолы происходит

увеличение молекулярной массы олигомера, частоты молекулярной сетки. Описанные реакции способствуют снижению токсичности готовой продукции и ускорению процессов отверждения модифицированных клеевых систем. Снижение токсичности готовой продукции с 0,18 до 0,034 % происходит в результате химического взаимодействия алюмосиликатов, полноты отверждения клеевой системы за счет каталитических свойств наполнителя и физической сорбции цеолитов.

В процессе отверждения клеевой системы с активными наполнителями наблюдается сшивка атомов и увеличение гидрофобности модифицированного клея, что приводит к увеличению водостойкости древесностружечных плит.

Качество готовой продукции, а именно физико-механические свойства плитных материалов, зависит от реакционной способности клеевой системы, массовой доли наполнителя, продолжительности и давления прессования.

#### Литература

1. Варанкина Г. С. Формирование низкотоксичных клеевых древесных материалов / Варанкина Г. С., Чубинский А. Н. // Монография.– СПб.: Химиздат, 2014. – 148 с.
2. Варанкина Г. С. Совершенствование технологии изготовления древесностружечных плит / Г. С. Варанкина, К. Г. Брутян // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: труды IV Междунар. евразийского симпозиума. – Екатеринбург, 2009. – С. 110-113.
3. Варанкина Г. С. Обоснование механизма модификации феноло- и карбамидоформальдегидных клеев шунгитовыми сорбентами / Г. С. Варанкина, А. Н. Чубинский // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – М.: МГУЛ, 2014. – № 2/101. – С. 108-112.
4. Винокуров А. А. Технология склеивания древесины модифицированными карбамидоформальдегидными клеями. Автореферат диссертации кандидата технических наук.– М: 2002. – 22 с.
5. Высоцкий А. В. Низкотоксичная клеевая композиция на основе карбамидоформальдегидной смолы с алумосиликатным наполнителем / Патент на изобретение. № 2114144 от 27.06.1998 г. / А. В. Высоцкий, Г. С. Варанкина, В. П. Камнев. – М.: Бюл. изобр. № 18 от 27.06.1998 г.
6. Высоцкий А. В. Высокоэффективная добавка в карбамидоформальдегидные связующие для производства низкотоксичных древесностружечных плит / А. В. Высоцкий, Г. С. Варанкина, В. Г. Малютин // Деревообрабатывающая промышленность. – 1996. – № 4. – С. 22-23.
7. Варанкина Г. С., Чубинский А. Н. Снижение токсичности древесных плитных материалов. ЛесПромИнформ №1 (75). – 2011. – С. 32–35.
8. Кондратьев В. П., Кондращенко В. И. Синтетические клеи для древесных материалов. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.
9. Кондратьев, В. П. Новые виды экологически чистых синтетических смол для деревообработки // Деревообрабатывающая промышленность. – 2002. – № 4. – с. 10–12.
10. Чубинский А.Н. Формирование клеевых соединений древесины. СПб.: СПбГУ, 1992 – 164 с.
11. Chubinsky A. N., Okuma M., Sugiyama J. Observation on the deformation of wood cells in the gluing process of veneer // Bull. of the Tokyo Univ. Forests. – 1990. – N 2 (vol. 82). - P 131 – 135.
12. Goto N., Saiki H. Studies on Wood Gluing. XIII: Gluability and Scanning Electron Microscopic Study of wood – Polypropylene Bonding // Wood Science and technology. – 1982. – N 16 (4). – P. 21-31.
13. Hse Chung – Yun. Wettability of Southern Pine Veneer by phenol Formaldehyde wood adhesives // Forest Products Journal. – 1972. – N 22 (1). – P. 51-56.
14. Hse Chung – Yun. Influence of Resin Formulation Variables on Bond Quality of Southern Pine Plywood // Forest Products Journal. – 1972. – N 22(9). – P. 104-108.
15. Jokel J., Pavlikova M. V. Ply v Vikosti na Obsah Volnych Radikalov v dreve // Drevarsky Vyskum. – 1979. – N 24(4). – P.11-22.
16. Nguen T., Johns W.E. The Effects of Aging and Extraction on the Surface Free Energy of Douglas Fir and Redwood // Wood Science and Technology.- 1979. – N 13. – P.29-40.

Результаты экспериментальных исследований, математические зависимости могут быть использованы для обоснования количества вводимых алумосиликатов, технологических параметров прессования плитных материалов.

17. 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.
18. 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 – с.114-120.
19. Kirill Chauzov, Galina Varankina. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production.//International conference on production engineering. Budva, Crna Gora: Bihac University. - 2013.- P. 737-743.
20. Uguina Maria A., Sotelo Jose L. Roles of ZSM-5 modifier agents in selective toluene disproportionation // Can. J. Chem. Eng. 1993. V. 71. № 4. P. 558.
21. Otten A., Elpel D., Ermatschenko N. Klebstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen // Coating. 2007. 40, № 8. P. 28-32.

#### References

1. Varankina G.S., Chubinskij A.N. Formation of low-toxic glued wood materials: monogr. SPb.: Himizdat, 2014. 148 p.
2. Varankina G.S., Brutyay K.G. Improvement of the technology for the manufacture of chipboard // Derevoobrabotka: tekhnologii, oborudovanie, menedzhment XXI veka: trudy IV Mezhdunar. evrazijskogo simp. Ekaterinburg: UGLTU, 2009. P. 110-113.
3. Varankina G.S., Chubinskij A.N. Substantiation of the mechanism of modification of phenolic and urea-formaldehyde adhesives with shungite sorbents // Moscow state forest university bulletin - Lesnoy vestnik. 2014. № 2 (101). P. 108-112.
4. Vinokurov A.A. Technology of gluing wood with modified urea-formaldehyde adhesives: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. M., 2002. 22 p.
5. Vysockij A.V., Varankina G.S., Kamenev V.P. Low-toxic adhesive composition based on urea-formaldehyde resin with aluminosilicate filler: pat. na izobretenie № 2114144 от 27.06.1998 g.; zayavl. 05.06.1995; opubl. 27.06.1998. Byul. № 18.
6. Vysockij A.V., Varankina G.S., Malyutin V.G. Highly effective additive in urea-formaldehyde binders for the production of low-toxicity particle boards // Derevoobrabatavushaya promishlennost' (Woodworking industry). 1996. № 4. P. 22-23.
7. Varankina G.S., Chubinskij A.N. Reducing the toxicity of wood-based panel materials // LesPromInform. 2011. № 1 (75). P. 32-35.
8. Kondrat'ev V.P., Kondrashchenko V.I. Synthetic glues for wood materials. M.: Nauchnyj mir, 2004. 520 p.
9. Kondrat'ev V.P. New types of environmentally friendly synthetic resins for woodworking // Derevoobratavushaya promishlennost' (Woodworking industry). 2002. № 4. P. 10-12.
10. Chubinskij A.N. Formation of glue joints of wood. SPb.: SPbGU, 1992. 164 p.
11. Chubinsky A.N., Okuma M., Sugiyama J. Observation on the deformation of wood cells in the gluing process of veneer // Bull. of the Tokyo Univ. Forests. 1990. № 2. V. 82. P. 131-135.
12. Goto N., Saiki H. Studies on Wood Gluing. XIII: Gluability and Scanning Electron Microscopic Study of wood - Polypropylene Bonding // Wood Science and technology. – 1982. – N 16 (4). – P. 21-31.

- pylene Bonding // Wood Science and technology. 1982. № 16 (4). P. 21-31.
13. Hse Chung - Yun. Wettability of Southern Pine Veneer by phenol Formaldehyde wood adhesives // Forest Products Journal. 1972. № 22 (1). P. 51-56.
  14. Hse Chung - Yun. Influence of Resin Formulation Variables on Bond Quality of Southern Pine Plywood // Forest Products Journal. 1972. № 22 (9). P. 104-108.
  15. Jokel J., Pavlikova M.V. Ply v Vikosti na Obsah Volnych Radikalov v dreve // Drevarsky Vyskum. 1979. № 24 (4). P. 11-22.
  16. Nguen T., Johns W.E. The Effects of Aging and Extraction on the Surface Free Energy of Douglas Fir and Redwood // Wood Science and Technology. 1979. № 13. P. 29-40.
  17. 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.
  18. 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.
  19. Chauzov K., Varankina G. Investigation on gluing Larch Wood by modified. glue. Development and modernization of production // International conference on production engineering. Budva, Crna Gora: Bihac University, 2013. P. 737-743.
  20. Uguina Maria A., Sotelo Jose L. Roles of ZSM-5 modifier agents in selective toluene disproportionation // Can. J. Chem. Eng. 1993. V. 71. № 4. P. 558.
  21. Otten A., Elpel D., Ermatschenko N. Klebstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen // Coating. 2007. 40, № 8. P. 28-32.