

Влияние времени прессования и продолжительности хранения на прочность фенолоформальдегидной смолы с 40%-ным замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов

А.Р. Валеева^a, А.И. Валиуллина^b, С.А. Забелкин^c, Г.М. Бикбулатова^d, Р.М. Хазиахмедова^e

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Карла Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Россия

^a samirhanova@rambler.ru, ^b almi.sabirzyanova@yandex.ru, ^c szabelkin@gmail.com,

^d gm.bikbulatova@yandex.ru, ^e rimmo4ka_0694@mail.ru

^a <https://orcid.org/0000-0002-8656-7643>, ^b <https://orcid.org/0000-0003-0909-9126>,

^c <https://orcid.org/0000-0003-1349-6669>, ^d <https://orcid.org/0000-0003-1076-6889>,

^e <https://orcid.org/0000-0002-9278-816X>

Статья поступила 15.07.2021, принята 30.08.2021

В статье описан трехстадийный процесс подготовки пиролизной жидкости, полученной из древесных отходов, для замещения синтетического фенола при получении фенолоформальдегидной смолы. Для выделения фенолзамещающей фракции использовались методы перегонки и экстракции. В экспериментальной смоле 40 % фенола было замещено жидкими продуктами пиролиза. Приведены свойства пиролизного масла и экспериментальной смолы. Свойства смолы с замещением анализировались на соответствие межгосударственному стандарту ГОСТ. В статье описаны результаты исследования влияния продолжительности хранения экспериментальной смолы на прочность клеевого соединения в рамках 43-х суток. Эти данные сравнивались с данными для контрольной смолы без замещения, полученной в идентичных условиях. В работе представлен анализ влияния времени прессования на прочность клеевого соединения. Рассматривались следующие временные промежутки: 5, 7, 9, 11 мин. В ходе исследований было установлено оптимальное время прессования экспериментальной смолы.

Ключевые слова: замещение фенола; время прессования; пиролизная жидкость; переработка растительной биомассы; фенолоформальдегидная смола; лесохимические фенолы.

Effect of pressing time and storage time on the strength of phenol-formaldehyde resin with 40 % substitution of synthetic phenol with liquid pyrolysis products of wood waste

A.R. Valeeva^a, A.I. Valiullina^b, S.A. Zabelkin^c, G.M. Bikbulatova^d, R.M. Khaziakhmedova^e

Kazan National Research Technological University; 68, Karl Marx St., Kazan, Republic of Tatarstan

^a samirhanova@rambler.ru, ^b almi.sabirzyanova@yandex.ru, ^c szabelkin@gmail.com,

^d gm.bikbulatova@yandex.ru, ^e rimmo4ka_0694@mail.ru

^a <https://orcid.org/0000-0002-8656-7643>, ^b <https://orcid.org/0000-0003-0909-9126>,

^c <https://orcid.org/0000-0003-1349-6669>, ^d <https://orcid.org/0000-0003-1076-6889>,

^e <https://orcid.org/0000-0002-9278-816X>

Received 15.07.2021, accepted 30.08.2021

The article describes the process of preparing a pyrolysis liquid obtained from wood waste to replace synthetic phenol in the production of phenol-formaldehyde resin. In the experimental resin, 40 % of the phenol is replaced by liquid pyrolysis products. The properties of pyrolysis oil and experimental resin are given. The properties of the resin with substitution are analyzed for compliance with the interstate GOST standard. The article describes the results of the study of the effect of the storage duration of the experimental resin on the strength of the adhesive joint within 43 days. These data are compared with the data for the control resin without substitution obtained under identical conditions. The paper presents an analysis of the influence of pressing time on the strength of the adhesive joint. The following time intervals are considered: 5, 7, 9, 11 minutes. During the research, the optimal pressing time of the experimental resin has been established.

Keywords: phenol substitution; pressing time; pyrolysis liquid; processing of plant biomass; phenol-formaldehyde resin; forest chemical phenols.

Введение. В процессе производства древесных конструктивных материалов образуется до 60 % отходов, требующих дальнейшей утилизации или переработки. По некоторым данным, только половина из данного объема подвергается переработке, остальная часть находится в отвалах, увеличивая экологическую нагрузку, создаваемую деревообрабатывающим предприятием. Решением данной проблемы может стать термическая переработка древесных отходов методом быстрого пиролиза с получением жидких продуктов. Пиролизная жидкость, полученная из растительной биомассы, может стать альтернативой синтетическому фенолу при синтезе фенолоформальдегидных смол (ФФС), тем самым уменьшив себестоимость продукта [1].

Согласно данным аналитических центров, к 2030 г. спрос на березовую фанеру может вырасти на 2,0 млн м³, преимущественно за счет рынков России и Европы. Однако перед рынком России стоит проблема истощения сырьевой базы в близости с заводами, вследствие чего растут транспортные расходы. Это негативно сказывается на себестоимости и конкурентоспособности готовой продукции [2–4]. Как уже упоминалось, значительную часть стоимости фанерной продукции составляет стоимость синтетического фенола, который используется при производстве водостойкой фенолоформальдегидной смолы. Более 90 % фенола получают из бензола и пропилена нефтяного происхождения в процессе кумола. Сегодня все чаще говорят об истощении запасов ископаемого топлива и связанными с ними экологическими проблемами, вследствие чего существует необходимость поиска устойчивых альтернатив промышленному фенолу. Такой альтернативой может служить фенол, выделенный из древесных отходов [5–6].

Фенолоальдегидные смолы являются продуктом поликонденсации фенола с формальдегидом. При использовании щелочных катализаторов и избытке альдегида в начальной стадии поликонденсации получают линейные цепи резолы, которые при дополнительном нагревании «сшиваются» между собой с образованием трехмерного полимера — резита. Резолы являются терморезистивными полимерами. За счет этого свойства фанера, склеенная данными смолами, является водостойкой и может быть использована для наружных работ [7–8].

Сжиженные путем пиролиза продукты переработки древесных отходов могут содержать до 30 % фенольных соединений [9–12]. Согласно опубликованным материалам, в Китае были предприняты усилия по замене фенола в смолах фенольной фракцией из бионефти. Описывается, что 25 и 35 % фенола в ФФС замещалось пиролизной жидкостью, и делается вывод о том, что бионефть может заменить до 35 масс. % синтетического фенола для производства клея для плит OSB (ориентированно-стружечных плит) [13].

Научная группа из университета Карабюк публикует статью, где описано использование обогащенной фенолом фракции сырой бионефти.

Отмечено, что смола, полученная с использованием бионефти, и коммерческая смола имеют схожую структуру по данным анализа инфракрасной спектроскопии [14].

Компанией Stora Enso (Хельсинки, Финляндия) был построен завод по производству лигнина в г. Котка с мощностью около 50 тыс. т. Главным применением этого лигнина является замещение синтетического фенола в фенольных смолах, что также подтверждает успешное применение растительных лигнинов в качестве заменителя промышленного фенола [15].

Положительный опыт применения жидких продуктов переработки древесных отходов все больше подогревает интерес к данной теме со стороны предприятий и научного сообщества. Указанные научные исследования имеют хорошие результаты, однако их практическое применение на производстве сдерживается необходимостью внесения изменений в технологию синтеза.

Рассмотренная в статье технология применения пиролизной жидкости не требует конструктивных и технологических изменений в структуре промышленного производства фенолоформальдегидных смол. Однако пиролизная жидкость должна быть предварительно подготовлена ввиду того, что она содержит компоненты, негативно влияющие на свойства фенолоформальдегидной смолы [16]. Предварительная подготовка направлена на удаление кислот, сахаров и нейтральных ароматических соединений. Все эти группы веществ оказывают негативное влияние на водостойкость смолы и, как следствие, на ее прочностные качества [16–17].

Получение новой смолы с применением продуктов переработки древесных отходов представляет интерес для промышленности с экономической и экологической точек зрения:

- сырьем служат отходы лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности, что уменьшит экологическую нагрузку на окружающую среду;
- использование пиролизной жидкости существенно снизит затраты на производство фенолоформальдегидной смолы без потерь качественных показателей, так как стоимость синтетического технического фенола равна 10–12 \$/кг, а стоимость пиролизной жидкости — всего 0,2–0,25 \$/кг;
- синтетический фенол имеет высокий класс опасности, и уменьшение доли его применения положительно отразится на экологичности процесса производства смолы. Фенолы, содержащиеся в пиролизной жидкости, имеют замещенные формы и относятся к сильным канцерогенным веществам.

Ранее проводились немногочисленные исследования по оценке возможности модификации фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза, однако процесс проведения физико-механических испытаний не соответствовал требованиям, предъявляемым для оценки качества смол, используемых при производстве водостойкой фанеры. Также был иным процесс обработки пиролизной жидкости [18–23]. В ходе ранее выполненных работ была выбрана оптимальная степень замещения фенола, равная 40 %. При данном замещении сохраняется соответствие смолы показателям предела прочности при скальвании по клеевому слою, кроме того, экспериментальная смола имеет стабильные свойства при хранении [17].

Применение новых клеевых смол требует обоснования технологии склеивания, так как свойства связующих существенно влияют на основополагающие явления и

процессы формирования клеевых соединений. В представленной статье описано влияние времени и давления прессования на прочностные показатели. Была проведена работа по изучению влияния времени и условий хранения на свойства экспериментальной смолы.

Методы и материалы. Сырьем для получения пиролизной жидкости являлись лесосечные отходы, преимущественно березы. С целью оценки соответствия свойств лесосечных отходов требованиям производственного комплекса проведены исследования влажности и фракционного состава щепы. Средняя влажность щепы составила 35,25 %; фракционный состав щепы представлен на рис. 1.

Пиролизная жидкость получена на установке быстрого абляционного пиролиза FPP1 [24]. При отстаивании жидкость разделяется на две фракции, водную и органическую. Водорастворимая часть составляет около 85 % от массы всей пиролизной жидкости, органическая часть — 15 %.

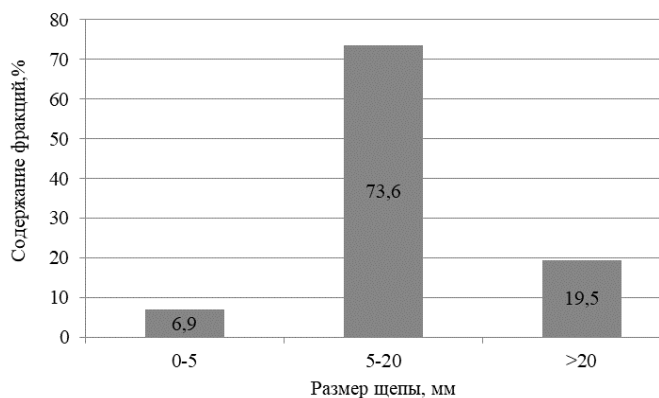


Рис. 1. Фракционный состав щепы

Предварительная обработка жидких продуктов пиролиза состояла из следующих стадий: вакуумная перегонка суммарной пиролизной жидкости, водная экстракция остатка перегонки, экстракция органическим растворителем рафината водной экстракции. Схема процесса приведена на рис. 2.

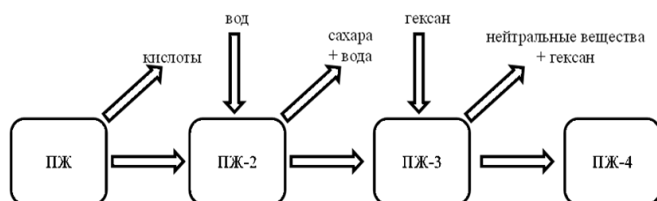


Рис. 2. Схема процесса обработки пиролизной жидкости

Для проведения процесса вакуумной перегонки использовался ротационный испаритель марки ИКА, модель RV 8 с подведенным вакуумным струйным насосом. Условия процесса: температура 80 °С, давление 0,02–0,03 МПа.

Для проведения процесса экстракции остаток вакуумной разгонки (ПЖ-2) смешивался с горячей водой в соотношении 1:1 при непрерывном перемешивании в

течение 20 мин. После перемешивания смесь отстаивалась в течение 4-х ч. Далее нижняя тяжелая фракция (ПЖ-3) отбиралась и подвергалась обработке органическим растворителем. В качестве растворителя использовался н-гексан, который в соотношении 1:1 смешивался с ПЖ-3, перемешивался в течение 1 ч при температуре 40 °С. В результате данной обработки получалась рабочая фракция ПЖ-4, которая использовалась для синтеза экспериментальной фенолоформальдегидной смолы. Синтез смолы проходил в лабораторных условиях, схема установки и процесс синтеза были идентичны синтезам, описанным ранее в [13; 15]. Свойства смолы определялись согласно ГОСТ 20907–2016. Доля свободного фенола в смоле определялась аналитическим методом, основанном на реакции бромирования фенолов, обратный метод титрования.

Влажность определялась на аппарате Карла Фишера серии Titration Compase V 20, по методу Карла Фишера, в соответствии с ASTM E 203-16. Водородный показатель определялся при температуре 25±0,5 °С рН-метром рН-150 МИ. Вязкость исходного сырья и смолы определялась при температуре 25±0,5 °С при помощи вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, теплота сгорания — с помощью бомбового калориметра ИКА серии 5000.

Было проведено исследование определения влияния продолжительности хранения на прочностный показатель смолы, полученной с использованием жидких продуктов пиролиза древесных отходов. Для этого образцы шпона склеивались экспериментальной смолой по истечению 1; 9; 17 и 43-х суток, после чего образцы подвергались разрыву. Смола хранилась при комнатной температуре. Время прессования — 9 мин.

Было определено влияние времени склеивания на предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после кипячения в воде в течение 1 ч. Для этого образцы шпона были склеены при температуре 125 °С и давлении 1,96–2,45 МПа (20–25 кгс/см²) на гидравлическом прессе Nordberg ECO N3620L с мобильными лабораторными греющими плитами. Контрольными точками времени склеивания были выбраны 5; 7; 9; 11 мин.

Образцы для испытаний были приготовлены согласно ГОСТ 9624–2009 и подвергались разрыву на универсальной лабораторной электромеханической испытательной машине LDS.5.L.01.

Результаты. Пиролизная жидкость при хранении расслаивается на две фазы. Верхняя фаза водорастворимая, нижняя фаза органическая. Свойства этих двух фракций представлены в табл. 1.

В лабораторных условиях была получена смола с 40%-ным замещением синтетического фенола жидкими продуктами переработки древесной щепы (ФФС с ПЖ-4). Свойства данной смолы представлены в табл. 2. Условия синтеза, концентрации компонентов и температурный режим были близкими к промышленным условиям получения фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014.

Таблица 1. Свойства фракций жидких продуктов пиролиза древесины

Свойство	Водная фаза	Органическая фаза
Влажность, %	54	11
Высшая теплота сгорания, $кДж/кг$	Нет горения	26 459
Плотность, $кг/м^3$	1 112	1 145
Водородный показатель, число pH	2,28	3,24

Таблица 2. Свойства экспериментальной смолы

Показатель	ГОСТ 20907–2016	ФФС с ПЖ4
Вязкость при 20 °С, с	17–130	105
Массовая доля щелочи, %	6–7,5	4,56
Свободный формальдегид, %	до 0,1	Не улавливается
Сухой остаток, %	46–52	47

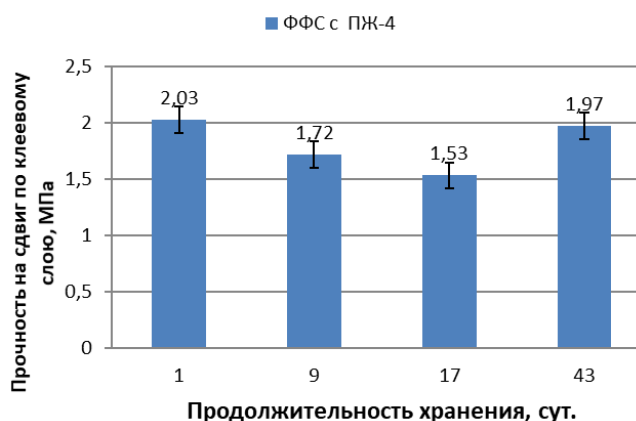
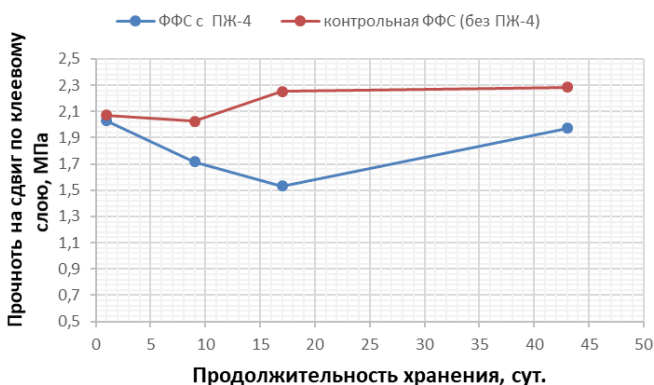
Судя по представленным данным, показания экспериментальной смолы соответствуют требованиям, предъявляемым к смоле СФЖ-3014. Одним из основных показателей является доля свободного формальдегида. Согласно полученным данным, экспериментальная смола соответствует ГОСТ, в рамках анализа свободный формальдегид не улавливается.

В ходе работы были проведены исследования на определение влияния продолжительности хранения на прочность экспериментальной смолы. На диаграмме (рис. 3) указаны результаты, согласно которым, значения прочности сначала незначительно падают в пределах хранения 17 суток, а прочность, полученная по истечению 43-х суток, снова дает высокий результат. Анализ данных позволяет сделать вывод о том, что в первые сутки прочность смолы связана с высокой активной формой фенола и формалина в смоле, затем, по мере хранения, данная активность падает, однако в процессе хранения смолы нарастает ее вязкость ввиду прохождения реакций. Предполагается, что высокая прочность при длительном хранении связана с влиянием вязкости и степени поликонденсации смолы перед ее сшивкой в момент прессования. На графике (рис. 4) показаны графики зависимости прочности смолы от длительности хранения. Для сравнения на графике представлены данные по аналогичному исследованию на контрольной смоле без замещения фенола. Данная смола также получена при идентичных лабораторных условиях.

Из сравнительного графика видно, что контрольная смола также имеет схожую с экспериментальной тенденцию к увеличению прочности при хранении ее более 17 суток.

На рис. 4 представлены данные по прочности, полученные в ходе исследования влияния времени прессования на прочность экспериментальной смолы. В процессе изготовления фанеры на промышленных предприятиях время прессования не может быть менее 5 мин для создания условий прохождения полной стадии полимеризации смолы, и не более 13 мин из соображений экономии энергии и времени. В данном интервале

времени проходили исследования. Началом отсчета времени прессования является установка нужного давления процесса. На рис. 5 представлен график зависимости прочности экспериментальной смолы от времени прессования.

**Рис. 3.** Показания прочности для экспериментальной смолы при скалывании по клеевому слою в зависимости от продолжительности хранения**Рис. 4.** Сравнение значений прочности по клеевому слою контрольной и экспериментальной смол

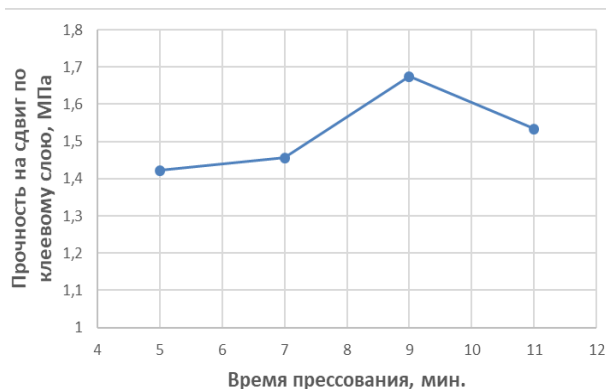


Рис. 5. Зависимость прочности экспериментальной смолы от времени прессования

Выводы. Анализ полученных в ходе исследований данных показал, что экспериментальная смола соответствует требованиям ГОСТ 20907–2016 по показателям прочности клевого шва, доли свободного формальдегида и вязкости. В ходе анализа установлено, что свободный формальдегид в экспериментальной смоле не улавливается, что является положительным аспектом. Из-за кислого pH жидких продуктов пиролиза древесины полученная экспериментальная смола имеет более низкие значения массовой доли щелочи в связи с тем, что нагрузка на катализатор увеличивается. Для корректировки по данному показателю требуется проведе-

ние исследований по мольному соотношению компонентов к катализатору.

В ходе исследований влияния продолжительности хранения смолы на прочностные показатели было установлено, что максимальная прочность достигается в первые сутки после ее изготовления, при дальнейшем хранении показания прочности уменьшаются, но остаются в пределах требуемых норм. При продолжительности хранения 40 и более дней показания прочности возрастают в связи с тем, что нарастает вязкость смолы. Смола с замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов может храниться при комнатных условиях в течение минимум 43-х суток без потерь прочностных показателей.

Исследование влияния времени прессования образца при склеивании шпона экспериментальной смолой показало, что данный параметр имеет существенное влияние на прочность смолы. Установлено, что оптимальная выдержка образца под прессом при 125 °C составляет 9 мин.

Полученные данные подтверждают, что при получении фенолоформальдегидных смол возможно замещение фенола без существенных потерь прочностных качеств, однако требует проведения дополнительных исследований вопрос о влиянии мольного соотношения компонентов на свойства смолы.

Литература

1. Валева А.Р., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Сабирзянова А.И. Определение влияния степени замещения фенола жидкими продуктами пиролиза древесины на прочность фенолоформальдегидной смолы // *Деревообрабатывающая пром-сть*. 2020. № 1. С. 88-95.
2. Чубинский А., Крылов В., Огиевский Д., Сидоренко П. *Фанерный бизнес кричит SOS, или почему на фанерных заводах России следует строить цеха ЭХТММ* // *ЛесПромИнформ*. 2020. № 2. С. 90-93.
3. Ситдикова К.Н., Хазиахмедова Р.М., Грачев А.Н. Быстрый абляционный пиролиз // *Актуальные проблемы науки о полимерах-2018: сб. тр. Всерос. науч. конф. (19-20 нояб. 2018 г.)*. Казань, 2018. С. 25.
4. Хазиахмедова Р.М., Сабирзянова А.И., Башкиров В.Н. Исследование процесса торрефикации древесных отходов березы и сосны с целью выделения экстрактивных веществ // *Актуальные проблемы науки о полимерах-2018: сб. тр. Всерос. науч. конф. (19-20 нояб. 2018 г.)*. Казань, 2018. С. 24.
5. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. *Синтетические смолы в деревообработке: справ. 2-е изд.* М.: Лесная пром-сть, 1987. 220 с.
6. Яковлева А.Е., Сабирзянова А.И., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Шульцке Т. Получение пенополиуретана из различных видов пиролизной жидкости и исследование его прочности и химической структуры // *Деревообрабатывающая пром-сть*. 2018. № 4. С. 39-47.
7. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. *Синтетические клеи для древесных материалов*. М.: Научный мир, 2004. 520 с.
8. Волков А.В. *Справочник фанерщика*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 486 с.
9. Грачев А.Н., Забелкин С.А., Яковлева А.Е., Файзрахманова Г.М., Башкиров В.Н. Прочность клевого шва резольной фенолоформальдегидной смолы при модификации продуктами быстрого пиролиза древесины // *Вестн. Казанского технологического ун-та*. 2014. Т. 17. № 16. С. 28-30.
10. Fayzrakhmanova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. A study of the properties of a composite asphalt binder using liquid products of wood fast pyrolysis // *Polymer Science, Series D: Glues and Sealing Materials*. 2016. V. 9. № 2. P. 181-184.
11. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Бикбулатова Г.М., Яковлева А.Е., Макаров А.А., Башкиров В.Н. Резольная фенолоформальдегидная смола с добавлением нейтрализованных жидких продуктов быстрого пиролиза древесины березы // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 10. С. 19-23.
12. Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Валева А.Р. Исследование свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины березы // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всерос. конф. (24-28 апр. 2017 г.)*. Барнаул, 2017. С. 83-85.
13. Chan F., Riedl B., Wang X.M., Lu X., Amen-Chen C., Roy C. Performance of pyrolysis oil-based wood adhesives in OSB // *Forest products journal*. 2002. V. 52. № 4. P. 31.
14. Aslan M., Özbay G., Ayrilmis N. Adhesive characteristics and bonding performance of phenol formaldehyde modified with phenol-rich fraction of crude bio-oil // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2015. V. 29. № 24. P. 2679-2691.
15. Coons R. *Stora Enso: Charting a Renewable Future* // *Industrial Biotechnology*. 2017. V. 13. № 3. P. 128-130.
16. Zabelkin S., Valeeva A., Sabirzyanova A., Grachev A., Bashkirov V.N. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>.
17. Валева А.Р., Сабирзянова А.И., Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А. Прочность фенолоформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Междунар. конф. Томск, 2021. Т. 2. С. 240.*

18. Бикбулатова Г.М., Грачев А.Н., Забелкин С.А., Валеева А.Р. Применение отходов растительного сырья в качестве модификатора битумных вяжущих материалов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. XXIV Всерос. конф. (Республика Марий Эл, 26-30 июня 2017 г.). Яльчик, 2017. С. 32-39.
19. Валеева А.Р., Башкиров В.Н., Бикбулатова Г.М. Термическая переработка древесных отходов для получения продуктов модификации фенол-формальдегидных смол // Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-технической конф. проф.-препод. состава, науч. сотрудников и аспирантов (4-15 фев. 2019 г.). Минск, 2019. С. 87-88.
20. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Yakovleva A.E., Makarov A.A., Bashkirov V.N. Resole-type phenol-formaldehyde resin with neutralized liquid products of fast pyrolysis of birch wood // Polymer science, series d. 2018. V. 11. № 2. P. 131-134.
21. Amen-Chen Carlos, Riedl Bernard, Wang Xiang-Ming, Roy Christian. Softwood Bark Pyrolysis Oil-PF Resols. Part 1. Resin Synthesis and OSB Mechanical Properties // Holzforschung. Cellulose - Hemicelluloses - Lignin - Wood Extractives. 2002. V. 56. № 2. P. 167-175.
22. Lee W.J., Chang K.C., Tseng I.M. Properties of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin // Journal of applied polymer science. 2012. V. 124. № 6. P. 4782-4788.
23. Cui Y., Hou X., Wang W., Chang J. Synthesis and characterization of bio-oil phenol formaldehyde resin used to fabricate phenolic based materials // Materials. 2017. V. 10. № 6. P. 668.
24. Установка для эффективной переработки отходов // Технология: [сайт]. URL: <https://energolesprom.ru> (дата обращения: 22.06.2021).
- by products of rapid pyrolysis of wood // Herald of Kazan Technological University. 2014. V. 17. № 16. P. 28-30.
10. Fayzrakhmanova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. A study of the properties of a composite asphalt binder using liquid products of wood fast pyrolysis // Polymer Science, Series D: Glues and Sealing Materials. 2016. V. 9. № 2. P. 181-184.
11. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Yakovleva A.E., Makarov A.A., Bashkirov V.N. Resolute phenol-formaldehyde resin with the addition of neutralized liquid products of rapid pyrolysis of birch wood // Adhesives. Sealing. Technologies. 2017. № 10. P. 19-23.
12. Bikbulatova G.M., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N., Valeeva A.R. Investigation of the properties of liquid products of rapid ablative pyrolysis of birch wood // Novye dostizheniya v himii i himicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy VII Vseros. konf. (24-28 apr. 2017 g.). Barnaul, 2017. P. 83-85.
13. Chan F., Riedl B., Wang X.M., Lu X., Amen-Chen C., Roy C. Performance of pyrolysis oil-based wood adhesives in OSB // Forest products journal. 2002. V. 52. № 4. P. 31.
14. Aslan M., Özbay G., Ayirmis N. Adhesive characteristics and bonding performance of phenol formaldehyde modified with phenol-rich fraction of crude bio-oil // Journal of Adhesion Science and Technology. 2015. V. 29. № 24. P. 2679-2691.
15. Coons R. Stora Enso: Charting a Renewable Future // Industrial Biotechnology. 2017. V. 13. № 3. P. 128-130.
16. Zabelkin S., Valeeva A., Sabirzyanova A., Grachev A., Bashkirov B.N. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products // Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>.
17. Valeeva A.R., Sabirzyanova A.I., Bikbulatova G.M., Zabelkin S.A. The strength of phenol-formaldehyde resin modified by liquid pyrolysis products of wood, depending on the use of its various fractions // Himiya i himicheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy XXII Mezhdunar. konf. Tomsk, 2021. V. 2. P. 240.
18. Bikbulatova G.M., Grachev A.N., Zabelkin S.A., Valeeva A.R. Application of waste plant raw materials as a modifier of bituminous binders // Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem: sb. st. XXIV Vseros. konf. (Respublika Marij El, 26-30 iyunya 2017 g.). Yal'chik, 2017. P. 32-39.
19. Valeeva A.R., Bashkirov V.N., Bikbulatova G.M. Thermal processing of wood waste to obtain products of modification of phenol-formaldehyde resins // Tekhnologiya organicheskikh veshchestv: materialy 83-j nauch.-tekhnicheskoy konf. prof.-prepod. sostava, nauch. sotrudnikov i aspirantov (4-15 fev. 2019 g.). Minsk, 2019. P. 87-88.
20. Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bikbulatova G.M., Yakovleva A.E., Makarov A.A., Bashkirov B.N. Resole-type phenol-formaldehyde resin with neutralized liquid products of fast pyrolysis of birch wood // Polymer science, series d. 2018. V. 11. № 2. P. 131-134.
21. Amen-Chen Carlos, Riedl Bernard, Wang Xiang-Ming, Roy Christian. Softwood Bark Pyrolysis Oil-PF Resols. Part 1. Resin Synthesis and OSB Mechanical Properties // Holzforschung. Cellulose - Hemicelluloses - Lignin - Wood Extractives. 2002. V. 56. № 2. P. 167-175.
22. Lee W.J., Chang K.C., Tseng I.M. Properties of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin // Journal of applied polymer science. 2012. V. 124. № 6. P. 4782-4788.
23. Cui Y., Hou X., Wang W., Chang J. Synthesis and characterization of bio-oil phenol formaldehyde resin used to fabricate phenolic based materials // Materials. 2017. V. 10. № 6. P. 668.
24. Installation for efficient waste processing Ustanovka dlya effektivnoy pererabotki othodov // Tekhnologiya: [sajt]. URL: <https://energolesprom.ru> (data obrashcheniya: 22.06.2021).

References

1. Valeeva A.R., Grachev A.N., Zabelkin S.A., Bashkirov V.N., Sabirzyanova A.I. Determination of the influence of the degree of phenol substitution by liquid wood pyrolysis products on the strength of phenol-formaldehyde resin // Derevoobrabativaya promishlennost' (Woodworking industry). 2020. № 1. P. 88-95.
2. CHubinskij A., Krylov V., Ogievskij D., Sidorenko P. Plywood business shouts SOS, or why it is necessary to build ECTM workshops at plywood factories in Russia // LesProm-Infom. 2020. № 2. P. 90-93.
3. Sitdikova K.N., Haziamedova R.M., Grachev A.N. Fast ablative pyrolysis // Aktual'nye problemy nauki o polimerah-2018: sb. tr. Vseros. nauch. konf. (19-20 noyab. 2018 g.). Kazan', 2018. P. 25.
4. Haziamedova R.M., Sabirzyanova A.I., Bashkirov V.N. Investigation of the process of torrefication of birch and pine wood waste in order to isolate extractive substances // Aktual'nye problemy nauki o polimerah-2018: sb. tr. Vseros. nauch. konf. (19-20 noyab. 2018 g.). Kazan', 2018. P. 24.
5. Doronin YU.G., Miroshnichenko S.N., Svitkina M.M. Synthetic resins in woodworking: sprav. 2-e izd. M.: Lesnaya prom-st', 1987. 220 p.
6. YAKovleva A.E., Sabirzyanova A.I., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N., SHul'cke T. Obtaining polyurethane foam from various types of pyrolysis liquid and studying its strength and chemical structure // Derevoobrabativaya promishlennost' (Woodworking industry). 2018. № 4. P. 39-47.
7. Kondrat'ev V.P., Kondrashchenko V.I. Synthetic adhesives for wood materials. M.: Nauchnyj mir, 2004. 520 p.
8. Volkov A.V. Plywood Manufacturer's Guide. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2010. 486 p.
9. Grachev A.N., Zabelkin S.A., YAKovleva A.E., Fayzrakhmanova G.M., Bashkirov V.N. The strength of the adhesive seam of the resole phenol-formaldehyde resin when modified