

Разработка состава водостойких клеев на основе поливинилацетатной дисперсии

Г.С. Варанкина^{1а}, Н.Г. Колесов^{1б}, Д.С. Русаков^{1с}, И.А. Гарус^{2д}, А.С. Шаура^{2е}

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, пер. Институтский, 5, Санкт-Петербург, Россия

² Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Россия

^а varagalina@yandex.ru, ^б kolesov_nikita@mail.ru, ^с dima-ru25@mail.ru, ^д ivan-garus@yandex.ru, ^е shaurass00@mail.ru

^а <https://orcid.org/0000-0003-3470-5124>, ^б <https://orcid.org/0000-0001-5076-8462>, ^с <https://orcid.org/0000-0002-4344-2779>,

^д <https://orcid.org/0000-0003-4575-6584>, ^е <https://orcid.org/0000-0002-9120-9242>

Статья поступила 03.05.2023, принята 19.05.2023

Существует огромное множество различных клеевых структур, позволяющих создать прочное соединение деревянных конструкций, превышающих по прочностным показателям свойства исходной структуры той или иной древесины. При большом разнообразии клеевых масс, представленных потребителю, особое положение занимают виды клея на основе поливинилацетатной (ПВА) дисперсии (ПВАД), которые имеют значительные преимущества в сравнении с другими видами клея. Одним из ключевых преимуществ будет прежде всего стоимость, что обуславливается отсутствием в энергетических затратах химического процесса отверждения. Другим, не менее важным преимуществом клея на основе ПВА послужит его безвредность для человека за счет присутствия в составе растворителей, а наличие в структуре 80 % воды говорит о его пожаро- и взрывобезопасности. Клеевая дисперсия представляет собой вязкую жидкость, имеющую белый оттенок, без различных включений и комков, позволяющую осуществлять склеивание высокоадгезионных поверхностей, шов которых при высыхании не оставляет следов, пятен. Именно эти преимущества позволяют клею на основе поливинилацетатной дисперсии быть лидером в сравнении с другими видами клея. Как было сказано, данные виды клея имеют в своем составе большое количество воды, а это говорит об их низкой водостойкости. Решением данной проблемы может быть изменение структуры клеевого состава путем замены поливиниловых спиртов на другие защитные коллоиды, которые довольно хорошо совмещаются с химическим составом ПВА и позволяют исключить такой недостаток, как низкая водостойкость ПВАД. Подтверждением нормального течения процесса совмещения синтеза поливинилацетатных дисперсий различных эмульгаторов взамен или совместно с поливиниловыми спиртами служит патентная литература, включающая разработки, полезные модели, формулы и прочее. В качестве отвердителя у зарубежных производителей применяются низкомолекулярные слабодиссоциирующие продукты конденсации резорцина с формальдегидом или водные растворы кислот, которые в сочетании с дисперсией ПВА применяются с целью повышения водостойкости в двухкомпонентных клеях ПВА. В данном исследовании нами ставится цель подбора модификатора, который обеспечит увеличение водостойкости. Задача в том, чтобы исследовать два вида модификаторов, А и Б, на клеевых соединениях древесины лиственницы и выбрать рациональные условия режимов склеивания заготовок для производства конструкционных деревянных изделий. Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что модификатор Б в сочетании с низким рН позволяет значительно увеличить водостойкие свойства клеевых соединений клеев на основе поливинилацетатной дисперсии, а модификатор А в сравнении с соединением Б показал наименьшие показатели водостойкости. Полученные результаты позволяют осуществить сравнение рассматриваемых образцов с контрольным клеем известной марки Клейберит, и можно говорить о том, что отечественная поливинилацетатная дисперсия с модификатором не уступает зарубежному клею. На основе теоретических исследований и производственной практики для новых модифицированных клеев были разработаны оптимальные условия и режимы склеивания.

Ключевые слова: поливинилацетатная дисперсия; клеевые составы; отвердитель; структура; модификатор; прочность клеевого соединения.

Development of the composition of waterproof adhesives based on polyvinyl acetate dispersion

G.S. Varankina^{1а}, N.G. Kolesov^{1б}, D.S. Rusakov^{1с}, I.A. Garus^{2е}, A.S. Shaura^{2ф}

¹ St. Petersburg State Forestry University; 5, Institutsky Ave., St. Petersburg, Russia

² Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

^а varagalina@yandex.ru, ^б kolesov_nikita@mail.ru, ^с dima-ru25@mail.ru, ^д ivan-garus@yandex.ru, ^е shaurass00@mail.ru

^а <https://orcid.org/0000-0003-3470-5124>, ^б <https://orcid.org/0000-0001-5076-8462>, ^с <https://orcid.org/0000-0002-4344-2779>,

^д <https://orcid.org/0000-0003-4575-6584>, ^е <https://orcid.org/0000-0002-9120-9242>

Received 03.05.2023, accepted 19.05.2023

Currently, there are a huge variety of different adhesive structures that allow creating a strong connection of wooden structures that exceed the strength properties of the original structure of a particular wood. With a wide variety of adhesive masses presented to the consumer, a special position is occupied by types of glue based on polyvinyl acetate (PVA) dispersion (PVAD), which in comparison with other types of glue have significant advantages. One of the key advantages of this glue will be primarily the cost, due to the absence of a chemical rejection process in the energy costs. Another equally important advantage of PVA-based glue is its harmlessness to humans due to the presence of solvents in the composition, and the presence of 80% in its structure indicates its fire and explosion safety. The adhesive dispersion is a viscous liquid having a white hue without various inclusions and lumps, which allows bonding of highly adhesive surfaces, the seam of which leaves no traces or stains when drying. It is thanks to all these advantages that allow polyvinyl acetate dispersion based glue to be a leader in comparison with other types of glue. These types of glue have a large amount of water in their composition, and this in turn indicates their low water resistance. The solution to this problem may be to change the structure of the adhesive composition by replacing polyvinyl alcohols with other protective colloids, which combine quite well with the chemical composition of PVA and allow eliminating such a disadvantage as low water resistance of PVAD. The patent literature, including developments, useful sub-products, formulas, etc., is a confirmation of the normal course of the process of combining the synthesis of polyvinyl acetate dispersions of various emulsifiers in exchange for or together with polyvinyl alcohols. As a hardener, foreign manufacturers use low-molecular-weight slightly acidic condensation products of resorcinol with formaldehyde or aqueous acid solutions, which in combination with PVA dispersion is used to increase water resistance in two-component PVA adhesives. In this study, the goal is to select a modifier that provides an increase in water resistance. Research objectives: to investigate two types of modifiers A and B on adhesive joints of larch wood; to choose rational conditions of gluing modes of workpieces for the production of structural wooden products. Based on the findings of the conducted studies, the results of which make it possible to conclude that modifier B in combination with a low pH can significantly increase the water-resistant properties of adhesives based on polyvinyl acetate dispersion, and modifier A in comparison with compound B shows the lowest water resistance. The obtained results of the study allow us to compare the samples under consideration with the control glue of the well-known brand Kleiberit, it is concluded that the domestic polyvinyl acetate dispersion with a modifier is not inferior to foreign glue. Based on theoretical research and production practice, optimal bonding conditions and modes have been developed for new modified adhesives.

Keywords: polyvinyl acetate dispersion; adhesive compositions; hardener; structure; modifier; adhesive joint strength.

Введение. В мебельном и столярно-строительном производствах наибольшее распространение получили клеи на основе поливинилацетатной дисперсии (ПВАД).

Клеящие дисперсии являются коллоидными системами, в которых частицы твердого полимера равномерно распределены в жидкой дисперсионной среде (обычно в воде). Наибольшее распространение получили клеящие дисперсии, в основе которых используются полимеры винилацетата и его производные. Грубодисперсная гомополимерная ПВАД (ГОСТ 18992-80 «Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная. Технические условия») — продукт полимеризации винилацетата в водной среде в присутствии инициатора и защитного коллоида. В зависимости от состава и назначения дисперсии выпускают непластифицированные и пластифицированные. Данные клеи обладают значительным количеством преимуществ в сравнении с другими клеями, представленными на современном рынке для склеивания древесины [1–3]. ПВА клеи в своем составе содержат растворители, которые в свою очередь, являются самыми дешевыми и безвредными, поскольку не требуют затраты энергии на химическое отверждение, а это значит, что и стоимость такого клея значительно ниже клеев других составов и марок [4]. В состав клея на основе ПВАД входит до 80 % воды, таким образом, он совершенно пожаро- и взрывобезопасен. Визуально дисперсия представляет собой жидкость белого цвета без комков и включений вязкой структуры, но при затвердевании клеевой шов становится практически незаметным и не оставляет выделяющихся пятен на древесине. Помимо всего вышеперечисленного, дисперсия обладает высокими показателями адгезии, удобна в использовании и менее вредна, чем другие клеи. Однако имеются у клея на основе ПВАД и некоторые недостатки, и основной минус дисперсионных поливинилацетатных клеев — их низкая водостойкость.

Поливинилацетат сам по себе является водостойким полимером, но в дисперсиях ПВА в качестве эмульгатора и защитной коллоида присутствует поливиниловый спирт, который хорошо растворяется в воде и серьезно влияет на прочность увлажненных клеевых соединений.

Существенного повышения водостойкости можно добиться, замещая поливиниловый спирт (ПВС) на другие защитные коллоиды, хорошо совмещающиеся с ПВА [5–8]. В патентной литературе имеется довольно много сообщений об использовании при синтезе поливинилацетатных дисперсий различных эмульгаторов взамен или совместно с поливиниловыми спиртами. За рубежом с целью повышения водостойкости широко применяют двухкомпонентные ПВА клеи, состоящие из дисперсии ПВА и отвердителя, в качестве которого могут использоваться низкомолекулярные слабокислые продукты конденсации резорцина с формальдегидом или водные растворы кислот. В первом случае отношение «дисперсия – отвердитель» составляет 5:1, во втором 20:1. В качестве отвердителя отечественных ПВАД лучшие результаты дают бензосульфокислоты (БСК) и нитрат алюминия ($AlNO_3$) в количестве 5–7 на 100 мас. ч. дисперсии (на сухой остаток). Клеевые композиции именно с этими добавками (модификаторами) впоследствии нами будут исследованы (А и Б соответственно). При этом ожидаемые результаты должны показать, что у клеевого соединения возрастет стойкость к действию воды в 11–13 раз по сравнению с клеями без добавок, эти добавки также сократят время отверждения клеевого соединения.

При введении данных компонентов значительно изменяются когезионные свойства пленок из дисперсии ПВА. Снижаются прочность и, особенно, деформативность полимера в сухом состоянии, но резко возрастают эти показатели после увлажнения. Повышение водостойкости при введении отвердителей заключается

во взаимодействии с гидроксильными группами поливинилового спирта с образованием стойких эфирных связей. Одновременно при взаимодействии с формальдегидом гидроксильных групп, содержащихся в ПВА, образуются поливинилформали, что также соответствует росту водостойкости. Использование двухкомпонентных клеев обеспечивает повышение не только водо-, но и атмосферостойкости клееной древесины [9].

Водостойкость повышают не только эти указанные компоненты, так, введение ароматических аминов и формальдегида в ПВА дисперсии приводят к получению клеевого соединения, стойкого к продолжительному кипячению в воде. Повышения водостойкости можно добиться, вводя в ПВА модификаторы, которые оказывают структурное действие, способствующее образованию более однородной пленки. Одновременно эти продукты способствуют приданию клею нижеперечисленных свойств, а также повышают прочность и термостабильность клеевых соединений.

В последнее время появились однокомпонентные водостойкие клеи, представляющие собой дисперсии сополимеров винилацетата с другими мономерами (этиленом и пр.) [10; 11]. За рубежом эти клеи вытесняют двухкомпонентные [12–20], поскольку они не содержат кислот, разрушающих древесину, и по водостойкости соединений примерно соответствуют двухкомпонентным клеям. На основе сополимеров винилацетата изготавливают высокопрочные клеи для древесных материалов. В качестве таких однокомпонентных клеев, обеспечивающих стойкость клеевых соединений древесины в холодной воде, можно назвать клеи МД-074 и МД-075 швейцарской фирмы и Клейберит Темпо 630 немецкой фирмы. По технологическим свойствам клеи не отличаются от обычных ПВА клеев и клеев с отвердителями, а по водостойкости их можно приравнять к карбамидным клеям, однако, данные клеи достаточно дорогостоящие.

Цель исследования — выбор вида модификатора, обеспечивающего повышение водостойкости клеевого соединения на основе поливинилацетатной дисперсии.

Задачи исследования: исследовать два вида модификаторов, А и Б, на клеевых соединениях древесины лиственницы; выбрать рациональные условия режимов склеивания заготовок для производства конструктивных деревянных изделий.

Методика проведения исследований. Сравнительный анализ показателей качества клеев с различными отвердителями был проведен по методике *IFT Rosenheim*. Это так называемый тест на расслаивание. Испытания проводились в следующей последовательности:

1) Отбор заготовок. Для испытания были отобраны заготовки длиной 500 мм с сечением 50×30 мм, без сучков и засмолов, с радиальным расположением волокон. Влажность заготовок составляет 10±2 %.

2) Каждая заготовка была обработана на станке «*Quattromat*» (фирма «*Weinig*», Румыния) для получения необходимой шероховатости и плоскости поверхности заготовок.

3) Каждый клеевой состав был приготовлен и снабжен модификатором с использованием стерильной посуды и весов ВЛТК-500.

4) Предварительно заготовки формировали в пакеты, причем направление годичных слоев в смежных ламелях имело вид буквы «V».

5) Клей наносился равномерным слоем. Расход клея составлял 150–160 г/м².

6) Промазанные клеем пакеты были уложены в пресс и запрессованы с усилием 0,7 МПа в течение 45 мин.

7) После склеивания образцы прошли технологическую выдержку в течение 7 дней при T = 20 °C и влажности 60 %.

8) Склеенный брус был обработан на станке «*Profimat*».

9) Из сечения бруса были получены образцы для испытаний на расслаивание, имеющие размер 50×50×60 мм.

10) Образцы были замочены в воде комнатной температуры на 3 ч.

11) После выдержки образцы в течение 3 ч прогревались при температуре T = 60 °C.

12) После прогрева образцы на 18 ч погружали в воду комнатной температуры для нормализации напряжений.

13) Образцы укладывались на сушку в течение 3-х дней.

14) По истечении 3-х дней были проведены контрольные замеры.

Испытания на водостойкость по ГОСТ 17005-82 «Конструкции деревянные клееные. Метод определения водостойкости клеевых соединений». Для испытаний было изготовлено 10 образцов. Образцы были помещены в сосуд с водопроводной водой и погружены таким образом, что они были покрыты водой на 2–3 см. Образцы в воде с температурой 18–22 °C выдержали в течение 48 ч, после чего извлекли из воды и обтерли сухой тряпкой. Далее образцы помещали в кипящую воду на 3 ч, после чего в течение 30 мин происходила их нормализация в воде с температурой 18–22 °C. Охлажденные образцы извлекались из воды и испытывались на скалывание вдоль волокон по ГОСТ 15613.1-77 «Древесина клееная. Метод определения предела прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон».

Результаты исследований и их анализ. Результаты экспериментов на расслаивание представлены в табл. 1, результаты испытаний клеевых соединений на водостойкость — в табл. 2. По результатам испытаний образцов на водостойкость построена диаграмма (см. рис.), отражающая зависимость предела прочности клеевого соединения от применяемого состава клея.

На основании исследований влияния pH поливинилацетатной дисперсии и вида отвердителя на водостойкость клеевых соединений предложены следующие составы клеев:

1. ПВАД – 3 pH + модификатор А 4 м.ч.
2. ПВАД – 4 pH + модификатор А 4 м.ч.

3. ПВАД – 5 рН + модификатор А 4 м.ч.
4. ПВАД – 3 рН + модификатор Б 5 м.ч.
5. ПВАД – 4 рН + модификатор Б 5 м.ч.
6. ПВАД – 5 рН + модификатор Б 5 м.ч.
7. ПВАД – 3 рН + модификатор А 6 м.ч.
8. ПВАД – 5,4 рН + модификатор А 4 м.ч. + модификатор Б 5 м.ч.
9. ПВАД – 5,4 рН.
10. Клейберит 303 отв. 303,5 (контрольный образец).

Выбор рациональных условий и режимов склеивания был проведен на основе методики, представленной в [8], результаты исследований — в табл. 3.

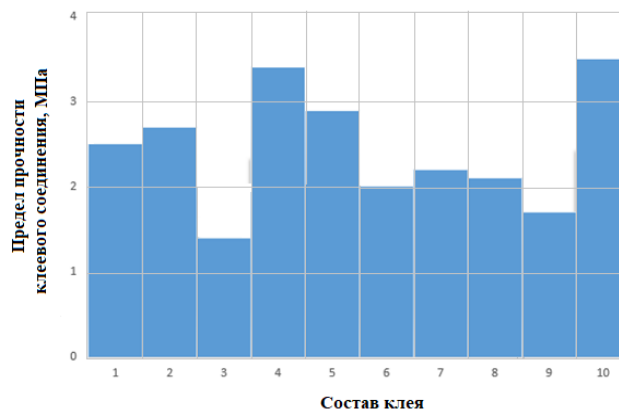


Рис. Зависимость предела прочности клеевого соединения от применяемого состава клея

Таблица 1. Результаты испытаний образцов на расслаивание

Номер образца	Ширина образца	Количество клеевых соединений	Длина расслаиваемых участков,		Показатель расслаивания клеевых швов,
			мм		
1	165	1	0	0	0
2	165	1	0	0	0
3	165	1	10	12	11
4	165	1	0	0	0
5	165	1	0	0	0
6	165	1	10	10	11
7	165	1	10	12	11
8	165	1	12	12	13
9	165	1	33	35	37
10	165	1	0	0	0

Примечание. Образец № 10 — контрольный образец, склеенный на Клейберит 303 отв. 303.5.

Таблица 2. Исследование клеевого соединения на водостойкость

Номер образца	Нагрузка, МПа					Характер скалывания
	1	2	3	4	ср	
1	2,70	2,80	2,20	2,20	2,50	по клеевому слою
2	3,0	2,70	2,80	2,30	2,70	— “ —
3	1,60	1,20	1,60	1,20	1,40	— “ —
4	2,80	2,80	4,0	3,80	3,40	— “ —
5	2,20	3,0	2,90	3,40	2,90	— “ —
6	2,20	2,30	2,0	1,70	2,0	— “ —
7	1,80	1,80	2,30	2,50	2,20	по клеевому слою по древесине
8	1,80	1,80	2,50	2,30	2,10	по клеевому слою
9	2,20	1,0	1,70	1,70	1,70	по клеевому слою по древесине
10	2,20	4,50	3,40	3,40	3,50	— “ —

Таблица 3. Рациональные условия и режимы склеивания

Наименование показателя	Значение
1. Температура в помещении, °С	не ниже 15
2. Относительная влажность в помещении, %	45÷65
3. Влажность древесины, %	10÷15
4. Шероховатость поверхности склеиваемой древесины, мкм, не более	200
5. Вид клея	ПВАД
6. Вид модификатора	А или Б
7. Количество модификатора	5
8. Расход клея, г/см ²	180÷200
9. Нанесение клея	одностороннее
10. Открытая выдержка, мин, не более	5
11. Закрытая выдержка, мин, не более	8
12. Давление при склеивании, МПа	0,6÷0,8
13. Время склеивания, мин	15
14. Время до механической обработки, ч, не менее	4

Заключение. В результате проведенных исследований определено, что модификатор Б в сочетании с низким рН позволяет значительно повысить водостойкость клеевых соединений клеев на основе поливинилацетатной дисперсии. Модификатор А показал более низкие результаты. Сравнивая образцы с контрольным клеем известной марки Клейберит, можно говорить о том, что отечественная поливинилацетатная дисперсия с модификатором не уступает зарубежному клею.

Литература

- Варанкина Г.С., Чубинский А.Н. Формирование низкоокисных клеевых древесных материалов: моногр. СПб.: Химиздат, 2014. 148 с.
- Варанкина Г.С., Чубинский А.Н., Русаков Д.С. Исследование адгезионных свойств модифицированных клеевых композиций: сб. науч. тр. III Междунар. науч.-технической конф. (21-24 сент. 2015 г.). Кострома, 2015. С. 100-102.
- Волынский В.Н. Взаимосвязь и изменчивость физико-механических свойств древесины. Архангельск: АГТУ, 2000. 196 с.
- Кислова Ю. Российский рынок дисперсий ПВА // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 1-2. С. 8-9.
- Новиков В.Т., Князев Ал.С., Князев Ан.С. Модификация поливинилацетатной дисперсии глиоксалем для получения защитных покрытий и клеев // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 10. С. 32-33.
- Русаков Д.С., Чубинский А.Н., Варанкина Г.С. Совершенствование технологии склеивания древесных материалов модифицированными клеями. СПб.: СПбГЛТУ, 2019. 127 с.
- Терешко А.Е., Голиков И.В., Краснобаева В.С., Индейкин Е.А. Поливинилацетатные лакокрасочные материалы, модифицированные водными парафиновыми дисперсиями // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 3. С. 67-69.
- Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. М.: Химия, 1985. 143 с.
- Чубинский А.Н., Русаков Д.С., Чубинский М.А., Варанкина Г.С. Влияние строения древесины на качество склеивания // Строение, свойства и качество древесины - 2018: материалы VI Междунар. симпозиума им. Б.Н. Уголева (10-16 сент. 2018 г.). Красноярск, 2018. С. 212-215.
- Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.В. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52-55.
- Чухланов В.Ю., ИONOVA М.А. Полиуретановое покрытие, модифицированное алкоксисилоном с повышенными эксплуатационными свойствами // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 60-61.
- Aibudefe Pius. Modification of Adhesive Using Cellulose Micro-fiber (CMF) from Melon Seed Shell // Aibudete Pius, Lawrence Ekebafе, Stella Ugbesia, Rosabel Pius, Lawrence Ekebafе, Stella Ugbesia, Rosabel Pius // American Journal of Polymer Sciences. 2014. V. 4. № 4. P. 101-106.
- AH S.I., Sheach J.C., Zollars R.L. Effect of ionizable groups on the adsorption of surfactants onto latex particle surfaces // Colloids and Surfaces. 1987. V. 26. № 1. P. 1-18.
- Atinok M., Kilic A. Determination of bonding performances of modified polivinilacetate (PVAc) and KLEBIT 303 (K. 303) adhesives in different hot-surroundings // Journal of Engineering Sciences. 2004. № 10 (1). P. 73-80.
- Chukhlanov V.Yu., Ionova M. Water Repellent Polymer Coating Based on Oligopiperilene-styrene and Alkoxysilane // American Journal of Polymer Science. 2013. V. 3. № 1. P. 1-5.
- Goetze H., Schultz-Dewitz G. The Influence of fillers and the Bonding Strength of Adhesives with Solid wood // Particelbord Joint, Drevivsky-Vyskum. 1987. № 114. P. 51-56.
- Keizo O., Nobujuki T., Masahiko A. Solution properties of mixed surfactant systems. VI. The effect of oxyethylene groups in nonionic surfactant tension of anionic-nonionic surfactant systems // J. Colloid and Interface Sci. 1985. V. 107. № 7. P. 509-513.

18. Peresin M., Vesterinen A., Habibi Y. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. № 11. P. 27-32.
19. Schmalzried H. *Chemical kinetics of solids*. Weinheim: VCH, 1995. 433 p.
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.

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., CHubinskij A.N., Rusakov D.S. Study of the adhesive properties of modified adhesive compositions: sb. nauch. tr. III Mezhdunar. nauch.-tekhnicheskoy konf. (21-24 sent. 2015 g.). Kostroma, 2015. P. 100-102.
3. Volynskij V.N. The relationship and variability of the physical and mechanical properties of wood. Arhangel'sk: AGTU, 2000. 196 p.
4. Kislova YU. Russian market of PVA dispersions // *Russian Coatings Journal (Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye)*. 2011. № 1-2. P. 8-9.
5. Novikov V.T., Knyazev A.I.S., Knyazev An.S. Modification of polyvinyl acetate dispersion with glyoxal to obtain protective coatings and adhesives // *Russian Coatings Journal (Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye)*. 2012. № 10. P. 32-33.
6. Rusakov D.S., CHubinskij A.N., Varankina G.S. *Improving the technology of gluing wood materials with modified adhesives*. SPb.: SPbGLTU, 2019. 127 p.
7. Tereshko A.E., Golikov I.V., Krasnobaeva V.S., Indejkin E.A. Polyvinyl acetate paints and varnishes modified with aqueous paraffin dispersions // *ChemChemTech (Izv. vyssh. ucheb. zavedenij. Ser. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya)*. 2006. V. 49. № 3. P. 67-69.
8. Frejdin A.S. *Polymer water-based adhesives*. M.: Himiya, 1985. 143 p.
9. CHubinskij A.N., Rusakov D.S., CHubinskij M.A., Varankina G.S. Influence of the structure of wood on the quality of gluing // *Stroenie, svojstva i kachestvo drevesiny - 2018: materialy VI Mezhdunar. simpoziuma im. B.N. Ugoleva (10-16 sent. 2018 g.)*. Krasnoyarsk, 2018. P. 212-215.
10. CHuhlanov V.YU., Usacheva YU.V., Selivanov O.G., SHirkin L.V. New paints and varnishes based on modified piperylene styrene binders using galvanic sludge as a filler // *Russian Coatings Journal (Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye)*. 2012. № 12. P. 52-55.
11. CHuhlanov V.YU., Ionova M.A. Polyurethane coating modified with alkoxy silane with improved performance properties // *Stroitel'nye materialy*. 2012. № 4. P. 60-61.
12. Aibudefe Pius. Modification of Adhesive Using Cellulose Micro-fiber (CMF) from Melon Seed Shell // *Aibudete Pius, Lawrence Ekebafé, Stella Ugbesia, Rosabel Pius, Lawrence Ekebafé, Stella Ugbesia, Rosabel Pius // American Journal of Polymer Sciences*. 2014. V. 4. № 4. P. 101-106.
13. AN S.I., Sheach J.C., Zollars R.L. Effect of ionizable groups on the adsorption of surfactants onto latex particle surfaces // *Colloids and Surfaces*. 1987. V. 26. № 1. P. 1-18.
14. Atinok M., Kilic A. Determination of bonding performances of modified polyvinylacetate (PVAc) and KLEBIT 303 (K. 303) adhesives in different hot-surroundings // *Journal of Engineering Sciences*. 2004. № 10 (1). P. 73-80.
15. Chukhlanov V.Yu., Ionova M. Water Repellent Polymer Coating Based on Oligopiperillene styrene and Alkoxy silane // *American Journal of Polymer Science*. 2013. V. 3. № 1. P. 1-5.
16. Goetze H., Schultz-Dewitz G. The Influence of fillers and the Bonding Strength of Adhesives with Solid wood // *Particleboard Joint, Drevivsky-Vyskum*. 1987. № 114. P. 51-56.
17. Keizo O., Nobujuki T., Masahiko A. Solution properties of mixed surfactant systems. VI. The effect of oxyethylene groups in nonionic surfactant tension of anionic-nonionic surfactant systems // *J. Colloid and Interface Sci.* 1985. V. 107. № 7. P. 509-513.
18. Peresin M., Vesterinen A., Habibi Y. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. № 11. P. 27-32.
19. Schmalzried H. *Chemical kinetics of solids*. Weinheim: VCH, 1995. 433 p.
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.