

# Пути решения проблемы снижения токсичности композиционных древесных материалов на карбамидо-, фенолоформальдегидных олигомерах

## Ways to solve the problem of reducing the toxicity of composite wood materials based on urea-, phenol-formaldehyde oligomers

*Е.М. РАЗИНЬКОВ, К.А. КОРОЛЕВА, Я.В. БЕЗНОСКО*

*E.M. RAZIN'KOV, K.A. KOROLYOVA, YA.V. BEZNOSKO*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г.Воронеж

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov

rasinkov50@mail.ru

Композиционные древесные материалы в виде древесно-стружечных плит (ДСтП) на карбамидоформальдегидных смолах (марок КФ-МТ-15, КФ-НФП и др.) широко используются при производстве мебели. Однако одним из основных недостатков плит является их повышенная токсичность, связанная с выделением из них вредного для человека газа – формальдегида, допустимый уровень которого в виде предельно-допустимой концентрации (ПДК) в воздухе жилого помещения не должен превышать 0,01 мг/м<sup>3</sup> воздуха. В работе показано одно из решений проблемы снижения токсичности ДСтП.

**Ключевые слова:** композиционный материал, древесно-стружечная плита, формальдегид, акцепторы формальдегида

Composite wood materials in the form of chipboards based on urea-formaldehyde resins (grades KF-MT-15, KF-NFP, etc.) are widely used in furniture production. However, one of the main shortcomings of chipboards is their toxicity associated with the release of a gas harmful to humans – formaldehyde. Its maximum permissible concentration in the air of a residential building should not exceed 0,01 mg per m<sup>3</sup> of air. The paper shows one of the solutions to the problem of reducing the toxicity of chipboards

**Keywords:** composition material, chipboard, formaldehyde, formaldehyde acceptors

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-61-64

### Введение

Как показали наши исследования, в связи с низким ПДК производимые в настоящее время отечественной промышленностью плиты по ГОСТ 1632-2014 [1] можно эксплуатировать в жилом помещении только при малой насыщенности ими объема помещения. Лишь при такой насыщенности в воздухе помещения концентрация формальдегида будет на уровне ПДК. Так, например, для жилого помещения площадью 20 м<sup>2</sup> (с высотой потолка 2,5 м) предельная насыщенность при использовании корпусной мебели, составит всего 4,2 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> воздуха при условии, что мебель изготовлена из плит с классом эмиссии формальдегида Е1. При использовании плит класса Е0,5 она составит 6,56 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> воздуха. При наличии в комнате мебели для сидения и лежания, кроватей с мягкими спинками и элементами или напольных покрытий эта насыщенность будет еще меньше и составит от 1,15 до 2,6 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> воздуха. В действительности в подавляющем большинстве жилых помещений насыщенность плитами объема воздуха намного больше.

### Постановка проблемы

В таблице 1 приведены требования к ДСтП по выделению из них формальдегида. Однако производимые отечественной промышленностью древесно-стружечные плиты имеют высокую токсичность, связанную с выделением из них вредного для человека газа – формальдегида. Так, по принятым в России методам испытаний плит из ДСтП выделения формальдегида превышают норму в 17, а из OSB – в 15 раз [11]. Этот недостаток плит является большой проблемой при использовании их в жилых помещениях.

Целью нашей работы являлось выявить основные факторы, оказывающие влияние на выделение из плит формальдегида, и на основе своих исследований сформулировать рекомендации по снижению токсичности ДСтП.

На выделение формальдегида из плит оказывает влияние большое количество факторов.

**Таблица 1. Предельно-допустимые нормы выделения формальдегида в воздух в зависимости от класса эмиссии не ламинированных ДСтП (ГОСТ 10632-2014 [4]).**

Класс эмиссии формальдегида	Предельно допустимые нормы содержания формальдегида в плите, установленные перфораторным методом, мг/100 г абс. сухой плиты	Предельно допустимые нормы выделения формальдегида из плиты в воздух, установленные методом испытания в климатической камере, мг/м <sup>3</sup> воздуха
Е0,5	до 4,0 включ.	до 0,08 включ.
Е1	от 4,0 до 8,0 включ.	от 0,08 до 0,124 включ.
Е2	от 8,0 до 20,0 включ.	от 0,124 до 0,5 включ.

Мольное соотношение карбамида к формальдегиду при производстве смол является одним из главных факторов, оказывающих влияние на содержание свободного формальдегида в готовых смолах.

Основные особенности изготовления малотоксичных смол связаны с уменьшением в исходной рецептуре избытка формальдегида, а также изменением технологических режимов конденсации смол с целью более полного связывания формальдегида в готовой смоле. Однако снижение в рецептуре избытка формальдегида связано с технологическими трудностями производства смол, так как для получения смол с хорошей клеящей способностью необходим определенный избыток формальдегида.

В настоящее время получены малотоксичные смолы с мольным соотношением карбамида к формальдегиду (К:Ф от 1:1 до 1:1,28); КФ-02М и КФ-02 (ТУ 13-2700005-176-89); СК-75 (ТУ 13-194-74); КФ-МТ-15КП (ТУ 13-11-01-89); КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88); КФ-01 (ТУ 011-13-04-08-87); КФ-НФП с содержанием свободного формальдегида 0,10–0,15%.

В значительном количестве работ [3–9] указывается, что чем больше содержание свободного формальдегида в смоле, тем сильнее его эмиссия.

**Модификация смол.** Для снижения выделения из смол формальдегида применяют способ их модификации – добавление к смолам меламина, терпеновой и других кислот.

**Длительность хранения смол** оказывает влияние на содержание в смолах свободного формальдегида. Причиной этому является углубление процесса поликонденсации смол.

**Расход смолы** или ее содержание в ДСтП оказывает большое влияние на выделение формальдегида из готовых плит. Количество выделяющегося из плит формальдегида не пропорционально количеству внесенной в них смолы, но чем больше в ДСтП смол, тем выше токсичность плит.

**Концентрация и полнота отверждения** также оказывает влияние на выделение из плит формальдегида. Повышение концентрации смолы способствует снижению выделения из плит формальдегида.

**Температура и продолжительность прессования плит.** Температура и продолжительность прессования оказывают большое влияние на выделение из плит формальдегида. Повышение температуры и продолжительности прессования способствует увеличению выделения формальдегида из плит во время их прессования, а следовательно, уменьшают его количество в готовых плитах.

**Режим сушки древесных частиц (стружки)** также оказывает влияние на выделение из плит формальдегида. При сушке древесных частиц выделяется формальдегид за счет термических и гидролитических реакций разложения древесины. Так при сушке стружки от влажности 12% до 5% выделение формальдегида не настолько значительно, а после 5% – более значительно.

**Термообработка плит** приводит к увеличению выделения формальдегида в 1,4–1,8 раза в зависимости от продолжительности выдержки плит после изготовления и температуры воздуха в испытываемой камере, что связано с деструкцией смолы. Из зарубежных данных также известно, что при воздействии температуры на готовые плиты смолы в них подвергается деструкции, в первую очередь гидролитическому разложению, что способствует дополнительному выделению формальдегида. Термообработка плит на карбамидоформальдегидном связующем приводит к снижению (почти в два раза) выделения из них формальдегида.

**Температура воздуха окружающей среды.** Температура воздуха окружающей среды оказывает значительное влияние на выделение из плит формальдегида. С увеличением температуры растет и выделение из плит формальдегида.

**Относительная влажность воздуха** оказывает влияние на концентрацию формальдегида в воздухе помещения, в котором эксплуатируются плиты. Повышение относительной влажности воздуха выше 60% приводит к увеличению концентрации формальдегида в воздухе, а понижение ее ниже 60% – к уменьшению.

**Насыщенность плитами объема воздуха.** Насыщенность по общепринятой терминологии – это отношение площади поверхности материала к объему помещения. Увеличение насыщенности плитами объема воздуха приводит к росту концентрации в нем формальдегида.

**Величина и кратность воздухообмена** оказывают влияние на концентрацию формальдегида в воздухе. С увеличением воздухообмена концентрация в воздухе формальдегида снижается, а интенсивность его выделения возрастает.

**Использование методов обработки и отделки.** Метод ФД-ЕХ фирмы Веркор (Бельгия) основан на трехступенчатой обработке готовых плит в камерах, последовательно расположенных друг за другом [9].

В одной части камеры плита обрабатывается аммиаком, в другой – с поверхностных слоев удаляется аммиак путем вентиляции. В третьей части камеры плита обрабатывается воздухом, насыщенным муравьиной кислотой, чтобы избежать выделения из плиты аммиака. Аммиак, взаимодействуя с муравьиной кислотой, образует соль – муравьино-кислый аммоний.

Образующаяся соль вступает в химическое взаимодействие с находящимся во внутренних слоях формальдегидом, снижая тем самым его выделение в окружающую среду.

Плита покидает камеру, пройдя через секцию обработки.

По данным фирмы Веркор, физико-механические свойства плит из-за обработки их в камере не изменяются.

В камере можно обрабатывать плиты как непосредственно после их прессования, так и плиты, находящиеся на складе готовой продукции. Общее время нахождения в камере одной плиты толщиной 12 и 20 мм составляет соответственно 4 мин. 30 с и 6 мин. 50 с.

**Обработка плит влагой и сернистым газом** состоит в следующем. Плиты помещают в камеру, в которую подают пар. Пар, смешиваясь с воздухом, распределяется вентиляторами по объему камеры (на 1 кг сухого воздуха приходится около 13 кг воды). Затем в камеру подают сернистый газ (соотношение сернистого газа к воздуху 50:106). Выдержка плит в камере производится около 80 часов. При этом выделение формальдегида из древесностружечных плит уменьшается на 50–75%.

**Обработка плит в атмосфере аммиака** основана на выдержке плит в закрытом помещении в атмосфере аммиака. Количество аммиака составляет около 0,8–1,0% от массы плит. Такой метод обработки позволяет снизить в 3,3 раза количество выделяющегося из готовых плит формальдегида. По мнению автора [10], аммиак связывает латентные кислоты, находящиеся в древесных частицах, и тем самым способствует снижению выделения из плит формальдегида.

Кроме этих методов применяют другие – обработка плит горячим и холодным воздухом в специальных камерах, карбамидом, растворенным в поливиниловом спирте, казеином или гидразин-сульфатом, дисперсиями, поливиниловыми спиртами, поливинилхлоридными с различными присадками.

Одни из этих методов основаны на испарении из плит влаги, вместе с которой удаляется формальдегид (обработка плит воздухом), другие – на связывании химическим веществом выделяющегося из плит формальдегида.

Однако такие методы, хотя и позволяют снизить выделение формальдегида из готовых плит, но в недостаточной степени.

**Отделка плит** шпоном, бумагой, лаками, красками значительно снижает выделение из плит формальдегида. Облицовывание плит березовым шпоном, отделка их полиэфирным лаком, масляной краской дает возможность уменьшить количество выделяющегося из плит формальдегида до 6 раз по сравнению с контрольными образцами.

**Использование в технологии ДСтП акцепторов формальдегида.** По различным отечественным и зарубежным данным наиболее эффективным методом снижения выделения формальдегида из плит является метод, основанный на использовании в процессе производства плит акцепторов формальдегида, т.е. химических веществ, которые в процессе производства плит эффективно вступают с формальдегидом в реакцию взаимодействия. Сложность вопроса поиска таких веществ состоит, во-первых, в том, что по известным литературным данным формальдегид взаимодействует с ограниченным количеством химических веществ, многие из которых труднодоступны, дороги и требуют специального получения. Во-вторых, не все из известных химических веществ могут быть применены в технологии производства плит по различным причинам – летучи при повышенной температуре, взрывоопасны и т.д.

Работы зарубежных авторов по поиску отвердителей карбамидоформальдегидных смол, взаимодействующих с формальдегидом, показали, что наиболее эффективным из них является хлористый аммоний, особенно в комбинации с аммонием.

Из азотистых соединений за рубежом используются гидразин, пиридон, оксазолы, имидазолы. Кроме этих соединений используются низкомолекулярные лигнины, прежде всего – лигносульфиновая кислота, которая обычно используется в качестве присадки к формальдегидным смолам.

По данным [12], в технологии ДСтП можно использовать летавин, который запатентован авторами для использования. По мнению авторов, при использовании летавина можно производить плиты классов Е0,5 или Е1. Однако при апробации своих результатов на древесно-волоконистых плитах средней плотности (МДФ) авторы получали выделение формальдегида из плит не более 8 мг/100 г абсолютно сухой плиты по перфораторному методу испытаний. Аналогичные результаты получены и на ДСтП, хотя это маловероятно, поскольку в ДСтП количество смолы примерно в два раза больше, чем в плитах МДФ.

Корпорация «Электрогорскмбель», «Кроношпан», «Томлесдрев» [13] приводят результаты испытаний ламинированных ДСтП, где в качестве облицовочного слоя применялась пленка на основе бумаги с содержанием меламина не менее 35 г/м<sup>2</sup>. Испытания показали возможность получения плит класса эмиссии формальдегида E0,5. Однако, по их данным, «использование меламина в производстве приводит не только к улучшению качества плит, но и к повышению стоимости. Так, плиты класса E 0,5 подорожают в среднем на 15%, а плиты МДФ – не менее, чем на 20%».

Томлесдрев и Томский государственный университет предлагают для снижения выделения формальдегида из ДСтП глиоксаль и гликоурил. С помощью гликоурила происходит связывание свободного формальдегида, а глиоксаль необходим для образования пространственной сетки в отвержденной смоле в период горячего прессования плит. Однако положительный эффект от использования этих препаратов небольшой, а цена препаратов высокая.

В зарубежной практике для этой цели в смолы рекомендуется вводить модифицирующие добавки (карбамид, резорцин, смесь карбамида с резорцином, поливиниловый спирт, борогидриты щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли аминов и иминов, образованные серной кислотой и фенолсульфокислотами с карбамидом, дициандиамином, меламином и другими аминами).

Запатентован способ введения в состав связующего карбамида и карбоксиметилцеллюлозы в количестве 100 мас.ч. карбамида и 4 мас.ч. карбоксиметилцеллюлозы на 100 мас.ч. связующего (патент Японии № 5217048). Выделение формальдегида из связующего через два дня после его отверждения составляет всего 0,019%. В Чехии для снижения токсичности в карбаминоформальдегидную смолу добавляют водный раствор тетрабората натрия в количестве, составляющем 0,05–2% (преимущественно 1–2%) от массы смолы. При этом содержание формальдегида в связующем для ДСП снижается до 0,005%. Однако по причине малой изученности препаратов и их эффективности для связывания формальдегида, а также довольно затратной технологии их применения, препараты не получили практического использования.

В отечественной практике производства ДСтП на большинстве предприятий используют карбамид (мочевину), который вводят в карбаминоформальдегидную смолу (КФС). В основе связывания формальдегида с карбамидом лежит химическая реакция, основанная на выделении аммиака при термопревращениях карбамида с последующей реакцией аммиака с формальдегидом с образованием ГМТА – гексаметилентетрамина (уротропина) и выделением воды. Положительной стороной использования карбамида является его доступность, невысокая стоимость, простота введения в смолу. Но недостатком использования карбамида является его низкая эффективность по связыванию формальдегида. Карбамид гидролизует и при нагревании выше температуры 132°C термически превращается в цианат аммония  $\text{NH}_4\text{OCN}$ , аммиак  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и далее в биурет. В присутствии воды, которая находится во влажной стружке в момент прессования, из  $\text{NH}_3$  образуется гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  с щелочной реакцией. Такая среда препятствует кислотному катализу карбамино-формальдегидного (КФ) олигомера, ухудшает процесс отверждения и структуру образующегося КФ-полимера. Незавершенность отверждения компенсируют повышенным расходом КФС, что, в свою очередь, увеличивает образование  $\text{CH}_2\text{O}$ . Все это позволяет получать ДСтП с содержанием в них формальдегида не ниже 10–15 мг/100 г абс. сухой плиты, а древесно-волоконистые плиты (ДВП) высокой плотности – не ниже 13,4–25,6 мг/100 г [14]. Кроме того, карбамид замедляет скорость реакции отверждения смолы, использование его во внутреннем слое ДСтП вообще нецелесообразно в связи с существенным ухудшением физико-механических свойств плит. В последние годы некоторые предприятия освоили выпуск плит на карбаминоформальдегидных смолах, позволяющих получать плиты классов эмиссии формальдегида E0,5; E1. Однако использование этих смол связано со значительным увеличением себестоимости плит, что сдерживает широкое внедрение этих смол.

Основным результатом наших работ в решении проблемы снижения выделения из ДСтП формальдегида и уменьшения токсичности ДСтП являлось нахождение и внедрение в практику эффективного способа обработки плит, основанного на использовании в

технологии плит не только малотоксичных смол с низким содержанием в них свободного формальдегида, но и химических препаратов комплексного действия, которые одновременно выполняют роль акцепторов формальдегида, а также являются хорошими антисептиками и отвердителями смол [15–19].

Как показали исследования, наиболее эффективными химическими веществами комплексного действия являются такие как: пентахлорфенолят натрия – ПХФН; хромомедноборное соединение ХММББ-3324, включающее в себя бихромат натрия, медный купорос, буру и борную кислоту в массовом соотношении 3:3:2:4; кремнефтористый аммоний – КФА. Все эти химические вещества применяются при пропитке древесины с целью ее био-, огнезащиты. Использование этих препаратов в количестве 1,5–2,0% от массы абсолютно сухой стружки обеспечивает получение ДСтП классов эмиссии формальдегида E0,5; E1.

Но технология использования этих акцепторов имеет свои особенности. По нашим данным, при использовании в технологии ДСтП ПХФН необходимо увеличивать (примерно в два раза) содержание отвердителя в связующем. Использование в технологии КФА приблизительно на 10–15% снижает физико-механические свойства плит. Для получения плит с требуемыми физико-механическими свойствами требуется вводить в стружечно-клеевую смесь дополнительное количество смолы, хотя это и увеличивает себестоимость производства плит.

Наши исследования показали, что для производства древесно-стружечных плит пониженной токсичности в качестве связующего плит целесообразно использовать не карбаминоформальдегидные, а фенолоформальдегидные смолы, в частности, смолу марки СФЖ-3014. Эта смола, хотя и содержит в своем составе 0,15% свободного формальдегида, но как показали наши результаты, плиты на этой смоле имеют намного меньшую токсичность. Кроме пониженной токсичности полученные плиты дополнительно обладают повышенной био-, атмосферостойкостью по сравнению с плитами с использованием карбаминоформальдегидных смол. Однако использование смолы СФЖ-3014 в технологии ДСтП требует увеличения продолжительности горячего прессования [20–21].

#### Заключение

Выпускаемые отечественной промышленностью древесно-стружечные плиты на карбаминоформальдегидных смолах имеют повышенную токсичность к человеку за счет выделения из них вредного газа – формальдегида.

Для снижения выделения из плит формальдегида существует много методов, однако наиболее эффективным из них является использование в технологии акцепторов формальдегида или же препаратов, которые одновременно являются акцепторами формальдегида, антисептиками, отвердителями смол. Такими препаратами являются ПХФН, ХМББ-3324, КФА. Содержание этих препаратов в плите в количестве 1,5–2,0% от массы абсолютно сухой стружки позволяет получать плиты классов эмиссии формальдегида E0,5; E1.

Достаточно эффективным способом снижения выделения из ДСтП формальдегида является замена карбаминоформальдегидных смол на фенолоформальдегидные, в частности, на смолу марки СФЖ-3014, а также использование в технологии меламинсодержащих смол.

#### Литература

1. ГОСТ 10632-2014. Плиты древесно-стружечные. Технические условия.
2. Roffael, E.: Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101, 1975, 1403–1404.
3. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1974: Zur Formaldehydabspaltung bei Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 3. Mitt.: Der Einfluss von Harterart, Hartermenge und formaldehydbindenden Mitteln. Holz Roh-Werkstoff 32, 402–410.
4. Petersen, H., Reuther, W., Eisele, W. und O. Wittmann. 1972: Zur Formaldehyd-Abspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. Holz Roh-Werkstoff 30, 429–436.



5. Kubitzky, C. 1972: Verwendung von Molekulverbindungen als Zusatz zu Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd abspaltenden Kondensaten. DBR 22 06 696.
6. Petersen, H., Reuther, W., Eiselen, W. und O. Wittmann. 1973: Zur Formaldehydfbspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 2. Mitt.: Der Einfluss von Festharzmenge, Presszeit und Presstemperatur. Holz Roh-Werkstoff 31, 463–469.
7. Roffael, E. 1976: Einfluss des Formaldehydgehalts in Harnstoff-Formaldehydharzen auf ihre Reaktivität und die Formaldehydabgabe damit gebundener Spanplatten. Holz Roh-Werkstoff 34, 385–390.
8. Marutzky, R., Roffael, E. und L. Ranta. 1979: Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und der Formaldehydabgabe bei Harnstoff- Formaldehyd-Leimharzen. Holz Roh-Werkstoff 37, 303–307.
9. Maderthaner, W. A. und J. B. Verbestel. (1980): Formaldehydarme Spanplatten durch Gasbehandlung. Ein Verfahren zur Verringerung der Formaldehydabgabe fertiggepresster Holzwerkstoffplatten. Holz-Zentralblatt 107, 1917–1918.
10. Roffael, E. 1980 (b): Holzspane-Ammoniak-Stickstoffgehalt-pH-Wert. WKI-Kurzbericht 8/80.
11. Бардонов В.А. Уровень миграции вредных летучих химических веществ из древесных плит, фанеры и мебели. «Внедрение новой системы сертификации древесных композиционных материалов – ЕРА «Агентства по охране окружающей среды США». Сборник научных трудов по итогам семинара от 07-08 декабря 2017 г. – Балабаново: ООО ЦСЛ «Лессертика», под общей редакцией В.А. Бардонова, 2017. – с. 182–197
12. Шпакович В.Г., Леонович А.А., Войтова Т.Н. Применение летавина в качестве компонента древесных плит на основе амидоформальдегидного связующего. Патент РФ 2535737.
13. Последние разработки для снижения токсичности ДСП. info.ssd.su. Мебельный рынок item.php id=2210
14. Леонович А.А. Модифицированные лигносульфонаты для получения низкотоксичных древесно-стружечных плит. А.с. 1237433 СССР, МКИ<sup>5</sup> B27N 3/02; Оpubл. 15.06.86, Бюл. №22
15. А.с. 1047938 СССР. Пресс-масса для изготовления древесно-стружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, Н.И. Станкевич, В.А. Цендровская (СССР). – опубл. 1983, Бюл. № 38. – 1 с.
16. А.с. 994521 СССР. Добавка к композиции для изготовления древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, В.М.Рябков, Н.И. Станкевич, В.А. Цендровская (СССР). – опубл. 1983, Бюл. № 5. – 1 с.
17. Пат. 2209819 РФ, МКИ 7 C08 L 97/02. Пресс-масса для изготовления древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков, Л.В. Пономаренко; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. – № 2001112524/04; заявл. 07.05.01; опубл. 10.08.03, Бюл. №22. – 10 с.
18. Разиньков, Е.М. Комплексные препараты для производства малотоксичных ДСП [Текст] Е.М. Разиньков // Технология древесных плит и пластиков: сборник трудов / УрЛТА. – Екатеринбург, 1999. – С. 74-79
19. Разиньков, Е.М. Использование кремнефтористого аммония в качестве отвердителя карбамидоформальдегидных смол [Текст] / Е.М. Разиньков // Лесной журнал. – 2001. – № 5,6. – С. 76–80.
20. Применение фенолоформальдегидных смол в производстве древесностружечных плит [Текст] / Е.М. Разиньков // Химия и применение фенолальдегидных смол : тезисы докладов Республиканской конференции. – Таллин, 1982. – С. 83–84.
21. Выделение формальдегида из древесностружечных плит на различных связующих [Текст] / Е.М. Разиньков, В. С. Мурзин // Материалы 12 симпозиума по клеям, Словакия. – Зволен, 1995. – С. 23–31.