

Перспективы получения фенолформальдегидных смол

Prospects for obtaining phenol-formaldehyde oligomers

А.П. АЛИЕВА

A.P. ALIEVA

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Institute of Petrochemical Processes named after acad. Yu. G. Mamedaliyev, Baku, Azerbaijan
amenzer@mail.ru

В статье приведен обзор исследований последних лет в области разработки новых способов синтеза и применения фенолформальдегидных олигомеров. Обоснована перспективность проведения научных работ в данном направлении, связанная с доступностью сырьевых ресурсов, технологическим и прикладным аспектами. Выявлены основные области применения фенольных смол. Особое внимание уделено покрытиям, клеящим, связующим материалам, а также углеродным пеноматериалам на их основе. Описаны новые способы модификации фенолформальдегидных олигомеров, а также новые составы модифицирующих агентов для целенаправленного изменения комплекса их свойств.

Ключевые слова: фенол, формальдегид, фенолформальдегидные олигомеры, химическая модификация, покрытия, резольные смолы, новолачные смолы

The article provides an overview of recent studies in the development of new methods for the synthesis and use of phenol-formaldehyde oligomers. Prospects for carrying out scientific work in this direction, associated with the availability of raw materials, technological and applied aspects, have been substantiated. The main areas of application of phenolic resins have been identified. Special attention is paid to coatings, adhesives, binders, as well as carbon foams based on them. New methods for the modification of phenol-formaldehyde oligomers are described, as well as new compositions of modifying agents for the purposeful change in the complex of their properties.

Keywords: phenol, formaldehyde, phenol-formaldehyde oligomers, chemical modification, coatings, resole resins, novolac resins

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-22-26

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) – продукты поликонденсации фенольных соединений с формальдегидом – занимают весомое место в общем объеме мирового производства синтетических смол. Являясь одним из первых синтетических полимерных материалов, они представляют ценность во многих областях народного хозяйства по сей день. Развитие производства во многих странах связано с постоянно растущим спросом со стороны потребляющих отраслей. С другой стороны, ФФС обладают низкой стоимостью, отличаются наличием доступных источников природного сырья, простотой технологии получения, возможностью модификации с целью управления теми или иными свойствами и имеют широкий ассортимент эксплуатационных назначений.

Согласно данным SRİ Consulting, мировое производство ФФС в 2014 году составило около 5 млн тонн. Основным сектором потребления – до 35% производимой продукции – является деревообрабатывающая промышленность: производство фанеры, ДВП, ДСП, OSB и других древесных материалов. Практически аналогичный спрос существует в производстве литевых изделий, теплоизоляционных материалов и слоистых пластиков. На долю вышеперечисленных областей приходится 14, 13 и 12% производства ФФС соответственно [1]. ФФС также являются ценным продуктом для получения лакокрасочных материалов, абразивов, фрикционных изделий, клеевых составов, пенопластов, покрытий различного назначения, связующих для наполнителей и т.д.

В России, одной из лидирующих стран мира по производству ФФС, объем выпускаемой продукции за пять лет вырос в 1,6 раза и составил 1,47 млн тонн в 2014 году. Несмотря на функционирование свыше 20 предприятий в РФ с достаточно высокой мощностью, потребность частично компенсируется за счёт импорта продукции.

По данным 2015 года, во всем мире около 30% производимого фенола и 16% формальдегида применяется для производства ФФС. В связи с вышеизложенным, исследования в области синтеза и применения ФФС представляют теоретический и практический

интерес. Разрабатываются новые методы получения, испытываются новые составы модифицирующих агентов, предлагаются области применения, соответствующие нынешнему состоянию развития науки и техники.

Основной задачей при синтезе фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) является использование дешевого сырья, к примеру, фенольной фракции на базе отходов коксохимического производства [2] (в 35–40 раз дешевле синтетического фенола), достижение минимального содержания исходных компонентов, а также снижение выделения последних при эксплуатации. В работе [3] описывается изготовление нескольких поколений современной смолы холодного отверждения, где при реализации процесса в качестве фундаментальных основ рассматривались:

- точное определение и расчёт кинетики реакции при конденсации фенолорезола. Для этого было установлено влияние различных параметров конденсации, таких как молярное соотношение фенола и формальдегида, тип и количество катализатора, а также время конденсации и температура;
- точное определение молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения;
- выбор растворителя, отказ от ароматических растворителей.

Предлагаемые смолы рекомендованы для применения в литейном производстве, содержание свободного фенола и свободного формальдегида – $< 2,8\%$ и $< 0,8\%$ соответственно, расход аминного катализатора снижен на 30–40%.

Для предотвращения эмиссии формальдегида предложена замена последнего другими альдегидами, например, 4-гидроксибензальдегидом, ванилином – ароматическими альдегидными прекурсорами на био-основе. Они позволяют получить ФС с улучшенными термическими свойствами в сравнении с обычными ФФС и не содержащие свободный формальдегид [4]. Процесс проводится в две стадии. Известны аналогичные исследования [5] по использованию биоресурсов, в частности лигнина, но для

замены фенольного компонента. При этом с целью повышения функциональности выделенный из производства биоэтанола лигнин подвержен деполимеризации. Методами эксклюзивной хроматографии, Фурье ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии изучены структурные изменения, а также реакционность по отношению к формальдегиду. Выявлена высокая реакционная способность при деполимеризации лигнина при более суровых условиях, таким образом, он предложен в качестве эффективного заменителя фенола при синтезе ФФС.

ФФО с низким содержанием свободного фенола получены этерификацией бензиламинсодержащего ФФО [6], гибридного ФФО на основе резолов и новолаков *n*-бутиловым спиртом в двух стадиях [7], а также модификацией азотсодержащих ФФО эндометилентрагидрофталевым ангидридом [8]. В результате модификации не только в несколько раз снизилось содержание свободного фенола, но и достигнута высокая стабильность ФФО при хранении [6, 7], что является немаловажной характеристикой ФС. Исследование химических превращений, происходящих в отверждённых новолачных и резольных смолах, физическими методами выявило меньшую стабильность при хранении смеси последних в сравнении с каждым по отдельности [9], при этом существенные изменения происходят больше в объеме, чем на поверхности. С целью достижения высокой стабильности и предотвращения выделения формальдегида в резольных ФФС использован древесный уголь, имеющий высокую пористость и большую площадь поверхности [10]. Введением древесного угля содержание свободного формальдегида уменьшено почти до 0%, к тому же улучшены механические, а также термические свойства образцов. В другой работе [11] описано использование наночастиц рутения, стабилизированных в ионной жидкости – 1-этил-3-метилимидазолиниум ацетате, в качестве катализатора для лёгкой гидрообработки ФО при 100°C в течение 6 часов с целью повышения стабильности. Гидрообработка привела к повышению термической стабильности в три раза, что определялось индексом старения и уменьшением функциональности.

Широкий спектр прикладных свойств ФФС определяется их высокой реакционной способностью, наличием функциональных групп и центров (гидроксильных, метилольных, подвижных атомов водорода в фенольном ядре и т.д.), а также возможностью аналогичных превращений и модификаций органическими и неорганическими соединениями. Список модифицирующих агентов достаточно большой и охватывает почти все классы органических соединений. Различные модификаторы, а также новые способы модификации придают ФФО определённые физико-химические и эксплуатационные свойства. В качестве модификаторов ФФО использованы алкоксиды кремния [12], карборан [13], азот и кремнийсодержащие соединения N-[(3-триметоксисилилпропил)этилендиамин, 3-триэтоксисилилпропиламин, 3-аминопропил(триалкокси)силаны [14–15], азотсодержащие соединения [16–22], фулфуролацетоновый мономер [23] и т.д. В результате получены ФФО с улучшенными физико-химическими [12], термическими [13, 15], вязкостными [23] свойствами. Сульфированием резольных ФФО, модифицированных бензогуанином и ацетамидом, получены сульфокатиониты, изучены их основные свойства [19]. Предложены антикоррозионные составы [22] на основе модифицированных циклогексиламином ФФО.

Исследован процесс двухстадийного синтеза [18] моноалкил(C₈–C₁₂) ФФО, привитых с природными триглицеридами в составе растительных масел (в основном соевого, льняного), изучены структура олигомеров и механизм процесса. Получены высокоэффективные плёнообразующие материалы горячего отверждения с высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к статическому воздействию агрессивных сред [24, 25]. Отверждённые при 160°C в течение 60–90 минут покрытия обладают адгезией 1 балл, эластичностью по ШГ-1 – 1 мм, прочностью на удар – 50 см, твёрдостью по М-3 – 0,5–0,85 уе. Стойкость покрытий в щелочных и соляных, а также в 3–5%-ных кислотных растворах позволяет рекомендовать их как защитные покрытия на металлическом оборудовании, эксплуатируемом в условиях подобных агрессивных сред.

Следует отметить, что использование ФФО в отдельности, а также в составе композиций в качестве плёнообразующих материалов различного назначения является одной из широких обла-

стей применения [26]. Наличие в составе макромолекул полярных функциональных групп, способствующих высокой адгезии на поверхность металла, определяет их свойства как защитных и антикоррозионных покрытий. Дисперсии ФС получают термической обработкой с высыхающими маслами в присутствии диспергатора. Плёнки таких лаков обладают исключительной прочностью, водостойкостью и щелочестойкостью. Их применяют самостоятельно, а также в смеси с алкидными смолами или масляными лаками для сокращения времени сушки, улучшения их стойкости к химическим воздействиям и водостойкости. Серия дисперсионных смол ВК, выпускаемая Bakelite Co., Div. Union Carbide and Carbon Corp., представляет собой типичную группу подобных составов.

В некоторых исследованиях для усиления защитного эффекта осуществлена модификация ФФО, например, пропаргиловыми бромэфирами [27], тиокарбамидами [28], бензогуанином [29], имидазолинами [30, 31], амидами [32, 33] и т.д. Описан синтез фенолформальдегидных микрокапсул [34] введением льняного масла *in-situ* полимеризацией и применение их в составе полиуретановых красок. При этом трещины в лакокрасочных плёнках успешно восстанавливаются путём высвобождения льняного масла из микрокапсул, разорванных при механическом воздействии.

Множество работ, опубликованных в последние годы, указывают на актуальность исследований по разработке эпокси-фенольных композиционных составов для покрытий [35–43]. Обладая высокими эксплуатационными свойствами, они предлагаются в качестве защитных покрытий во многих областях народного хозяйства. Изучено [37] влияние стехиометрических соотношений на их физико-химические, термомеханические и морфологические свойства. Антикоррозионные покрытия на основе ФФО и эпоксидных смол предложены [38] для защиты как внешней, так и внутренней поверхности нефтепромыслового и нефтехимического оборудования вследствие устойчивости к агрессивным средам и дешевизны. Известны работы, где для получения эпокси-фенольных композиционных покрытий использованы ФФО на основе природных фенольных соединений, таких как карданол [40], лигнин [41], в некоторых композициях добавлена природная смола шеллак [42]. Среди них есть представляющие практическую ценность составы, рекомендованные в качестве антикоррозионных покрытий для стали в морской среде [40].

ФФО также эффективны в качестве составных компонентов клеевых композиций [43–46]. В одном случае они получены [43] на основе олигомеров, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда, в другом случае [44] – сополимеризацией ФФО с мочевиноформальдегидным олигомером, в третьем [45] – токсичный фенол частично заменён таннином на био-основе и т.д. Подобные клеевые композиции в основном предлагаются в качестве связующих для древесных материалов [47–48].

Представляют интерес работы [49] по разработке композиционных материалов на основе резольных ФФО, модифицированных полиамидом и армированных комбинацией органических и неорганических волокнистых наполнителей. Полимерные композиты характеризуются ударной прочностью по Шарпи до 250 кДж/м², пределом прочности при статическом изгибе до 468 МПа, пределом прочности при сжатии до 178 МПа, термической стабильностью по Мартенсу до 300°C, коэффициентом трения до 0,12 и т.д. Они могут быть использованы для изготовления изделий, предназначенных для антифрикционных и конструкционных целей.

Украинскими учёными разработаны [12, 50–51] периклазово-углеродные огнеупорные композиции с применением модифицированных ФФС. При этом модификация ФС алкоксидом кремния намного повышает стойкость материалов к окислению, улучшая эксплуатационные характеристики. Введение наночастиц различной основы, к примеру, реакционноспособных смол или наноглины марки Cloisite 30В в матрицу резольных ФФС в разных процентных содержаниях намного повышает механические свойства материала благодаря химическому взаимодействию смолы с бакелитовой матрицей или полярных функциональных групп [52] наноглины с ФФС. В исследованиях использованы современные методы анализа, такие как рентгено-структурный анализ, трансмиссионная электронная микроскопия и т.д. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено повышение термической стабильности

в сравнении с ФФС основой на 10–20%. В другой работе [53] с целью получения нананоккомпозитов взяты наполнители – сажа, бентонит, модифицированный монтмориллонит, и результаты выявили преимущество сажи для повышения термостойкости ФФ матрицы резольного типа.

Анализ литературных источников свидетельствует о перспективности получения углеродных пеноматериалов и мембран на основе ФФС [54–59]. Выявлено, что смоляное покрытие повышает удельную прочность и прочность на удар углеродных пеноматериалов, не влияя на их клеточную структуру, теплопроводность и огнестойкость [54], а углеродные мембраны, полученные из ФФС [55] вакуумной обработкой и обугливанием в инертной атмосфере, обладают эффективной поглощающей способностью. Время вакуумной обработки играет важную роль в формировании мембранных структур, к примеру, при увеличении времени вакуума до 1200 секунд объём пор и площадь поверхности увеличились от 0,81 см³ и 834 м²/г до 2,2 см³ и 1910 м²/г соответственно.

В другой работе [56] пористые углеродные материалы получены из смеси ФФО с фурфуроловым спиртом, где смола является углеродным прекурсором. Изучено влияние массового соотношения компонентов на структуру пор, при 0:10 до 3:7 получена сшитая углеродная сеть. Увеличением содержания фурфуролового спирта интервал размера пор расширяется и в обугленном монолите меняется от 11,8 до 127,7 нм.

Получены углеродные пеноматериалы [57] для водно-масляного разделения с использованием лигнин-ФФС в качестве источника углерода и полиуретана в качестве основы. Лигнин был экстрагирован из осоковой травы и на 25% заменил фенол при получении лигнин-ФФС в щелочной среде. Углеродные пеноматериалы продемонстрировали уникальные свойства, такие как открытые макропоры, низкая объёмная плотность, хорошая водоотталкивающая способность, эффективность маслопоглощения. Их поглощающая способность от 12 до 41 раз превышает свою массу для широкого ряда масел и органических растворителей. Пеноматериалы могут быть обработаны непосредственно сжиганием масла в их порах, при этом поглощающая способность превышает 83% после 10 циклов испытаний. Это указывает на эффективность углеродных пеноматериалов в качестве масляных сорбентов с хорошей рециркуляцией.

Возможность получения мембран исследована в статье [58], где углеродно-алюминиевые молекулярные сита получены из ФФС, наполненной наночастицами бемита одновременным окунанием–сушкой и обугливанием. Пористый α -Al погружается в раствор N-метил-2-пирролидона, содержащего новолачную ФФС, наполненную бемитом, с последующей сушкой при 100°C и обугливанием при 500°C в атмосфере азота. Структура, морфология и свойства определены сканирующей электронной микроскопией, рентген-дифракционным методом, термогравиметрическим анализом, адсорбцией CO₂ и т.д. Полученные углеродные мембраны имеют микропористую структуру и хорошие газоразделительные свойства. Оценен эффект старения после воздействия на мембраны воздуха. Проницаемость газов увеличивается термической обработкой в среде азота.

Метод получения пористого кремний-углеродного керамического материала из хорошо диспергированной SiO₂–C системы искровым плазменным спеканием при температуре <1800°C описан в исследованиях [59], где она получена гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода ФФС с последующей сушкой и термической обработкой в инертной атмосфере при 850°C. Плотность образцов находится в интервале 1,43–1,84 г/см³ в зависимости от экспериментальных условий, расчётная пористость около 42–55%. Прочность на сжатие измерялась в пределах 94–279 МПа. Изучены микроструктура и объёмное распределение пор (рентген-компьютерной микротомографией, а также изменения в потоке воздуха при температуре до 1400°C).

Как видно из информационного обзора литературных источников, исследования в направлении синтеза новых составов и разработки новых методов получения ФФО представляют научную и практическую значимость. Они предлагают широкий спектр областей применения защитных покрытий, связующих, клеевых составов, а также пористых структур с высокими эксплуатационными

свойствами. Научный интерес к исследованиям в области синтеза и применения новых составов ФФС определяет их перспективность и способствует успешному развитию данного направления.

Литература

1. Ашпина О. Формальдегид, смола, фанера // Химический журнал. 2016. №3. с. 24–30.
2. Павлович Л.Б., Соловьева Н.Ю. Разработка новых полимерных материалов на базе отходов коксохимического производства // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2016. – №1(15). – с. 35–39.
3. Писменос А.К., Эдер Г., Сипос М.М. Смолы холодного отверждения с незначительным выделением вредных веществ и запаха (Cold-box) – абсолютно не имеющие ароматических растворителей // Литьё и металлургия. – 2011. – №2(60). – с. 23–31.
4. Foyer B., Chanfi H., Boutevin B., Caillol S., David G. New method for the synthesis of formaldehyde-free phenolic resins from lignin-based aldehyde precursors // European Polymer Journal. – 2016. – V. 74. – p. 296–309.
5. Lorente E., Torras C., Berrueto C., Salvado J. Transformation of lignin from bioethanol production for phenol substitution in resins // Wood Science and Technology. – 2017. – V.51. – №5. – p. 1–17.
6. Амирасланова М.Н., Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Ахмедов С.М., Салаева Х.А., Рустамов Р.А. // Патент № 20000124 (2001) Азербайджан.
7. Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Ахмедов С.М., Амирасланова М.Н., Рустамов Р.А., Рзаев А.Х., Челебиев Ч.А. // Патент №20040171 (2004) Азербайджан.
8. Амирасланова М.Н. Получение новых гибридных фенолформальдегидных олигомеров и их этерификация *n*-бутанолом // Аз. Нефтяное Хозяйство. – 2009. – № 5. – с. 50–53.
9. Strzemiecka B., Zieba-Palus J., Voelkel A., Lachowicz T., Socha E. Examination of the chemical changes in cured phenol-formaldehyde resins during storage // Journal of Chromatography A. – 2016. – V.1441. – p. 106–115.
10. Resmi V.C., Narayanankutty S.K. Effect of charcoal on formaldehyde emission, mechanical, thermal and dynamic properties of resol resin // International Journal of Plastics Technology. – 2017. – V. 21. – №1. – p. 1–15.
11. Kim K.H., Brown R.C., Daugaard T., Tivol W.F., Auer M., Simmons B. Effect of charcoal on formaldehyde emission, mechanical, thermal and dynamic properties of resol resin // ChemSusChem. – 2017. – V.10. – №5. – p. 884–893.
12. Semchenko G.D., Borisenko O.N., Povshuk V.V., Brazhnik D.A., Angolenko L.A., Permyakov Y.V., Vasyuk O.A. Oxidation-resistant nano-reinforced PC-refractories of modified phenol-formaldehyde resin. Part 2. Modification of phenol-formaldehyde resins with silicon alkoxide sols // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – V. 57. – №6. – p. 605–608.
13. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Термическая устойчивость карбо-рансодержащих клеевых систем на основе феноло-формальдегидных олигомеров // Клеи. Герметики, технологии. – 2017. – №7. – с. 2–6.
14. Nour M.A., Elmorsy S.S., Saltout R.B., El-Gendy A.A. Fire behavior of HDPE composite based on modified clay with phenol-formaldehyde-silane resin // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2017. – V. 42. – №1. – p. 153–162.
15. Sokolik V.N., Gizatullin S.F., Raigorodskii I.M., Kopylov V.M., Salikhov T.R. Synthesis and studies of benzoxazinesiloxanes // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – V. 65. – №4. – p. 1027–1033.
16. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Юсубов Ф.Ф. Модификация фенолформальдегидных олигомеров N-метиланилином // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – №2–1. – с. 53–56.
17. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров // Пластические массы. – 2015. – №3–4. – с. 18–23.
18. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Исаева П.Э., Алиева Ш.Р., Касумзаде Э.А., Ахмедбекова С.Ф., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Синтез азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров, привитых с растительными маслами // Пластические массы. – 2017. – №3–4. – с. 28–31.

19. Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Сульфирование азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2011. – №8. – с. 23–25.
20. Абдинова А.Б., Ахмедова З.И. Химическая модификация *n*-третоктил фенолформальдегидного олигомера N, N' – дифенилгуанидином // Известия Бакинского Гос. Университета. – 2011. – №1. – с. 53–55.
21. Амиров Ф.А. Разработка композиций на основе модифицированных функциональных олигомеров и олигомерно-эластомерных смесей. Дисс. на соиск... доктора технических наук. Баку. – 2013. – 282 с.
22. Тагашева Р.Г., Файзрахманов И.Р., Брусско В.В., Бухаров С.В. Получение антикоррозионных составов на основе фенольной смолы и циклогексилана // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2015. Т.18. – №18. – с.65–67.
23. Ugryumov S.A. A study of the viscosity of phenol-formaldehyde resin modified with furfural-acetone monomer FA // Polymer Science, Series D. – 2017. – V.10. – №2. – p. 99–102.
24. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Ибрагимова М.Дж., Рустамов Р.А., Юсифзаде Ф.Ю., Касумзаде Э.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе азотсодержащих моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Коррозия, материалы, защита. – 2016. – №10. – с.37–42.
25. Патент № İ 2016 0067 (2016). Азербайджан.
26. Справочник химика, 21. с. 207–208.
27. Караев С.Ф., Билалов Я.М., Наибова Т.М., Талыбов Г.М., Нуриева У.Г. Полимерные покрытия на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргиловыми бромэфирами // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46. – №4. – с. 393–397.
28. Амиров Ф.А. Создание модифицированного эпоксиноволачного композиционного материала // Мир нефтепродуктов. – 2013. – №8. – с. 20–24.
29. Amiraslanova M.N. The covering composite materials based on ethers of hybridized phenolformaldehyde oligomers // Материалы 4-ой научно-практической конференции с международным участием на тему "Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья". г. Уфа. – 2017. – с. 14–20.
30. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers modified by imizadolines // Book of Abstracts of the 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (Skopje, Macedonia, October, 2016). – V. II. – p. 247.
31. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Амиров Ф.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-химических свойств моноалкил(C₈–C₁₂)фенол формальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидоaminaми на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – №9. – с. 8–12.
32. Амирасланова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Ахмедбекова С.Ф., Азизбейли Э.И., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Изучение структуры и механизма реакции получения моноалкил(C₈–C₁₂) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидоaminaми методом ИК-спектроскопии // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №8. – с. 18–25.
33. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Alieva Sh.R. Obtaining of monoalkyl (C₈–C₁₂) phenolformaldehyde oligomers functionalized by imidazolines and amidoamines // 6th Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics». 17–19 July, 2017. (THERMAM 2017). – p.19.
34. Jadhav R.S., Mane V., Bagle A.V., Hundiware D.G., Mahulikar P.P., Waghu G. Synthesis of multicore phenolformaldehyde microcapsules and their application in polyurethane paint formulation for self-heating anticorrosive coating // International Journal of Industrial Chemistry. – 2013. – V. 4. – №1. – p. 1–9.
35. Еселев А.Д., Бобылёв В.А.. История создания и развития эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – №4. – с. 2–7.
36. Наибова Т.М., Алиева З.Н., Аббасова К.Г. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2012. – №11. – с.34–37.
37. Das A., Sarkhel G. Effect of stoichiometric ratios for synthesized epoxy phenolic novolac (EPN) resins on their physicochemical, thermomechanical and morphological properties // Pigment and Resin Technology. – 2016. – V.45. – №4. – p. 265–279.
38. Zagidullin R.N., Zagidullin S.N., Yamaleev R.F., Gilmutdinov A.T. Compositions for corrosion protection of chemical, petrochemical, and oil- and gas-equipment and pipelines // Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – V. 51. – №5. – p. 438–442.
39. Roose P., Herssens A., Lardot T., Ziegler P., Etz O., Bontinck D. Network characterization of phenolic-based coatings // Reactive and Functional Polymers. – 2017.
40. Atta A.M., Al-Hodan H.A., Hameed R.S.A., Ezzat A.O. Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment // Progress in Organic Coatings. – 2017. – V. 111. – №10. – p. 283–293.
41. Zhao M., Jing J., Zhu Y., Yang X., Wang X., Wang Z. Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – V.64. – №1. – p. 163–167.
42. Ansari M.F., Sarkhel G. Improving coating properties of shellac-epoxidised-novolac blends with melamine formaldehyde resin // Pigment and Resin Technology. – 2017. – V. 46. – №2. – p. 92–99.
43. Наибова Т.М., Мамедова А.А., Гаибова Н.М. Клеевые композиции на основе фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда // Энциклопедия инженера-химика. – 2014. – №8. – с. 28–30.
44. Hoong Y.B., Pizzi A., Luqman Ch.A., Harun J. Phenol-urea-formaldehyde resin co-polymer synthesis and its influence on Elaeis palm trunk plywood mechanical performance evaluated by ¹³C NMR and MALDI-TOF mass spectrometry // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2015. – V.63. – №8. – p. 117–123.
45. Li Ch., Zhang Y., Yang H., Zhao B., Zhang W., Li J. Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol-formaldehyde adhesive modified with tannin and urea // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – V.66. – №3. – p. 26–32.
46. Han Q., Li D., Li X., Peng X., Zhang D. Preparing phenolic resins using pulping spent liquor // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2017. – V.77. – №6. – p. 72–77.
47. Ang A.F., Ashaari Z., Bakar E.S. Possibility of enhancing the dimensional stability of jelutong (Dyera costulata) wood using glyoxalated alkali lignin-phenolic resin as bulking agent // European Journal of Wood and Wood Products. – 2017. – V.75. – №1. – p. 1–14.
48. Kielmann B.C., Butter K., Mai C. Modification of wood with formulations of phenolic resin and iron-tannin-complexes to improve material properties and expand colour variety // European Journal of Wood and Wood Products. – 2017. – V. 75. – №2, p. 1–9.
49. Burmistr M.V., Boiko V.S., Lipko E.O., Gerasimenko K.O., Gomza Yu.P., Vesnin R.L., Chernyayev A.V., Ananchenko B.A., Kovachenko V.L. Antifriction and construction materials based on modified phenol-formaldehyde resins reinforced with mineral and synthetic fibrous fillers // Mechanics of Composite Materials. – 2014. – V. 50. – №2. – p. 213–222.
50. Semchenko G.D., Borisenko O.N., Povshuk V.V., Brazhnik D.A., Angolenko L.A., Starolat E.E., Rudenko L.V., Permyakov Yu.V., Vasyuk O.A. Oxidation-resistant nano-reinforced PC-refractories of modified phenol-formaldehyde resin. Part 1. Modification of phenolformaldehyde resins with silicon alkoxides // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – V.57. – №5. – p. 479–483.
51. Semchenko G.D., Shuteeva I.Yu., Povshuk V.V., Rozhko I.N., Borisenko O.N., Angolenko L.A., Starolat E.E., Shmygarev Yu.M., Vasyuk O.A. Oxidation-resistant nanostructured PC refractories of modified phenol-formaldehyde resin. Part 3. The mechanism of formation of organic-inorganic complexes at low-temperature synthesis of nanoparticles of additional antioxidants and their efficiency // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – V.58. – №1. – p. 39–45.

52. Solyman W.S.E., Nagiub H.M., Alian N.A., Shaker N.O., Kandil U.F. Synthesis and characterization of phenol/formaldehyde nanocomposites: Studying the effect of incorporating reactive rubber nanoparticles or Cloisite-30B nanoclay on the mechanical properties, morphology and thermal stability // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. – 2017. – V.10. – №1. – p.72–79.
53. Asaro L., D'Amico D.A., Alvarez V.A., Rodriguez E.S., Manfredi L.B. Impact of different nanoparticles on the thermal degradation kinetics of phenolic resin nanocomposites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – V. 128. – №3. – p. 1463–1478.
54. Pradhan S.K., Narasimman R., Vijayan S., Prabhakaran K. Phenol-formaldehyde coating to improve the debris formation resistance of carbon foam // *Materials Letters*. – 2014. – V.136. – №23. – p. 99–102.
55. Abd Jalil S.N., Wang D.K., Yacou C., Motuzas J., Smart S., da Costa J.C.D. Vacuum-assisted tailoring of pore structures of phenolic resin derived carbon membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V.525. – №5. – p. 240–248.
56. Zhang Yu., Yuan Zh., Zhou Yu. Effect of furfural alcohol/phenol-formaldehyde resin mass ratio on the properties of porous carbon // *Journal of Material Letters*. – 2013. – V.109. – №20. – p. 124–126.
57. Qu J., Han Q., Gao F., Qiu J. Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation // *New Carbon Materials*. – 2017. – V.32. – №1. – p. 86–91.
58. Tanco M.A.L., Tanaka D.A.P., Rodrigues S.C., Texeira M., Mendes A. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part 1: Preparation, characterization and gas permeation studies // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V.40. – №16. – p. 5653–663.
59. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O., Golub A.V., Mayorov V.Yu., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of porous SiC-ceramics by sol-gel and spark plasma sintering // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – V.82. – №3. – p. 748–759.