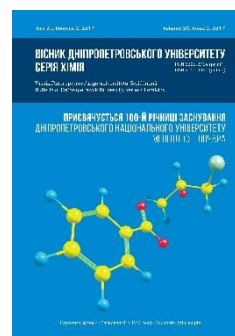




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія

Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>

UDC 678.6:678.7

LOW WASTE PROCESS FOR OBTAINING BUTYLFENOLFORMALDEHYDE RESIN FOR PROTECTIVE COATINGS

Konstantin Ye. Varlan*, Inna N. Severenchuk, Anna E. Zubenko
 Oles Honchar Dnipro National University Gagarin Ave., 72, Dnipro 49010, Ukraine
 Received 22 September 2017; revised 02 October 2017; accepted 30 October 2017

Abstract

In order to develop a low-waste technology for the preparation of an oil-soluble phenol-formaldehyde resin for protective paint coatings, the process of condensation of *para-tert*-butylphenol with paraformaldehyde in alkaline and acidic media was studied using ammonia, tertiary amine and oxalic acid catalysts. As the reaction medium, the resin water of the previous syntheses was used, taking into account the residual amount of the starting reagents in it. Based on ^1H NMR and IR spectral data, conclusions were drawn regarding the differences in the chain structure of synthesized oligomers: the final constituent units of oligomeric molecules of samples obtained in acid medium are predominantly 1, 2, 4-substituted phenolic structures, and a significant proportion of linking bridges between phenolic cycles in the chain are methylene ether fragments; the final components in the molecules of oligomers obtained in an alkaline medium are hydroxymethylene groups, and the phenolic units are mainly connected by methylene bridges.

Keywords: *para-tert*-butylphenol; paraform; condensation; low-waste technology; structure

МАЛОВІДХОДНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ БУТИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТЬ

Костянтин Є. Варлан, Інна М. Северенчук, Анна .Е. Зубенко
 Дніпровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро 49010, Україна

Анотація

З метою розробки маловідходної технології отримання олієрозчинної фенолформальдегідної смоли для захисних лакофарбових покриттів досліджений процес конденсації *пара-трет*-бутилфенолу з параформом у лужному і кислому середовищах з використанням каталізаторів – аміаку, третинних амінів та щавлевої кислоти. У якості реакційного середовища використовували смольну воду попередніх синтезів з урахуванням в ній залишкової кількості вихідних реагентів. На підставі даних ЯМР ^1H та ІЧ-спектральних досліджень зроблені висновки щодо відмінностей ланцюгової будови синтезованих олігомерів: кінцеві складові ланки олігомерних молекул зразків, отриманих у кислому середовищі, є переважно 1, 2, 4-заміщеними фенольними структурами, а значну долю зв'язувальних містків між фенольними циклами у ланцюзі складають метиленетерні фрагменти; кінцевими складовими ланками в молекулах олігомерів, отриманих у лужному середовищі, є гідроксиметиленові групи, а фенольні ланки зв'язані переважно метиленовими містками.

Ключові слова: *пара-трет* бутилфенол; параформ; конденсація; маловідходна технологія; будова

*Corresponding author: e-mail address: konstvarlan@meta.ua

© 2017 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081709

МАЛООТХОДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ БУТИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Константин Е. Варлан, Инна Н. Северенчук, Анна Э. Зубенко

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Дніпро 49010, Україна

Аннотация

С целью разработки малоотходной технологии получения маслорастворимой фенолформальдегидной смолы для защитных лакокрасочных покрытий исследован процесс конденсации пара-трет-бутилфенола с параформом в щелочной и кислой средах с использованием катализаторов аммиака, третичных аминов и щавелевой кислоты. В качестве реакционной среды использовали смольную воду предыдущих синтезов с учётом в ней остаточного количества исходных реагентов. На основании данных ЯМР ¹H и ИК-спектральных исследований сделаны выводы относительно различий цепного строения синтезированных олигомеров: конечные составные звенья олигомерных молекул образцов, полученных в кислой среде, являются преимущественно 1, 2, 4-замещенными фенольными структурами, а значительную долю связующих мостиков между фенольными циклами в цепи составляют метиленэфирные фрагменты; конечными составными звеньями в молекулах олигомеров, полученных в щелочной среде, является гидроксиметиленовые группы, а фенольные звенья связаны преимущественно метиленовыми мостиками.

Ключевые слова: пара-трет-бутилфенол; параформ; конденсация; малоотходная технология; строение

Вступ

Фенольні смоли (PR) мають широке розповсюдження та застосування [1–3]. Різноманіття експлуатаційних характеристик матеріалів і виробів, що отримуються з використанням цих смол, обумовлено широким асортиментом PR, а також їх придатністю до хімічних модифікацій. Композиційні матеріали (KM) на основі хімічно модифікованих PR відрізняються високою термостабільністю [4; 5]. Використання фенольного зв'язувального, модифікованого органосилкатами, надає склопластикам властивості абляційних матеріалів [6]. KM на основі PR мають специфічну стійкість до агресивних середовищ [7] та абразивного зносу [8]. Останнім часом спостерігається підвищена увага до фенолформальдегідних смол (PFR) як основи адгезивів, зокрема у комбінації з лігніном [9–12].

Важливу галуззю використання PR залишається лакофарбова промисловість. Лакофарбові матеріали (ЛФМ), що у якості плівкоутворювальних компонентів містять різноманітні PFR, мають гарні реологічні властивості, а утворювані ними захисні покриття поєднують підвищені фізико-механічні характеристики і термостабільність [13; 14]. Окремі ЛФМ на основі модифікованих PFR запропоновані як захисні покриття консервної тари [15]. Особливе місце серед PR-вмісних ЛФМ посідають системи, до складу яких у якості PFR-компонентів входять олієрозчинні алкілфенольні смоли, зокрема пара-трет-бутилфенолформальдегідна

смола (BPFR). Покриття на основі BPFR, суміщеної з оліями або алкідами, мають гарні декоративні та високі експлуатаційні характеристики, а саме світлостійкість, твердість, водо- і хімічну стійкість. ЛФМ на основі BPFR, хімічно модифікованої оліями, утворюють покриття, що поєднують високу еластичність, бензо-, масло- і кислотостійкість, а також високі електроізоляційні характеристики, підвищену адгезію [16; 17]. Серед BPFR-вмісних ЛФМ є системи багатопільового призначення, що однаково ефективно використовують для антикорозійного і хімічного захисту об'єктів техніки і будівництва, внутрішніх поверхонь консервної тари та ємностей для питної води та напоїв. Зокрема, це так звані засоби софеїзації, які завдяки високим змочувальній здатності і проникності утворюють надійні захисні покриття на металевих поверхнях із залишками іржі та окалини [18; 19].

З огляду на постійно зростаючі вимоги до експлуатаційних характеристик захисних покриттів, є підстави щодо прогнозування зростаючого попиту на сировину для ЛФМ, у тому числі на олієрозчинні фенольні смоли. Задовільнення попиту на ці смоли стримують супутні екологічні проблеми [20]. Розповсюджені промислові технології виробництва PR мають суттєві недоліки, а саме велику кількість шкідливих відходів. Перш за все, це смольні води, що утворюються у великих обсягах і містять феноли і альдегіди у кількостях, що багатократно перевищують гранично допустимі. Це обумовлює значні матеріальні витрати на природоохоронні заходи. Останнім часом ведеться пошук шляхів

часткової заміни шкідливих фенолів і формальдегіду на сировину рослинного походження [12; 20], але це не дає підстав очікувати суттєвого зниження обсягів промислових відходів. Означену проблему можна вирішити через розробку і впровадження маловідходних технологій синтезу фенольних смол, що потребує проведення експериментальних досліджень.

Постановка задачі

Метою дослідження стало визначення можливості суттєвого скорочення шкідливих відходів у виробництві BPFR через реалізацію маловідходного екологічно прийняттого технологічного циклу, який полягає у багаторазовому використанні смольної води у якості реакційного середовища. Реалізація такого циклу можлива, якщо у конденсаційному процесі використовували параформ (PF), який попередньо розчиняють у водному реакційному середовищі. У цьому випадку потрібну кількість PF, а також решти вихідних речовин, що необхідно додати, слід визначити з урахуванням результатів аналізу смольної води попереднього циклу. Оскільки фенол-формальдегідна конденсація можлива у лужному і кислому середовищах, досліджували вплив на властивості і будову BPFR як лужних, так і кислих каталізаторів. У якості каталізаторів використовували аміак, третинні аміни та оксалатну кислоту. Вибір природи каталізаторів обумовлений технологічними міркуваннями, а саме можливістю вилучення їх із кінцевого продукту під час термообробки.

Методи дослідження

Синтез BPFR здійснювали за наступною методикою. У скляний лабораторний реактор, оснащений мішалкою з гідрозасувом, зворотним холодильником і термометром, додавали, відповідно до наведених у **табл. 1** значень, воду (або смольну воду попереднього синтезу), параформ і каталізатор. Масу перемішували 20–30 хв при 60–65 °С до розчинення параформу. Потім у реактор додавали *n*-трет-бутилфенол (BP), реакційну масу нагрівали до 90–95 °С і перемішували протягом 4 годин. Масу охолоджували. Після охолодження і остаточного розшарування смольну воду відділяли, а смолу піддавали сушці у масляній бані за 120–125 °С під вакуумом водоструменевого насосу.

Аналіз на залишковий вміст вихідних сполук у смольній воді, визначення температури краплепадіння (T_d) смол здійснювали за відомими методиками [21–23]. Спектри ЯМР ^1H вимірювали на спектрометрі BrukerVRX-500 з робочою частотою 400 МГц у розчині $\text{DMCO } d_6$. Віднесення значень хімічних зсувів протонів виконували з урахуванням [24; 25].

ІЧ-спектри знімали на ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 з Фур'є-перетворенням (BRUKER, Німеччина). Віднесення смуг поглинання здійснювали з урахуванням рекомендацій [4; 5; 23; 26].

Результати та їх обговорення

У ході експерименту варіювали співвідношення BP і PF, а також природу амінного похідного (**табл. 1**).

Table 1

Conditions and results of syntheses of BPFR

Таблиця 1

Умови проведення і результати синтезів BPFR

№	BP : PF, mol	Amine *, mol			Oxalic acid, mol	Water, mL	Resin yield **, %	T_d , °C
		NH_3	TEA	TMA				
1	0.1:0.30	0.048	–	–	–	30	92.3	>160
2	0.1:0.23	0.048	–	–	0.055	45	90.9	57
3	0.1:0.17	0.048	–	–	0.045	48	95.0	69
4	0.1:0.10	0.048	–	–	0.045	45	92.4	66
5	0.1:0.17	0.038	–	–	0.011	45	86.0	137
6	0.1:0.17	0.038	–	–	0.022	45	93.2	91
7	0.1:0.17	–	–	–	0.044	45	67.7	25
8	0.1:0.17	–	0.029	–	0.044	45	89.8	76
9	0.1:0.17	–	0.029	–	–	45	94.7	154
10	0.1:0.17	–	–	0.01	–	45	94.8	151

* TEA – triethylamine; TMA – trimethylamine

** It is calculated on the component of a repeating link with a weight of 163

З наведених у **табл. 1** даних випливає, що надлишок PF відносно BP суттєво не впливає на вихід і властивості BPFR. На властивості

смол насамперед впливає природа каталізатора. Зразки №№ 1, 5, 9, 10, отримані у лужному середовищі (BPFR-B), не залежно від

природи аміну, відрізнялися значно більшими значеннями T_d , ніж ті, що синтезовані в умовах кислотного каталізу (BPFR-A). До того ж BPFR-B виявилися більш крихкими за BPFR-A, при розтиранні легко перетворювалися у дрібнодисперсну пиловидну масу, яка з часом набувала жовтого кольору. Продукти конденсації у присутності оксалатної кислоти за зовнішнім виглядом схожі на відомі промислові марки BPFR, наприклад SMD 31144 виробництва SI Group Inc. Проведення синтезу у кислому середовищі без попередньої деполімеризації PF лугом призводило до суттєвого зниження виходу та T_d продукту. Показано, що багаторазове використання у якості реакційного середовища смольної води

попередніх синтезів не впливає на властивості та вихід BPFR-B і BPFR-A. Було проведено за умов, що відповідають зразкам №№ 1, 3, 6 і 10 (табл. 1), по 4 цикли з використанням смольної води попередніх синтезів та урахуванням залишкового вмісту у ній вихідних сполук. Відмінності у значеннях T_d були у межах похибки експерименту.

Для з'ясування особливостей і відмінностей будови олігомерів, отриманих за різних умов, проведені спектральні дослідження. Сигнали в ПМР-спектрах зразків BPFR-B і BPFR-A мають практично однакові значення хімічних зсувів. Але співвідношення інтенсивностей сигналів у спектрах зразків, що синтезовані у лужному та кислому середовищах, відрізняються (табл. 2).

Table 2

The value of chemical shifts δ , ppm, and intensities of proton signals q^* , n_H , in the PMR-spectra of BPFR

Таблиця 2

Значення хімічних зсувів δ , м.ч. та інтенсивностей сигналів протонів q^* у ПМР-спектрах BPFR

Hydrogen atom	Sample N 1 (Table 1)		Sample No 6 (Table 1)	
	δ , ppm	q	δ , ppm	q
H-Ar (meta)	7.26–7.16 m	0.77	7.31–7.09 m.	1.10
	6.99 d.	1.10	7.02–6.91 m	1.01
H-Ar (orto)	6.66 d.	0.14	6.67 dd.	0.93
O-CH ₂ -Ar	3.80 s.	1.09	3.77 d.	0.94
Ar-CH ₂ -Ar	3.33 s.	1.93	3.41 s.	0.89
			3.32 s.	0.91
-C(CH ₃) ₃	1.34-1.01 m.	9	1.33–1.06 m.	9.0

* The values of the protons intensity are normalized to their mean quantity, which is attributed to 1 phenolic component of the oligomer link.

Це дає підстави зробити припущення стосовно особливостей будови олігомерів залежно від природи каталізатора. З даних табл. 2 видно, що, за близьких значень інтенсивностей решти сигналів, інтенсивності сигналів 6.67–6.66 м.ч. у спектрах BPFR-B і BPFR-A суттєво відрізняються. Це вказує на відмінності у ланцюговій будові олігомерів, синтезованих у лужному та кислому середовищах. Багатократне перевищення інтенсивності сигналу 6.67 м.ч. в спектрі BPFR-A порівняно з BPFR-B вказує на те, що кінцеві ланки олігомерних молекул у першому випадку є переважно 1, 2, 4 – заміщеними ароматичними структурами, а кінцевими ланками BPFR-B є гідроксиметиленові групи. Близькість значень інтенсивностей сигналів 3.80–3.77 у обох зразків пов'язана з перекриванням сигналів від хімічно нееквівалентних протонів, що входять у гідроксиметиленові та метиленетерні структурні фрагменти [22]. З урахуванням розподілення інтенсивностей сигналів протонів ароматичних структур, можна зробити висновок, що в молекулярних

ланцюгах BPFR-B фенольні ланки зв'язані переважно метиленовими містками, а в ланцюгах BPFR-A значна доля складових ланок між ароматичними циклами належить диметиленетерним місткам.

Висунуті на основі даних спектрів ЯМР ¹H припущення щодо будови синтезованих BPFR збігаються з даними ІЧ-спектроскопії (рисунок).

В ІЧ-спектрах BPFR-A, на відміну від BPFR-B, спостерігається смуга $\delta_{\text{оор}}(\text{Ar-H}) = 829.1 \text{ см}^{-1}$, що відповідає 1, 2, 4-заміщеним ароматичним структурам [25], і перекриває смугу 818.1 см^{-1} , а оптичні густини інших смуг, характерних для коливань зв'язків атомів Гідрогену з ароматичним ядром – 874.4 і 729.1 см^{-1} суттєво зменшуються. Також у спектрі BPFR-A, на відміну від BPFR-B присутні:

- смуга $\nu_{\text{ас}}(\text{C-O-C}) = 1245.6 \text{ см}^{-1}$, що частково перекриває смуги з максимумами в інтервалі $1293\text{--}1205 \text{ см}^{-1}$, які можуть відповідати коливанням $\delta(\text{ArOH})$;

- смуга $\nu(\text{Ar}_{\text{C-C}}) = 1514.6 \text{ см}^{-1}$.

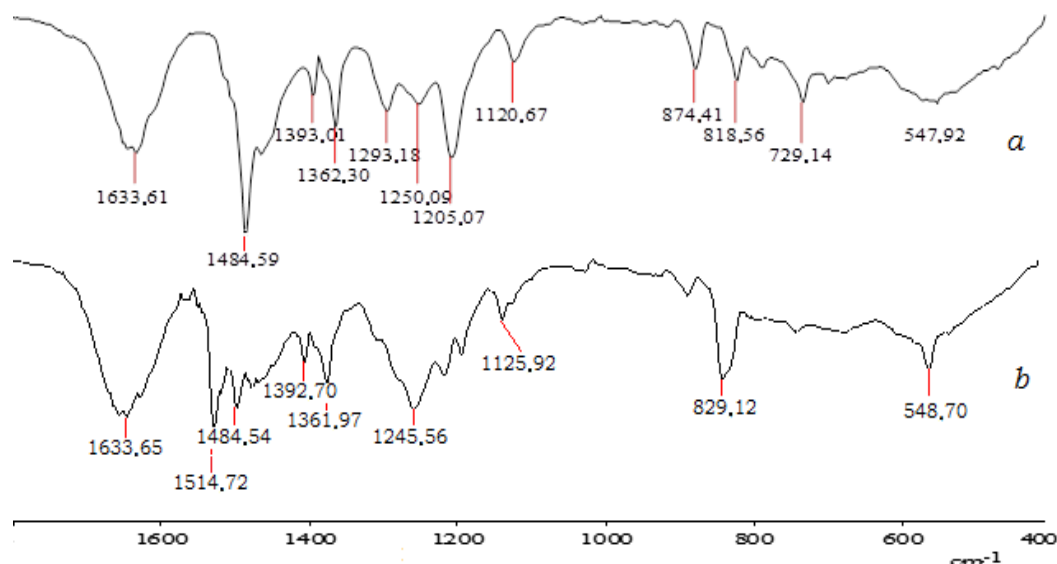


Fig. IR-spectra BPFR-B (a) and BPFR-A (b)

Рисунок. ІЧ-спектри BPFR-B (a) і BPFR-A (b)

Висновки

На підставі виконаних експериментів та отриманих даних можна зробити висновок про можливість реалізації маловідходного процесу отримання пара-трет-бутилфенолформальдегідної смоли з відтворюваними властивостями і будовою, що полягає в багаторазовому використанні смольної води і параформу як формальдегідгенеруючої сполуки. Властивості і будова олігомерів, синтезованих у кислому та лужному середовищах, суттєво відрізняються:

- у кислому середовищі утворюються продукти з помірними значеннями T_g , що складаються з ланцюгових молекул, які практично не мають кінцевих

гідроксиметиленових ланок, а значна доля зв'язувальних містків між фенольними циклами є диметиленетерними структурами; - у лужному середовищі утворюються продукти з олігомерними молекулами, що у якості кінцевих ланок мають переважно гідроксиметиленові групи, а фенольні цикли в молекулярних ланцюгах зв'язані переважно метиленовими містками.

Подяки

Автори висловлюють подяку зав. кафедри ХТВМС ДВНЗ «УДХТУ» проф. Червакову О.В. та с.н.с. кафедри органічної хімії ДНУ ім. О.Гончара Пальчикову В.О. за допомогу в проведенні спектральних досліджень.

Бібліографічні посилання

- [1] Pilato L. Phenolic resins: 100 Years and still going strong / L. Pilato // *Reactive & Functional Polymers*. – 2013. – Vol. 73, N 2. – P. 270–277.
- [2] Manikandan, G. N. Effect of curing time on phenolic resins using latent acid catalyst / G. N. Manikandan, K. Bogeshwaran // *Int. J. Chem. Nech. Res.* – 2016. – Vol. 9, N 01. – P. 30–37.
- [3] Chen L.X. Study on film formability of thermosetting phenolic resin film / L. X. Chen, H. X. Zhang, H. X. Zhao // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 641–642. – P. 513–520.
- [4] Developing a Renewable Hybrid Resin System. Part I: Characterization of Co-Polymers of Isocyanate with Different Molecular Weights of Phenolic Resins / X. Liu, Y. Wu, Sh. Rubin [et al.] // *BioResources*. – 2016. – Vol. 11, N 2. – P. 5299–5311.
- [5] Preparation and thermal stability of heat-resistant phenolic resin system constructed by multiple heat-resistant compositions containing boron and silicon / F. Wang, Zh. Huang, G. Zhang, Y. Li // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29, N 4. – P. 493–498.
- [6] Modification of a Phenolic Resin with Epoxy- and Methacrylate-Functionalized Silica Sols to Improve the Ablation Resistance of Their Glass Fiber-Reinforced Composites / Y. Hu, W. Geng, H. You, D. A. Loy // *Polymers*. – 2014. – Vol. 6, N 1, – P. 105–113.
- [7] Synthesis of Two Novolac Type Epoxy Resin Curing Agents and their Application / Y. Li, Zh. N. Zhou, X.-Y. Xu, L. Xie // *Adv. Mater. Res.* – 2013. – Vol. 634–638. – P. 3008–3016.
- [8] Пат. 8399597 В2 США, МПК6 C08G 8/00, C08G 14/06. Phenolic resin formulation and coatings for abrasive production / Pullichola A. H. (IN), Seshu A. K. (US), Verma J. (IN), Moll O. P. Y (FR), Esplard Ph. (FR); патентовласник Salnt-Gobain Abrasives, Inc (US); Salnt-Gobain Abrasifs (FR). - № US2009/0149629 A1; заявл. 11.06.2009; опубл. 19.03.2013.
- [9] Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins / S. Yang, Y. Zhang, T.-Q. Yuan, R.-C. Sun. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – Vol. 132. – P. 42493–42500.
- [10] Qiao W. Preparation and characterization of a Phenol-formaldehyde resin Adhesive obtained From Bio-ethanol Production residue / W. Qiao, Sh. Li, F. Xu //

- Polymers & Polymer Composites. – 2016. – Vol. 24. – N 2. – P. 99–106.
- [11] Fast Curing Bio-Based Phenolic Resins via Lignin Demethylated under Mild Reaction Condition / J. Li, J. Zhang, Sh. Zhang [et al.] // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9, N 9. – P. 428–445.
- [12] Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin / S. Kalami, M. Arefmanesh, E. Master, M. Nejad // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – Vol. 134, N 30. – P. 45124–45132.
- [13] Heat-Resistant Coatings on the Basis of Phenol-Formaldehyde Compositions / V. Krasinskyi, E. Spišák, I. Gajdoš, T. Garbacz // *Materials Science Forum*. – 2015. – Vol. 818. – P. 105–108.
- [14] Прохоров П.В. Модифицированные эпоксидно-фенольные композиции / П. В. Прохоров, С. Ю. Тузова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2012. – Т. 26, N 4(133). – С. 73–77.
- [15] Пат. 2502757 РФ, МПК8 C08L 63/02, C08L 61/06, C08K 5/54. Эпоксидно-фенольная композиция / Тузова С. Ю. Антипов Е. М.; заявник та патентовласник Російський мікро-технологічний університет ім. Д. І. Менделєєва (Російська Федерація). - № 2011145282/05; заявл. 09.11.11; опубл. 27.12.13. – Бюл. № 36. – 11 с.
- [16] Fisher J. D. Alkyl phenol resins in adhesive and rubber applications / J. D. Fisher. // *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Lois Pilato (Ed.) – London New York: Springer, 2010. – P. 439–451.
- [17] Сорокин М. Ф. Химия и технология плёнообразующих веществ: Учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и дополн. / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия, 1989. – 480 с.
- [18] Société Française de Produits Métallurgiques (Sofrap). Soféisation. Procédé Anti-Corrosion. – 2017. Режим доступу <http://www.sofrap.biz/page-home-en.html>
- [19] Пат. 50150 А Україна, МПК6 C09D5/08, C09D 5/10, C09D 161/00. Композиція для захисного покриття R 101 / Северенчук М. В., Тренін М. Ф., Кожина Ю. В. (Україна); заявник та патентовласник СП ЗАТ «Софрахім» (Україна). - № 2001107201; заявл. 23.10.2001; опубл. 15.10.2002. – Бюл. № 10 (2002). – 3 с.
- [20] Zhang Y. Production and Applications of Formaldehyde-Free Phenolic Resins Using 5-Hydroxymethylfurfural Derived from Glucose In-Situ: Thesis format: Integrated article Ph.D / Yongsheng Zhang. – University of Western Ontario, 2014. – 244 p. Retrieved from Electronic Thesis and Dissertation Repository. – N 2617. Режим доступу: <https://ir.lib.uwo.ca/etd/2617>
- [21] Liu Q. W. The synthesise and property evaluation of high temperature resistant phenolic resin-type profile control agent / Q. W. Liu, H. W. Mu, J. G. Wang, Z. Z. Fan // *Open Journal of Composite Materials*. – 2014. – Vol. 4. – P. 173–176.
- [22] Акаева Т. К. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум / Т. К. Акаева, В. А. Козлов – ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.: Иваново, 2008. – 100 с.
- [23] Калинина Л. С. Анализ конденсационных полимеров [Текст] / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
- [24] Новиков Н. А. Анализ спектров ЯМР ¹³C и ¹H фенолформальдегидных резольных олигомеров / Н. А. Новиков, А. П. Мозолева, А. В. Уваров и др. // *Высокомолекулярные соединения*. (А). – 1986. – Т. 28, N 5. – С. 1064–1072.
- [25] Варфоломеев А. А. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции / А. А. Варфоломеев, А. Д. Синегибская, А. Ф. Гоготов и др. // *Химия растительного сырья*. – 2009, N 3. – С. 11–16.
- [26] Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. – 54 с.

References

- [1] Pilato, L. (2013). Phenolic resins: 100 Years and still going strong. *Reactive & Functional Polymers*, 73(2), 270–277. <http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.008>
- [2] Manikandan, G. N., Bogeshwaran, K. (2016). Effect of curing time on phenolic resins using latent acid catalyst. *Int. J. Chem. Nech. Res.1* (9), 30–37. [http://www.sphinxnsai.com/2016/ch_vol9_no1/1/\(30-37\)V9N1CT.pdf](http://www.sphinxnsai.com/2016/ch_vol9_no1/1/(30-37)V9N1CT.pdf)
- [3] Chen, L. X., Zhang, H. X., Zhao, H. X. (2013). Study on film formability of thermosetting phenolic resin film. *Advanced Materials Research*, 641–642, 513–520. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.641-642.513>
- [4] Liu, X., Wu, Y., Ruben, Sh., Luo, Y., Wang, X. (A), Chu, I. W., Wan, H. (2016) Developing a Renewable Hybrid Resin System. Part I: Characterization of Co-Polymers of Isocyanate with Different Molecular Weights of Phenolic Resins. *BioResources*, 11(2), 5299–5311. <http://doi.org/10.15376/biores.11.2.5299-5311>
- [5] Wang, F., Huang, Zh., Zhang, G., Li, Y. (2017). Preparation and thermal stability of heat-resistant phenolic resin system constructed by multiple heat-resistant compositions containing boron and silicon. *High Performance Polymers*, 29(4), 493–498. <http://doi.org/10.1177/0954008316644971>
- [6] Hu, Y., Geng, W., You, H., Loy, D. A. (2014). Modification of a Phenolic Resin with Epoxy- and Methacrylate-Functionalized Silica Sols to Improve the Ablation Resistance of Their Glass Fiber-Reinforced Composites. *Polymers*, 6(1), 105–113; <http://doi.org/10.3390/polym6010105>
- [7] Li, Y., Zhou, Zh. N., Xu, X.-Y., Xie, L. (2013). Synthesis of Two Novolac Type Epoxy Resin Curing Agents and their Application. *Adv. Mater. Res.*, 634–638, 3008–3016. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.3008>
- [8] Pullichola, A. H., Seshu, A. K., Verma, J., Moll, O. P. Y., Esplard Ph. (2013). US patent No 8399597 B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [9] Yang, S., Zhang, Y., Yuan, T.-Q. Sun, R.-C. (2015), Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42493–42500. <http://doi.org/10.1002/app.42493>
- [10] Qiao, W., Li, Sh., Xu, F. (2016). Preparation and characterization of a Phenol-formaldehyde resin Adhesive obtained From Bio-ethanol Production residue. *Polymers & Polymer Composites*, 24(2), 99–106. <http://www.polymerjournals.com/journals.asp?Page=111&JournalDownload=ON&JournalType=ppc&JournalIssue=ppc24-2&JournalID=102652&JIP=>
- [11] Li, J., Zhang, J., Zhang, Sh., Gao, Q., Li, J., Zhang, W. (2017). Fast Curing Bio-Based Phenolic Resins via Lignin Demethylated under Mild Reaction Condition. *Polymers*, 9(9), 428–445. <http://doi.org/10.3390/polym9090428>
- [12] Kalami, S., Arefmanesh, M., Master, E., Nejad, M. (2017). Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive

- formulations with lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 134(30), 45124–45132. <http://doi.org/10.1002/app.45124>
- [13] Krasinskyi, V., Spišák, E., Gajdoš, I., Garbacz, T. (2015). Heat-Resistant Coatings on the Basis of Phenol-Formaldehyde Compositions. *Materials Science Forum*, 818, 105–108. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.818.105>
- [14] Prokhorov, P. V., Tuzova, S. Yu. (2012). [Modified epoxy phenol compositions]. *Uspjekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 26(4), 73–77 (in Russian)
- [15] Tuzova, S. J., Antipov, E. M. (2013). Russian Patent № 2502757. Moscow, Russian Federation, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technolgy. (in Russian)
- [16] Fisher, J. D. (2010). *Alkyl phenol resins in adhesive and rubber applications*. In *Lois Pilato* (Ed.), *Phenolic Resins: A Century of Progress*, 439–451. London New York: Springer, <http://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5>
- [17] Sorokin, M. F., Kochnova, Z. A., & Shode L. G. (1989). [Chemistry and technology of film-forming substances: Textbook for high schools]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).
- [18] Société Française. Produits Métallurgiques (2017). *Soféisation. Procédé Anti-Corrosion*. <http://www.sofrap.biz/page-home-en.html>
- [19] Severenchuk, N. V., Trenin, M.F., Kozhina, J. V. (2002). Ukrainian patent No 50150. Pavlograd, Ukraine, Joint venture in the form of a closed society "Sofrahim" (in Ukrainian)
- [20] Zhang, Y. (2014). *Production and applications of formaldehyde - free phenolic resins using 5-hydroxymethylfurfural derived from glucose in-situ* (Thesis format: Integrated article Ph.D). Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2617. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/2617>
- [21] Liu, Q. W., Mu, H. W., Wang, J. G., Fan, Z. Z. (2014). The synthesize and property evaluation of high temperature resistant phenolic resin-type profile control agent. *Open Journal of Composite Materials*, (4), 173–176. <http://doi.org/10.4236/ojcm.2014.43019>
- [22] Akaeva, T.K., Kozlov V.A. (2008). [Chemistry and technology of film-forming substances: laboratory practice] Ivanovo, Russian Federation: Ivanovskiy gosudarstvennyy khimiko-tekhnologicheskiiy institut. (in Russian).
- [23] Kalinina, L. S., Motorina, M. A., Nikitina, N. I., Khachapuridze, N. A. (1984). [Analysis of condensation polymers]. Moscow, USSR: Chemistry (in Russian).
- [24] Novikov, N. A., Mozoleva, A. P., Uvarov, A. V., Alekseeva, S. G., Slonim, I. Ya. (1986). [Analysis of ¹³C and ¹H NMR spectra of phenol-formaldehyde resolvable oligomers] *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. – Macromolecular compounds: A*, 28 (5), 1064–1072 (in Russian).
- [25] Varfolomeev, A. A., Sinigibskaya A. D., Gogotov A. F., Kanitskaya L. V., Rokhin A. V. (2009) [Phenol-formaldehyde resins modified with lignin. Newest aspects of the reaction]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, (3), 11–16 (in Russian).
- [26] Tarasevich, B. N. (2012). [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials.]. – Moscow, Russian Federation, MGU im. M.V. Lomonosova (in Russian).