

УДК 678.632

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С.

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых»,
Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

В данной статье рассматриваются основные вещества и материалы, получаемые путем переработки композиций на основе фенолформальдегидных смол, к которым относятся широко распространенные пресс-порошки, волокниты, фаолит и слоистые пластики, а также менее распространенные пенофенопласты, сотофенопласты и др. Приведены рецептуры композиций на основе фенолформальдегидных смол, технологии их переработки и свойства, перечислены области применения и получаемые из них изделия. Из представленной в работе информации следует, что за счет разнообразия свойств фенолформальдегидных смол, видов и свойств наполнителей получаемые из них композиционные материалы применяются для получения самых разнообразных изделий и являются одними из самых крупнотоннажных в полимерной промышленности. Единственным ограничением применения этих композиционных материалов является токсичность фенолформальдегидных смол.

Ключевые слова: фенопласт, пресс-порошок, волокнит, текстолит, фаолит, гетинакс, древеснослоистые пластики

PRODUCTION TECHNOLOGY, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF COMPOSITES BASED ON PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S.

Vladimir state university of a name of A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir,
e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru

In this article presented the basic substances and materials, obtained by processing of compositions based on phenol-formaldehyde resins, which include widespread molding powders, fibre reinforced plastic, faolite and laminated plastic, as well as less common phenolic foam, honeycomb phenolic plastics etc. Presented composition formulation based on phenol-formaldehyde resins, technology of their processing and properties listed applications and derived products. From the presented information of article follows that due to the diversity of the properties of phenol-formaldehyde resins, types and properties of fillers derived from these composite materials are used for a variety of products and are among the most common and large-tonnage in the polymer industry. The only limitation of the application of these composite materials is the toxicity of phenol-formaldehyde resins.

Keywords: phenolic plastics, molding powder, fibre reinforced plastic, textolite, faolite, hardened paper, wood laminated plastic

Композиции на основе фенолформальдегидных смол были одними из первых высокомолекулярных соединений, которые стали использоваться в промышленности и до недавнего времени они были самыми распространенными во многих областях человеческой деятельности. Не смотря на развитие промышленности полимерных материалов, создание новых соединений и композиций, а также токсичность фенолформальдегидных смол, композиции на их основе широко используются и сегодня, хотя объемы их получения и стали ниже, уступая по темпам производства ряду других поликонденсационных и особенно полимеризационных пластмасс.

В первую очередь это касается производства и применения фенопластов, которые сохраняют свое преимущество перед другими материалами в изготовлении деталей технического назначения, работающих в условиях высоких температур и повышенной влажности, радиотехнической аппара-

туры, водо- и кислотостойких изделий, футеровочной плитки, изделий, обладающих высокими фрикционными свойствами (тормозные колодки), химической аппаратуры, в машиностроении для изготовления колес, шестерен, в электротехнике, автомобиле- и судостроении.

Фенопласты являются полимерными композиционными материалами (ПКМ), получаемыми в основном методом горячего прессования. Как и в случае с другими ПКМ в зависимости от типа наполнителя различают следующие группы фенопластов: пресс-порошки с порошкообразными (дисперсными) наполнителями, волокниты с наполнителями в виде отдельных волокон, а также слоистые пластики с наполнителями в виде ткани (текстолиты), бумаги или шпона [1].

Пресс-порошки

Рецептура пресс-порошков. Фенолформальдегидные пресс-порошки (рис. 1)

представляют собой композиции, в состав которых входят связующие, наполнители, отвердители, смазки, красители и другие специальные добавки [2, 4].

ных и резольных смол примерно одинаковы (мас. ч.) [2]: смола = 35 – 45; древесная мука или минеральные крошки = 40 – 60; уротро-



Рис. 1. Внешний вид пресс-порошков

В качестве связующих применяют новолачные или резольные смолы в твердом или жидком виде, а наполнителями являются древесная мука, каолин, стеклянные микросферы, литопон и др. Для повышения тепло- и электропроводности в качестве наполнителей используют графит, металлические порошки или стальные опилки. В качестве отвердителя для новолачных смол чаще всего используют уротропин, реже применяют оксид кальция или магния. Чтобы избежать прилипания изделий к пресс-формам применяют смазки: стеариновую или олеиновую кислоту, а также их соли – стеараты или олеаты, не вызывающие коррозии пресс-форм. Для придания пресс-порошкам различных цветов в состав композиций вводят красители, которые должны быть термостабильными, а также стойкими к действию аммиака и других химических веществ, действующих на краситель при прессовании. Обычно пресс-порошки для изделий технического назначения окрашивают в черный цвет при помощи нигрозина или в коричневый цвет при помощи мумии. Из неорганических пигментов нередко применяют ультрамарин, литопон, из органических – большей частью анилиновые красители (спирторастворимый красный С, желтый светопрозрачный и др.) [2]. Для повышения водостойкости, ударной вязкости и других свойств фенолформальдегидные смолы часто модифицируют термопластами (полиамидами, каучуками, поливинилхлоридом и др.) [4].

Примерные соотношения компонентов для пресс-порошков на основе новолач-

пин = 3 – 7; красители = 1 – 2; оксид кальция или магния = 1 – 3.

Производство пресс-порошков и изделий из них. Для изготовления пресс-порошков наибольшее распространение получил суховальцовый метод. На рис. 2 показана схема получения пресс-порошков из новолачной смолы. В соответствии с этим методом исходные компоненты перемешиваются в смесительном барабане. Затем полученная смесь дозируется в зазор между рабочим и холостым валками непрерывного действия. Валки нагреваются паром или охлаждаются водой таким образом, чтобы температура рабочего вала составляла 70 – 110 °С, а температура холостого равнялась 100 – 130 °С. Из-за разности температур смесь налипает на рабочий валок и перемешивается расположенными на нем плугообразными ножами. Перемешиванию способствует и разная скорость вращения валков. При этом под действием трения и давления происходит нагрев и пластикация смеси по мере ее движения от центра рабочего вала к его краям [2, 3]. У краев вала от провальцованного материала дисковыми ножами отрезается непрерывная лента, которая снимается плоскими ножами и перемещается на транспортер, где охлаждается воздухом. Дисковые и плоские ножи также закреплены на рабочем валке [2]. Охлажденный материал измельчается в дробилке и попадает в смеситель-стандартизатор, а затем на фасовочную машину. Для удобства последующей переработки пресс-порошки часто формируют в таблетки. При использовании резольной смолы увели-

чивается продолжительность вальцевания из-за более высокой вязкости композиции и благодаря меньшей скорости отверждения по сравнению с новолачной смолой в смеси с уротропином.

или шприцгусс-процессом [2], применяют для получения изделий, включающих сложную арматуру. Способ штранг-прессования (непрерывного выдавливания) применяется для изготовления различных профильных

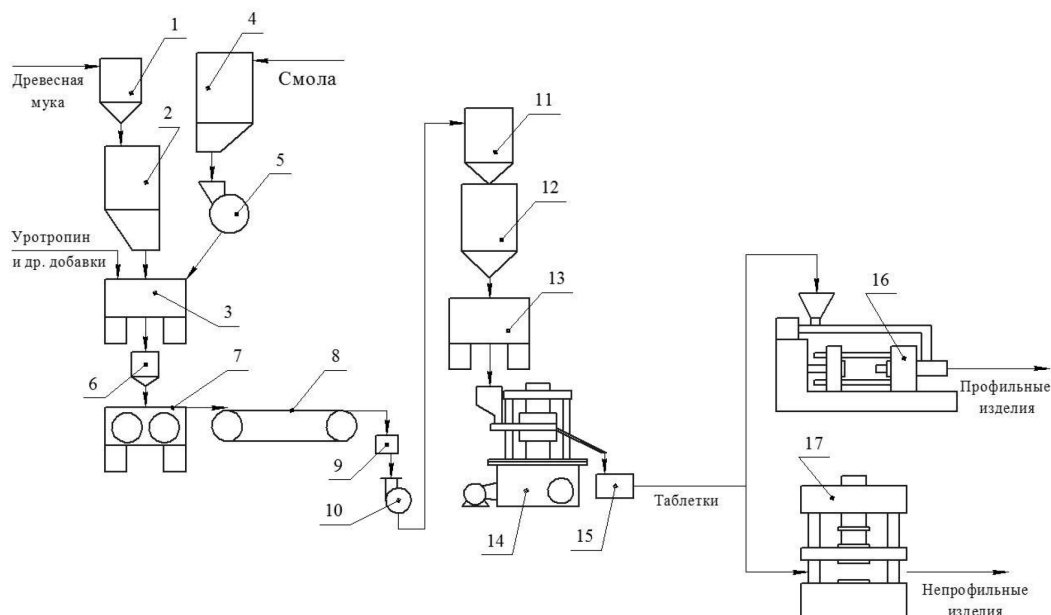


Рис. 2. Технологическая схема производства новолачных пресс-порошков непрерывным суховальцовым способом и получения изделий из них: 1, 11 – циклоны; 2, 4, 6, 12 – бункеры-дозаторы; 3 – смесительный барабан; 5 – мельница тонкого помола; 7 – вальцы непрерывного действия; 8 – транспортер; 9 – зубчатая дробилка; 10 – молотковая дробилка; 13 – смеситель-стандартизатор; 14 – роторная таблетировальная машина; 15 – фасовочная машина; 16 – пресс для штранг-прессования; 17 – гидравлический пресс для прямого или литьевого прессования

Переработка пресс-порошков в изделия производится различными способами. Самым распространённым является горячее прессование, называемое также прямым или компрессионным. Для получения изделий таблетки подогревают, помещают в соответствующие формы и впрессовывают те или иные изделия. Прессование производится примерно при температуре около 170°C и давлении в несколько сот атмосфер. Вследствие текучести смолы при этих условиях пресс-порошок хорошо заполняет форму. Затем в смоле происходит химическая реакция образования пространственной структуры, она теряет текучесть, и вся масса превращается в монолитное твердое изделие. Оно хорошо отделяется от формы, и цикл прессования начинается снова. Способ литьевого прессования, называемое также трансферным прессованием

изделий из пресс-порошков (трубки, стержни, уголки).

Область применения и свойства пресс-порошков. Свойства и назначение пресс-порошков определяются их составом и технологическими параметрами получения. В соответствии с действующим стандартом [4] различают следующие типы пресс-порошков:

– пресс-порошки общего назначения (тип О), получаемые на основе новолачных смол (НС), наполненных древесной мукой. Применяются для производства изделий бытового и технического назначения, не испытывающих сильных нагрузок, действия высоких температур или агрессивных сред: выключателей, штепселей, корпусов некоторых приборов и т.д.;

– теплостойкие (в более ранних источниках жаростойкие [2]) пресс-порошки (тип

Ж), получаемые на основе НС, наполненных такими термостойкими веществами как асбест или слюда. Применяются для производства изделий, используемых при высоких температурах;

– ударопрочные пресс-порошки (тип У), получаемые на основе НС, модифицированных каучуком и наполненных древесной мукой или минеральными порошками. Применяются для производства изделий с повышенной прочностью на ударный и статический изгиб, кручения, а также изделий антифрикционного назначения;

– электротехнические пресс-порошки (тип Э), получаемые на основе резольных или новолачных смол, наполненных древесной мукой или минеральными наполнителями. Как следует из названия применяются для изготовления электро- и радиодеталей. В случае повышенных требований к диэлектрическим свойствам применяются пресс-порошки на основе резольных и модифицированных новолачных смол с минеральными наполнителями.

В более ранних стандартах [2] также различали следующие типы:

– влагохимстойкие пресс-порошки (тип ВХ), получаемые на основе НС, модифицированных поливинилхлоридом и наполненных минеральными или органическими ве-

ществами. Применяются для изготовления крышек и пробок аккумуляторных баков, деталей стиральных машин и других изделий, контактирующих с влагой и кислотами;

– безаммиачные пресс-порошки (тип СП), получаемые на основе фенолоанилиноформальдегидных резольных смол, наполненных древесной мукой. Их получают без уротропина, выделяющего аммиак при прессовании, и применяют для изготовления радиодеталей, соприкасающихся с серебряными контактами.

В последнее время стали широко применяться пресс-порошки для переработки литьем под давлением, относящиеся к типу О и содержащие специальные отвердители, которые позволяют материалу находиться в вязкотекучем состоянии в инжекционном цилиндре литьевой машины при температурах при 90–130°C и быстро отверждаться в форме при температурах 160–170°C.

Также стоит отметить, что для материала полученного на основе фенолформальдегидной смолы, наполненной древесной мукой, применяют название карболит.

Свойства фенопластов на основе различных пресс-порошков по действующему стандарту приведены в табл. 1 [4], внешний вид изделий из различных пресс-порошков представлен на рис. 3.

Таблица 1

Физико-механические и диэлектрические свойства фенопластов на основе пресс-порошков

Свойство	Тип пресс-порошка			
	О	Ж	У	Э
Плотность, кг/м ³ , не более	1450	2000	1450–1500	1400–2000
Прочность на изгиб, МПа, не менее	60–70	50	55–79	50–67
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² , не менее:				
– образец с надрезом	1,3–1,5	1,0–5,0	2,5–12,0	1,5
– образец без надреза	6,0	3,5–5,0	5,0–12,0	3,0–5,0
Соппротивление изоляции, Ом, не менее	10 ⁸ –10 ¹⁰	10 ⁸	-	10 ¹²
Электрическая прочность, МВ/м	3,5	2,0	-	5,8–16,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц, не более	0,10	–	–	0,03–0,06



Рис. 3. Изделия из фенопластовых пресс-порошков

Волокниты

Среди фенопластов с длиноволокнистыми наполнителями, которые отличаются повышенной ударной вязкостью и улучшенными механическими свойствами, наиболее распространены композиции на основе эмульсионной резольной смолы.

В примерную рецептуру волокнита входят следующие компоненты (мас.%) [2]: эмульсионная смола (в пересчете на сухую) = 43 – 50; хлопковая целлюлоза (линт) =

42 – 49; минеральный наполнитель (каолин или тальк) = 5 – 7; олеиновая кислота = 2; известь = 1.

Схема процесса получения волокнита показана на рисунке 4. Перед добавлением в смеситель смолу подвергают стандартизации, разбавляя ее этиловым спиртом с добавлением олеиновой кислоты в качестве смазки в том же реакторе, в котором эту смолу получают. Это необходимо для обеспечения хорошей пропитываемости волокон [10].

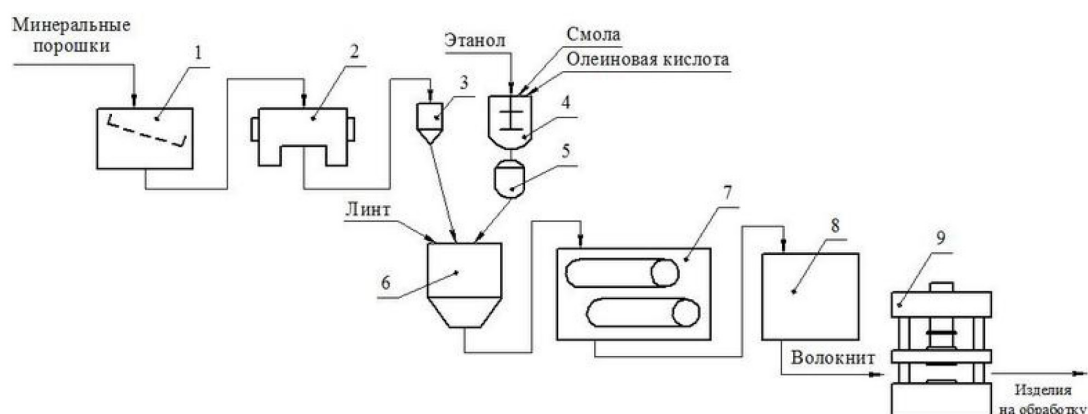


Рис. 4. Технологическая схема производства волокнита:

1 – сито; 2, 4, 6 – смесители; 3, 5 – мерники; 7 – ленточная сушилка; 8 – стандартизатор; 9 – гидравлический пресс

Затем стандартизованную смолу пере-
ливают в смеситель, в который вначале
добавляют хлопковую целлюлозу (линт),
а затем опудривают полученную смесь ми-
неральными порошками, в основном таль-
ком или каолином. В результате получается
волокнит, который высушивают в ленточ-
ной сушилке и подают в стандартизатор.
Изделия из волокнитов получают методом
прямого прессования.

Волокниты применяют для производ-
ства деталей, работающих при повышен-
ных механических нагрузках – панели,
рейки, маховички, втулки, ролики, кулачки,
шестерни, рукоятки [2], тормозные колодки
и др. (см. рис. 5).

щие при повышенных и значительных ме-
ханических нагрузках:

– изделия, работающие в тормозных
механизмах и предназначенные для замед-
ления движения, а также удержания и пол-
ной остановки механизма. К ним относят
тормозные колодки и накладки, тормозные
ленты и вкладыши. Они не дают износа тор-
мозному барабану, очень надежны в эксплу-
атации, обладают высокой механической
прочностью, а также сохраняют свои экс-
плуатационные свойства даже в холодном
климате при -60°C ;

– изделия, работающие во фрикцион-
ных механизмах – муфтах сцепления, ко-
торые предназначены для передачи движе-



Рис. 5. Изделия из волокнитов

Асбоволокнит. Асбоволокнит представ-
ляет собой разновидность волокнитов, в ко-
тором как следует из названия в качестве
наполнителя используют асбестовое волок-
но. Технология получения асбоволокнита
также, как и обычного волокнита, включа-
ет стандартизацию эмульсионной резоль-
ной смолы этиловым спиртом и добавление
смазки (олеиновой кислоты или ее солей).
Кроме того, в реакцию смесь для по-
вышения теплопроводности добавляют ла-
тунные стружки, а полученную в смесителе
массу для гомогенизации и уплотнения про-
пускают через вальцы. Полученный волок-
нит высушивают и стандартизуют.

Из асбоволокнита методом прессования
получают фрикционные изделия, работаю-

ния за счет трения от одной части машины
к другой. Это накладки сцепления, типы
пластин, секторы.

Стекловолокнит. Стекловолокнит это
еще одна разновидность волокнитов, полу-
чаемая на основе модифицированной фено-
лоформальдегидной смолы и стекловолокна.

Для получения стекловолокнита сте-
кланные волокна разрезают на отрезки дли-
ной 2 – 10 см с последующей распушкой.
После этого волокно смешивают со смолы
в соотношении по массе 100 : (35 – 40). По-
лученную смесь подвергают повторной
распушке на раздирочном станке и сушат
на ленточной сушилке [2]. Затем из материа-
ла получают дозирующий (ДСВ) или гра-
нулированный (ГСП) стекловолокнит.

Различают стекловолокниты с беспорядочным (марка АГ-4В) и ориентированным (марка АГ-4С) расположением стекловолокон. Ориентации стекловолокон достигают в результате пропитки и сушки стеклонитей с последующей намоткой образующейся ленты.

Из стекловолокнита прямым или литьевым прессованием изготавливают детали конструкционного и электротехнического назначения, которые могут работать в интервале температур от -196 до 200°C .

Свойства фенопластов с волокнистым наполнителем приведены в табл. 2 [2].

Т с повышенной теплопроводностью – поверхности охлаждения в холодильниках. Из фаолита марок А и В также изготавливают запорную арматуру (вентили, краны и др.).

Изделия из фаолита представлены на рис. 6.

Фаолит всех марок получается по схеме, показанной на рис. 7.

В начале резольную смолу смешивают с асбестом и другими наполнителями, а затем пропускают полученную фаолитовую массу через вальцы. После этого в случае получения листов из массы формуют бесконечную ленту при помощи каландрования,

Таблица 2

Физико-механические и диэлектрические свойства фенопластов с волокнистым наполнителем

Свойство	Волокнит	Асбоволокнит	Стекловолокнит	
			АГ-4С	АГ-4В
Плотность, кг/м^3	1400	1950	1700 – 1900	1700 – 1900
Разрушающее напряжение, МПа – при растяжении – при сжатии – при изгибе	45 120 – 145 80 – 90	80 – 100 80 85 – 90	550 – 670 200 450 – 600	57 130 150
Твердость по Бринеллю, МПа	260	300	400 – 450	400 – 450
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$	140	200	280 – 320	280 – 320
Водопоглощение, %	0,2 – 0,3	0,2 – 0,7	0,2	0,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,08	0,09	0,05	0,05
Удельное электрическое сопротивление – поверхностное, Ом – объемное, Ом·м	10^{10} 10^8	10^{10} 10^8	10^{12} $10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$	10^{12} $10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$

Фаолит

Фаолит является разновидностью фенопластов, получаемой на основе жидкой резольной смолы, наполненной кислотостойкими наполнителями [2]: асбестом (марка А) или смесью асбеста с тальком (марка В), графитом (марка Т) или песком (марка П).

Фаолит стоек к воздействию соляной кислоты всех концентраций при различных температурах, серной (концентрацией до 50%), фосфорной, уксусной и ряду других кислот, но не стоек к действию щелочей, сильных окислителей и горячих спиртов [2].

Из фаолита всех марок выпускают листы, трубы, емкости и колонные аппараты (скрубберы, абсорберы), а из фаолита марки

разрезают на листы и нагревают в камере отверждения. Возможно производство сырых (неотвержденных) листов из фаолита [2]. В случае производства труб массу, пропущенную через вальцы, загружают в экструдер, а полученную заготовку нарезают на отдельные трубы и нагревают в камере отверждения. Затем трубы подвергают забуртовке с механической обработкой, лакировкой и повторной термообработкой [2, 3]. Камера отверждения представляет собой аппарат туннельного типа с паровым калорифером. Изделия в вагонетках в течение 30 часов последовательно проходят зоны камеры, в которых температура ступенчато повышается от 60 до 130°C .



Рис. 6. Изделия из фаолита (а, б) и текстфаолита (в)

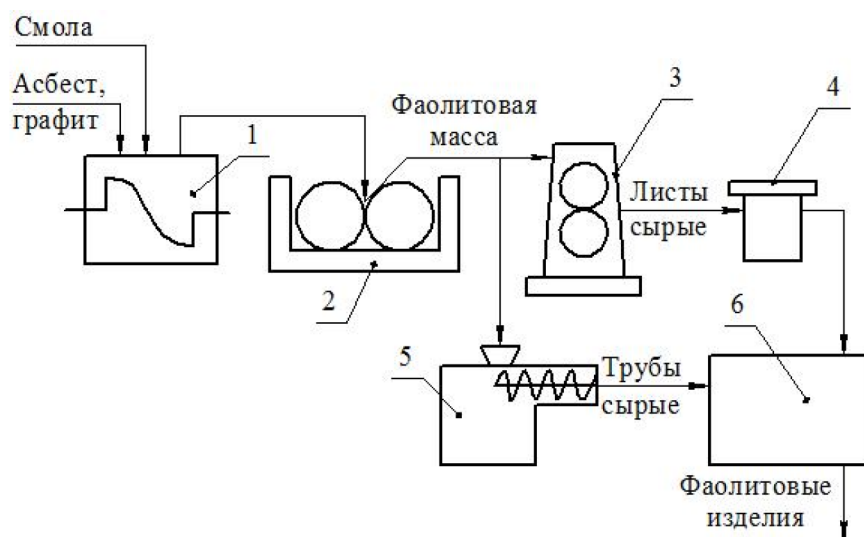


Рис. 7. Технологическая схема производства фаолита и изделий из него:
1 – смеситель; 2 – вальцы; 3 – каландр; 4 – стол; 5 – экструдер; 6 – камера отверждения

Смолы для получения фаолита должны обладать пониженной скоростью отверждения, чтобы избежать отверждения в процессе их переработки на вальцах и в экструдере. Для снижения скорости отверждения смолы синтезируют при уменьшенном содержании катализатора – аммиачной воды.

Свойства фаолита приведены в табл. 3 [2].

зованию волокон – повышение ударной вязкости и других механических свойств.

В зависимости от природы наполнителя различают три основные группы слоистых пластиков на основе фенолформальдегидных связующих (см. рис. 8).

– текстолиты с тканевыми слоистыми наполнителями. К этой группе относятся ас-

Таблица 3

Физико-механические свойства фаолита

Свойство	Значение
Плотность, кг/м ³	1500 – 1600
Разрушающее напряжение, МПа: – при растяжении – при сжатии – при изгибе	12 – 38,5 58 – 90 26 – 60
Ударная вязкость, кДж/м ²	2 – 6
Твердость по Бринеллю, МПа	200 – 300
Теплостойкость по Мартенсу, °C	100 – 120

Текстофаолит представляет собой фаолит с использованием плотной хлопчатобумажной ткани (бязи) или стеклоткани в качестве дополнительного наполнителя, что повышает стойкость материала к ударным нагрузкам [10]. Текстофаолит применяют для изготовления царг и труб диаметром более 1 м, которые получают по следующей технологии: вначале обкладывают сырым фаолитом деревянные формы, а затем обматывают заготовку бязью или стеклотканью, пропитанными резольным лаком с концентрацией 20 – 30%. После испарения растворителя на первый слой ткани накладывают второй слой фаолита, на которой снова наматывают ткань и т.д. При намотке отдельные витки ткани не соприкасаются, чтобы обеспечить контакт слоев фаолита между собой для их склеивания. Полученную заготовку высушивают на воздухе и нагревают в камере отверждения по обычному для фаолита режиму.

Слоистые пластики

Слоистые пластики представляют собой композиционные материалы, в которых в качестве наполнителя применяют параллельно расположенные листы или ленты из различных материалов. Основное назначение слоистых наполнителей аналогично исполь-

ботекстолит и стеклотекстолит, которые как следует из названий получают с использованием асбестовых тканей и стеклотканей;

– гетинаксы с бумажными наполнителями, к которым также относятся фольгированные гетинаксы и асболит;

– древеснослоистые пластики, получаемые с использованием древесного шпона.

Области применения слоистых пластиков показаны на рис. 9.

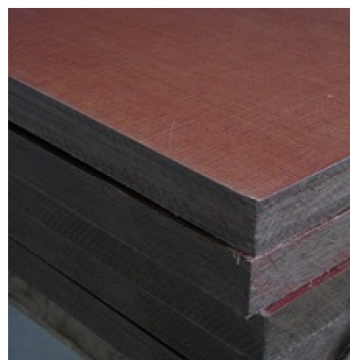
Текстолиты

Текстолиты отличаются сочетанием высокой механической прочности, водостойкости, химической стойкости, антифрикционных свойств и легкости. Свойства текстолита зависят от материала ткани, способа плетения и соотношения наполнителя и связующего (обычно 30–45% смолы). Чем выше удельная прочность ткани и меньше ее толщина, тем выше механическая прочность текстолита, получаемого с ее использованием.

При получении текстолитов стоит учитывать, что ткани имеют неодинаковую прочность в разных направлениях, поэтому чтобы избежать анизотропии свойств слоистого пропитанного материала располагают так, чтобы нити их основы были взаимно перпендикулярны [2, 3].



а)



б)



в)



г)



д)



е)

Рис. 8. Слоистые пластики:
а – текстолит; б – асботекстолит; в – стеклотекстолит; г – гетинакс; д – фольгированный гетинакс; е – древеснослоистый пластик



Рис. 9. Изделия из слоистых пластиков:

а – электротехнические изделия (текстолит, стеклотекстолит, ДСП, асболит); б – корпусная мебель и строительство (ДСП); в – фрикционные изделия (текстолит, стеклотекстолит, асботекстолит); г – антифрикционные изделия (текстолит)

В качестве связующего обычно используют эмульсионные резольные смолы и резольные спиртовые лаки с концентрацией 55–60%. Для наполнения текстолитов используют хлопчатобумажные ткани такие как бязь, миткаль или шифон, а также такие синтетические ткани – капрон, нейлон (более правильное название – нейлон [2]) и др. Текстолит с использованием капроновых и нейлоновых тканей отличается более высокими механическими свойствами, очень низким водопоглощением и малыми диэ-

лектрическими потерями [10]. Кроме того, на его свойства мало влияет относительная влажность воздуха.

При этом в качестве наполнителей используют необработанные ткани, так как обработка ткани снижает свойства текстолита: отбелка снижает прочность, а шлифовка (проклеивание) затрудняет пропитку ткани смолой [2].

Схема технологического процесса производства текстолита представлен на рис. 10.

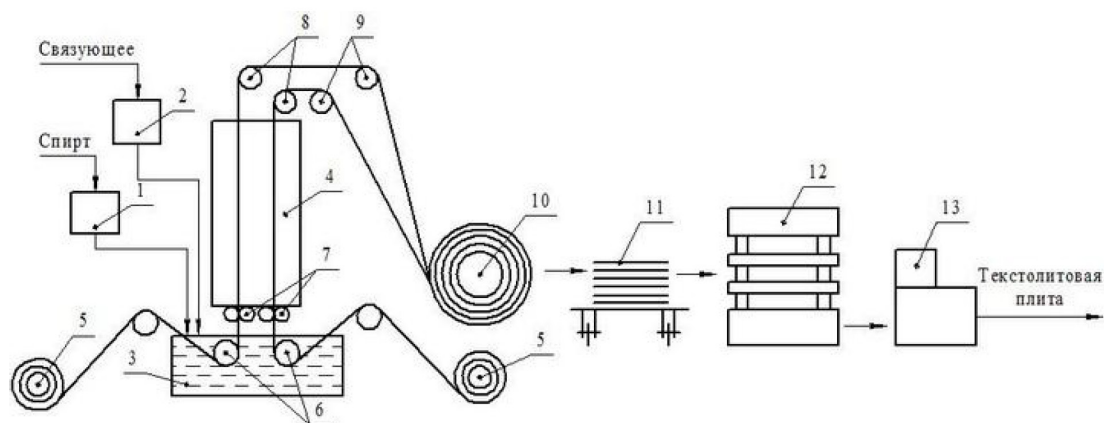


Рис. 10. Технологическая схема производства текстолитовых плит:

1 – напорный бак для спирта; 2 – напорный бак для связующего; 3 – пропиточная ванна; 4 – сушильная шахта; 5 – рулоны исходной ткани; 6, 9 – направляющие валики; 7 – отжимные валики; 8 – натяжные валики; 10 – рулон пропитанной ткани; 11 – стол для набора пакетов; 12 – этажный пресс; 13 – станок для обрезки плит

Исходная ткань с рулонов при помощи направляющих валиков подается в пропиточную ванну в нижней части пропиточно-сушильной машины, наполненную эмульсионной или жидкой смолой, а затем проходит через отжимные валики, которые выравнивают пропитку и удаляют излишки смолы. Ванна обогревается для регулирования вязкости связующего, которое циркулирует между ванной и напорной емкостью. Пропитанная ткань проходит через сушильную шахту пропиточно-сушильной машины, в которой из нее удаляются летучие вещества (до содержания 2–4%) и происходит углубление поликонденсации смолы с образованием около 15% нерастворимой гель-фракции. Это позволяет избежать вытекания смолы и уменьшает время прессования [2, 10].

Пропитанная и высушенная ткань проходит через натяжные валики и сматывается в рулон вокруг приемного валика, с которого она затем сматывается и нарезается на листы, укладываемые в так называемые пакеты. Пакеты прессуются при давлении 10 – 11 МПа и температуре 160°C на специальных этажных прессах при подаче обогревающего пара. В начале прессования смола за счет нагрева размягчается и склеивает между собой листы ткани в пакете, а в конце прессования переходит в отвержденное состояние – резит. Выдержка при прессовании составляет 4 минуты на 1 мм толщины пакета.

После запрессовки текстолита подачу пара прекращают и внутрь плит пресса

подают охлаждающую воду, чтобы избежать коробления плит и появления вздутий при охлаждении на воздухе [12]. Завершающей стадией производства текстолитовых плит является обрезка кромок на специальном станке.

Впоследствии из текстолитовых плит при помощи механической обработки получают машиностроительные и электротехнические детали. Текстолитовые вкладыши подшипников получают цельнопрессованными или изготавливают из плит. Благодаря высоким антифрикционным свойствам текстолитовые вкладыши могут работать без масляной смазки, но при водяном орошении трущихся частей, так как текстолит отличается низкой теплопроводностью. Антифрикционные свойства и теплопроводность графита могут быть повышены добавлением графита к смоле при получении текстолита [2].

Асботекстолит и асболит. Асботекстолит является фенопластом, в котором наполнителем является асбестовая ткань. Получают асботекстолит по технологии, аналогичной обычным текстолитам на основе тканей, но ткань подается с меньшей скоростью, содержание смолы в ней достигает 40 – 50%, а прессование проводят при температурах 150–160°C. При этом в начале прессования давление составляет 1,5 МПа, а после нагрева материала до 150°C давление повышают до 10 МПа. Время выдержки при прессовании зависит от толщины пакета и составляет от 3 минут для пакетов толщиной 2 мм до 135 минут при толщине пакетов 12 мм.

После прессования асботекстолитовые плиты охлаждают до 40–50°C без снятия нагрузки, а затем выгружают [2].

Асботекстолит отличается высокими фрикционными свойствами и теплостойкостью, однако уступает по механическим свойствам текстолиту. Высокая стоимость и дефицитность длиноволокнистого асбеста ограничивают область применения асботекстолита, из которого производят тормозные колодки, ленты и диски сцепления.

Асболит является фенопластом, в котором наполнителем являются асбестовая бумага или асбокартон. Асбокартон дешевле асбестовой бумаги, однако обладает меньшей механической плотностью и меньшей длиной волокон, что затрудняет пропитку.

Асболит применяют для изготовления деталей низковольтных установок, распределительных щитков, прокладочных и упорных колодок для турбогенераторов и трансформаторов [12].

Стеклотекстолит получают при наполнении фенолформальдегидного связующего стеклотканью. Наряду с резольными смолами применяют фенолформальдегидные смолы, модифицированные термопластами, например, поливинилбутиралем, эпоксинофенольные и фурфуролаформальдегидные смолы [2]. Стеклотекстолит отличается очень высокими электроизоляционными и механическими свойствами. Для дополнительного повышения прочности стеклоткань в процессе изготовления пропитывают смолой и обрабатывают аппретами (в основном кремнийорганическими соединениями).

Получают листовой и плиточный стеклотекстолит при содержании связующего в количестве 30 – 40 % по технологии, аналогичной процессу получения обычного текстолита. Так как стеклоткань снижает

теплопроводность материала при прессовании стеклотекстолита применяют дополнительную термообработку готовых изделий при 180 – 200°C.

Изделия из стеклотекстолита получают механической обработкой на фрезерных или токарных станках, а цельнопрессованные детали – в пресс-формах, в которые закладывается пропитанная ткань. Промышленность выпускает стеклотекстолит в основном конструкционного и электротехнического назначения.

Гетинакс

Гетинакс является слоистым пластиком на основе фенолформальдегидной смолы с бумажным наполнителем. По свойствам он схож с текстолитом, но превосходит его по диэлектрическим свойствам особенно во влажной атмосфере, хотя и уступает по прочности на скалывание и ударной вязкости.

Технология получения гетинакса также во многом похожа на технологию изготовления текстолита (см. рисунок 11). Для пропитки бумаги вододисперсионными смолами применяют горизонтальные пропиточные машины, так как на вертикальных машинах возможен обрыв мокрой бумаги под собственной тяжестью. Скорость движения бумаги по горизонтальной шахте составляет около 10 м/мин, а температура сушки составляет 120 °C. Высушенную бумагу наматывают в рулон, который на бумагорезательной машине нарезают на листы, которые затем складывают в пакеты. Перед прессованием пакеты подсушивают, так как пропитанная бумага обладает гигроскопичностью, а затем формуют на этажных прессах в листы или плиты. На трубомоточных машинах из пропитанной бумаги получают трубы [2].

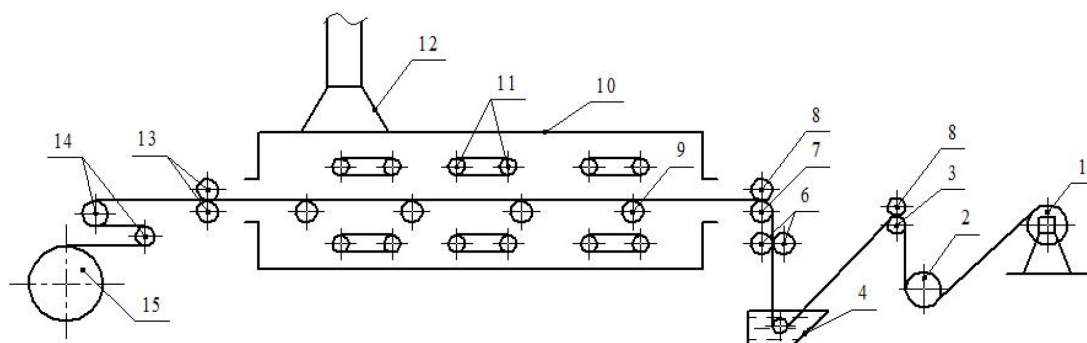


Рис. 11. Схема горизонтальной пропиточно-сушильной машины:

1 – рулон наполнителя; 2 – сушильный барабан; 3, 7 – направляющие ролики; 4 – пропиточная ванна; 5 – направляющий валик; 6 – отжимные валики; 8 – прижимные валики; 9 – поддерживающие ролики; 10 – сушильная камера; 11 – обогревающие трубы; 12 – вытяжной зонт; 13 – ведущие валики; 14 – натяжные валики; 15 – рулон наполнителя, пропитанного связующим

Гетинакс применяется для изготовления электроизоляторов, пластинчатых и трубчатых панелей, изолирующих шайб, труб и цилиндров.

Фольгированные слоистые пластики

К фольгированным слоистым пластикам относятся текстолит, стеклотекстолит и гетинакс, покрытые с одной или двух лицевых сторон электролитической медной оксидированной фольгой. Для приклеивания фольги используют клеевые композиции с хорошей термостойкостью и высокой адгезией к слоистым пластикам. Наиболее широко применяется фенольнополивинилбутиральный клей БФ-4, в ряде случаев наполненный мелкодисперсным кварцем [10].

Технология получения фольгированных слоистых пластиков в общем аналогична процессам производства текстолитов и гетинакса [12]. Применяются фольгированные слоистые пластики для изготовления печатных плат радиоприемных устройств, электронно-вычислительных машин и т. д. [2].

Лакированная бумага

Лакированная бумага представляет собой бумагу, которая с одной стороны пропитана фенолформальдегидной смолой. Односторонняя пропитка (лакировка) бумаги осуществляется на лакировальных машинах, которые во многом похожи на горизонтальные пропиточно-сушильные машины (см. рис. 12).

Лакировка происходит при контакте бумаги с верхним лакирующим валиком, который смазывается смолой от нижнего, погруженного в пропиточную ванну. Толщина наносимого слоя связующего зависит от глубины погружения в ванну нижнего валика. При этом скорость движения бумаги меньше скорости вращения лакирующего валика, что обеспечивает равномерную и полную лакировку. При сушке поддерживающие валики располагаются только с непропитанной стороны бумаги, чтобы не происходило прилипания лака.

Лакированную бумагу выпускают в виде рулонов и применяют для изготовления электроизоляционных материалов методом прессования, а также катушек емкостных колец и других деталей электрических аппаратов с масляным заполнением.

Древеснослоистые и древесно-наполненные пластики

Древеснослоистые пластики (ДСП или фанера) относятся к фенопластам на основе резольных смол, в которых наполнителем является древесный шпон – тонкие пластины из древесины толщиной 0,5 – 1,2 мм.

Получают ДСП по технологии сходной с получением текстолитов. На начальном этапе производства древесный шпон в основном пропитывают в ваннах или автоклавах, а иногда проводят промазку на клеевых вальцах. Затем пропитанный шпон высу-

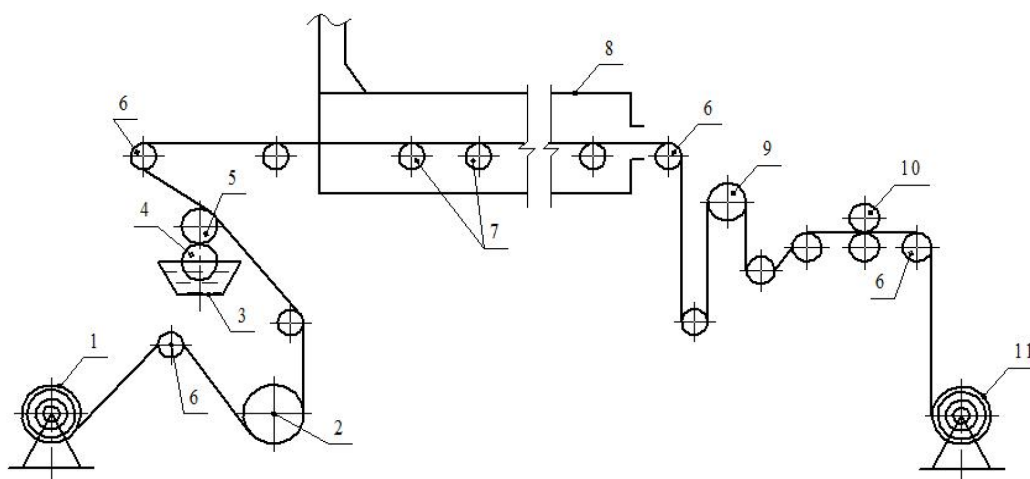


Рис. 12. Схема машины для лакировки бумаги:

1 – рулон непропитанной бумаги; 2 – сушильный барабан; 3 – ванна с лаком; 4 – погружной валик; 5 – лакирующий валик; 6 – направляющие валики; 7 – поддерживающие валики; 8 – сушильная камера; 9 – ведущий вал; 10 – дисковые ножи; 11 – рулон лакированной бумаги

шивают в туннельных сушилках, собирают в пакеты и прессуют на этажных прессах.

В зависимости от порядка сборки пакетов, который определяет механические свойства материала, различают следующие марки ДСП:

- марка ДСП-А характеризуется таким расположением слоев шпона, чтобы волокна в них были параллельны друг другу. Такое расположение позволяет максимально повысить прочность в одном направлении, что требуется для валков, вкладышей подшипников, подъемных устройств;

- марка ДСП-Б, при сборке пакетов для которой через каждые 10–20 листов с параллельным расположением волокон укладывают один лист, в котором волокна расположены перпендикулярно волокнам соседних листов;

- марка ДСП-В характеризуется тем, что волокна в соседних слоях шпона расположены перпендикулярно друг другу. Это позволяет исключить анизотропию механических свойств;

- марка ДСП-Г характеризуется таким расположением слоев шпона, при котором волокна в соседних слоях расположены под углом 45° друг к другу. Это позволяет добиться максимально одинаковой прочности во всех направлениях.

Благодаря высокому механическим свойствам ДСП широко применяется в машино-, авиа- и судостроении, в электротехнической и химической промышленности, успешно заменяя цветные металлы, дорогую высококачественную древесину и текстолит. Из ДСП изготавливают детали, работающие при значительных механических усилиях, например, мешалок в химических аппаратах. Также ДСП эффективно используется для производства бесшумных шестерен, валков и челноков ткацких станков, подшипников в прокатных станах, а также в узлах трения гидротехнических сооружений, различных механизмов и установок. Плиты и листы ДСП благодаря прочности, стойкости к гниению и гигиеничности широко применяются для сборных домов, при отделочных работах и в производстве корпусной мебели [1, 2, 10]. Кроме того, ДСП с использованием модифицированных резольных смол успешно применяется для изготовления крупногабаритных изделий формованием при низком давлении [2].

Широкое распространение в строительстве и при изготовлении корпусной мебели получили так называемые древесно-наполненные пластики, среди которых наиболее часто используются древесностружечные (ДСтП) и древесноволокнистые (ДВП) пли-

ты (см. рисунок 13, а и б). ДСтП представляет собой материал, в котором наполнителем являются отходы древесины в виде стружек, мелкой щепы и опилок, которые подсушивают до влажности 7–8% и смешивают с водной эмульсией смолы, взятой в количестве 7–12% от массы сухой древесины. Для повышения водостойкости ДСтП в ее состав вводят гидрофобные вещества, такие как парафиновые эмульсии. Пропитанные древесные отходы загружаются в лотки, уплотняются при помощи пресса без нагревания, а затем формуются в плиты на этажных прессах при давлении 1,5–3,5 МПа и температуре до 190°C .

По аналогии со стекловолконитом возможен выпуск плит, в которых стружка ориентирована в каждом слое в разных направлениях – ориентированно-стружечные плиты (ОСП). Также по аналогии с другими волокнистыми производят ламинированные древесно-стружечные плиты (ЛДСП, рис. 13, в)

Для изготовления ДВП древесные отходы вначале пропаривают и дробят в водной среде. Полученную древесную массу смешивают со связующим, уплотняют и прессуют на этажных прессах. В зависимости от плотности ДВП разделяют на сверхтвердые (до 1100 кг/м^3), твердые (около 850 кг/м^3), полутвердые ($600 - 800\text{ кг/м}^3$) и мягкие ($100 - 400\text{ кг/м}^3$). Кроме того, широко распространена такая разновидность ДВП как МДФ (мелкодисперсная фракция дерева) плиты и панели плотностью $600 - 850\text{ кг/м}^3$.

Значительно менее распространенным видом древесных плит являются древесно-корьевые плиты (ДКП), в которых в качестве наполнителя используют отходы коры.

Свойства различных видов слоистых пластиков приведены в табл. 4 [2].

Пенофенопласты и сотофенопласты

Пенофенопласты (рис. 14, а) представляют собой газонаполненные полимеры на основе фенольных смол. Эти материалы получают двумя способами – беспрессовым и заливочным. По беспрессовому способу сухую НС смешивают в шаровой мельнице с газообразователем и отвердителем. В качестве газообразователя чаще всего применяют динитрилазобисизомасляную кислоту, а в качестве отвердителя – уротропин. Часто для снижения хрупкости в полученную порошкообразную смесь на вальцах вводят бутадиен-нитрильный каучук.

Примерная рецептура трех марок пенофенопластов приведена в табл. 5 [2].



Рис. 13. Разновидности древеснослоистых пластиков:
а – древесностружечная плита (ДСпП); б – древесноволокнистая плита (ДВП);
в – ламинированный древеснослоистый пластик (ЛДСП)

Таблица 4
Физико-механические и диэлектрические свойства слоистых пластиков

Свойство	Гетинакс	Текстолит	Асботекстолит	Стеклотекстолит	ДСП
Плотность, кг/м ³	1280 – 1450	1200 – 1450	1300 – 1700	1600 – 1900	1230 – 1300
Разрушающее напряжение, МПа:					
– при растяжении	60 – 98	50 – 100	–	50 – 320	100 – 180 84 – 280
– при сжатии	140 – 250	120 – 150	–	90 – 170	100 – 260
– при изгибе	60 – 100	90 – 150	80 – 110	95 – 350	
Ударная вязкость, кДж/м ²	4 – 20	10 – 50	25 – 35	20 – 200	17 – 80
Твердость по Бринеллю, МПа	220 – 350	250 – 280	260 – 390	300 – 450	200
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150 – 160	110 – 140	250	180 – 225	120 – 150
Водопоглощение, %	0,5 – 0,7	0,8 – 2,0	0,5 – 2,0	0,8 – 3,0	1,0 – 3,0
Электрическая прочность, МВ/м	15 – 25	5 – 10	–	10 – 25	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,04 – 0,15	0,02 – 0,07	–	0,03 – 0,05	0,1
Удельное электрическое сопротивление					
– поверхностное, Ом	10 ¹⁰ –10 ¹¹	10 ¹⁰ – 10 ¹¹	–	10 ¹¹ – 10 ¹³	10 ¹¹
– объемное, Ом·м	10 ⁸ – 10 ¹⁰	10 ⁷ – 10 ⁹	–	5·10 ⁸ – 10 ¹¹	10 ⁹

Таблица 5

Рецептура пенофенопластов (масс. ч.)

Материал	ФФ	ФК-20	ФК-40
Новолачная смола	100	100	100
Уротропин	10	10	10
Каучук	–	20	40
Сера	–	0,6	1,2
Динитрилазобисизомасляная кислота	1 – 2	2 – 5	3 – 7

Полученную массу измельчают, загружают в форму и нагревают. При нагреве до 80–90°C НС размягчается, а при 90–110°C происходит разложение газообразователя и вспенивание массы с образованием пенофенопласта. Свойства получаемых пенофенопластов приведены в табл. 6 [2].

Сотофенопласты (см. рис. 14, б) являются полимерными материалами структура которых представляет собой упорядоченно чередующиеся ячейки различной формы: шестигранной, квадратной, прямоугольной или др. Сотофенопласты применяют в качестве заполнителя в многослойных (обыч-

Таблица 6

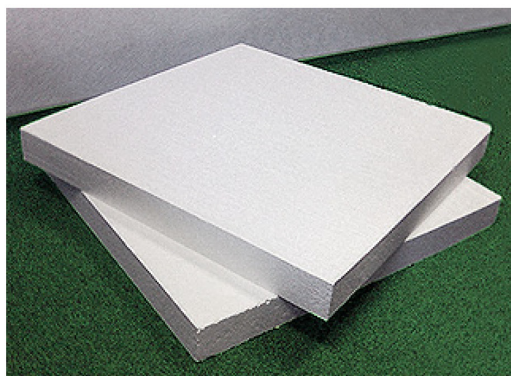
Свойства пенофенопласта

Свойство	ФФ	ФК-20, ФК-40
Кажущаяся плотность, кг/м ³	190 – 230	180 – 230
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	2 – 4	0,4 – 2
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,2	0,8 – 2,2

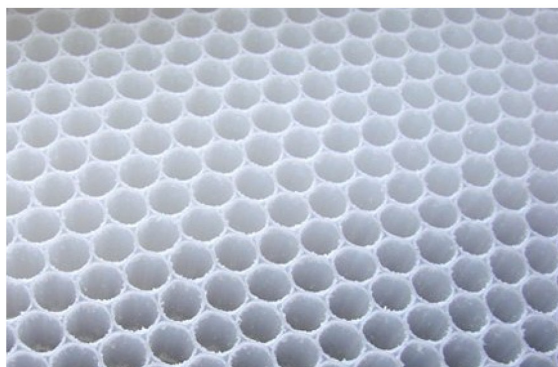
По заливочному методу жидкую РС смешивают со вспенивающим и отверждающим агентами наливают на движущуюся бесконечную ленту, на которой происходит вспенивание и отверждение пенофенопласта на холоду или при нагреве. В качестве вспенивающего агента применяют легкокипящие жидкости, а в качестве отверждающего агента – смесь соляной и фосфорной кислот с мочевиной [1, 2].

но трехслойных) панелях с наружными несущими обшивками из листов металла, слоистого пластика, фанеры и т.д. [2, 9].

Сотофенопласты получают с использованием бумаги, хлопчатобумажной или стеклянной ткани в качестве наполнителя. Ткань пропитывают раствором РС, высушивают, а затем гофрируют в пресс-формах открытого типа при небольшом давлении и таком температурно-временном режиме,



а)



б)

Рис. 14. Внешний вид пенофенопластов (а) и сотофенопластов (б)

чтобы степень отверждения связующего составила 80 – 85 % [10]. Полученные гофрированные заготовки укладывают одну на другую в специальном приспособлении так, чтобы образовались сотовые ячейки. Затем заготовки сваривают между собой в поле токов высокой частоты за счет диэлектрического нагрева. Полученный блок нагревают для окончательного отверждения связующего, а после охлаждения разрезают на листы требуемой толщины, к которым приклеивают несущую обшивку [2].

Пенофенопласты и сотофенопласты применяют в качестве конструкционных, отделочных, тепло- и звукоизоляционных материалов в строительстве, авиа- и судостроении, при постройке космических кораблей и для других назначений.

Прочие области использования

Абразивные материалы. Фенолформальдегидные смолы (ФФС) и композиции на их основе широко применяются для производства абразивных материалов со связующим, к которым относятся шлифовальные диски (см. рис. 15, а), обдирочные шлифовальные круги, и круги для отделочного шлифования, и абразивных тканей, например, наждачной бумаги. В производстве абразивных материалов в качестве связующего используется смесь НС и РС в различных соотношениях – от 2:1 до 3:1. При производстве абразивные материалы в виде зерен или порошка закрепляют на круге или формуют из них круги и бруски при помощи связующего. Изготавливают также притирочные и полировальные абразивы в виде пасты со связующим. Для производства абразивной ткани, например, наждачной бумаги используются РС [14]. Также для получения абразивных материалов широко используется пульвербакелит – измельченная смесь НС с уротропином.

К основным преимуществам использования фенольных связующих в производстве синтетических абразивных материалов относятся получение более активного покрытия, хороший сьем припуска обработки, препятствие перегреву абразива, высокий срок службы абразива [14].

Лакокрасочные покрытия. Бакелитовые или резольные лаки в сочетании с этиловым спиртом и некоторыми углеводородами образуют покрытия, отличающиеся высокой твердостью, хорошими электроизоляционными свойствами, водостойкостью, стойкостью к маслам, кислотам, солям и органическим растворителям. Однако образуемые покрытия обладают плохой адгезией к металлам, хрупкостью, низкой стойкостью к щелочам и окислителям, отличаются темным цветом. Хрупкость таких покрытий может быть снижена при пластификации лаков фталатами [14]. Лаки, получаемые на основе НС и спиртовых растворителей, применяют вместо шеллачных при отделке изделий из дерева, но такие лаки мало распространены из-за того, что покрытия на их основе темнеют на свету.

ФФС, пластифицированные растительными маслами широко применяются в качестве основы консервных лаков и используются для нанесения покрытий, эксплуатируемых в тропическом климате. Растворителями в этих композициях являются сольвент-нафта, уайт-спирит, скипидар. Водоразбавляемые лакокрасочные материалы на основе ФФС (рис. 15, б) применяют для нанесения антикоррозионных покрытий [14].

Конструкционные клеи (см. рис. 15, в) изготавливаются на основе продуктов взаимодействия ФФС с каучуками, которые отличаются эластичностью, теплостойкостью и хорошими адгезионными свойствами. Эти клеи состоят из двух компонентов, смеси-



Рис. 15. Области применения фенолформальдегидных смол:
а – абразивные материалы; б – лакокрасочные материалы; в – конструкционные клеи

ваемых перед употреблением. Различают высокотемпературные клеи, и клеи, работающие при обычной температуре. Получаемые с их помощью клеевые соединения обладают высокой прочностью при неравномерном отрыве.

Применяются эти клеи при фольгировании материалов, для склеивания между собой металлов, стеклопластиков, металлов и стеклопластиков, а также других материалов, применяемых в строительстве и машиностроении.

Огнеупорные материалы. В производстве кирпичей из формованных огнеупоров, к которым относятся периклазоуглеродистые, корундовые, доломитовые, силикатные и др., в основном используются растворы и расплавы НС, а также пулфербакелит, который является смесью измельченной НС с уротропином. В производстве неформованных огнеупоров НС используются не так широко. РС и композиции на их основе также используются в производстве огнеупоров. При этом НС используются в основном при среднетемпературном процессе, а в случае холодного смешения растворы НС и РС [14].

Другие области применения. ФФС и композиции на их основе применяют при изготовлении оболочковых форм, стержней и скорлуп для литейной промышленности. Пластгипс на основе водоземлюсионной ФФС применяют в гончарной промышленности при изготовлении форм для черепицы, что позволяет повысить прочность при растяжении, износостойкость и в целом повышает срок службы форм.

ФФС и композиции на их основе широко применяют в строительстве. Тонкий слой пластомера превосходит цементный раствор по надежности соединения материалов, эластичности и отношению прочности при растяжении к прочности при сжатии. Пластобетоны на основе ФФС обладают малой плотностью и высокой прочностью при растяжении, с успехом применяются для изготовления плит монтажных перекрытий.

Заключение

Как следует из представленной информации, ФФС и композиции на их основе по-прежнему остаются одними из самых широко применяемых в самых различных областях человеческой деятельности. Причем в большинстве случаев они выступают в качестве связующих для получения ПКМ.

С одной стороны, эффективность использования ФФС и композиции на их основе заключается в том, что они обладают

преимуществами, характерными для большинства пластмасс и связанными с уменьшением затрат на сырьевые и энергетические ресурсы при производстве материалов и изделий. Так, на производство и переработку пластмасс требуется нефти, как энергетического сырья, в 5 раз меньше, чем для того же количества алюминия, и в 3 раза меньше, чем для жести [7].

С другой стороны, широкому распространению способствуют такие преимущества как легкость в сочетании с высокими механическими характеристиками (за исключением хрупкости) и долговечностью, которые характерны для материалов и изделий, получаемых с использованием ФФС и композиций на их основе.

Список литературы

1. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты / А. Бахман, К. Мюллер; пер. с нем. Л.Р. Вин, В.Г. Гевита. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
2. Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: учеб. пособие для техникумов / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.
3. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев – М.: Химия, 2004 – 600 с.
4. ГОСТ 28804–90. Массы формовочные фенольные. Общие технические условия [Текст]. – Введ. 1992–01–01. – М.: Стандартинформ, 2007 – 12 с.
5. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых – М.: ООО “Пэйнт-Медиа”, 2006. – 200 с.
6. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
7. Кутянин Г.И. Пластические массы и товары бытовой химии / Г.И. Кутянин. – М.: Химия, 1982. – 186 с.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
9. Никифоров В.М. Технология металлов и других конструкционных материалов / В.М. Никифоров. – 9-е изд., стер. – СПб.: Политехника, 2009 – 382 с.
10. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. – 560 с.
11. Технология важнейших отраслей промышленности: Учебник / под ред. Гинберга А.М., Хохлова Б.А. – М.: Высшая школа, 1985. – 496 с.
12. Технология пластических масс / под ред. В.В. Коршака – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
13. Энциклопедия полимеров. Том 3 / под ред. В.А. Кабанова – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.
14. Новолачные смолы и пулвербакелит: свойства и области использования [Электронный ресурс] // Аналитический портал химической промышленности «Новые химические технологии». – URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1722 (дата обращения 26.06.2017).