

УДК 678.8

О.Б. Застрогина<sup>1</sup>, С.Д. Синяков<sup>1</sup>, Е.А. Серкова<sup>1</sup>

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РЕЗОЛЬНОГО И НОВОЛАЧНОГО ТИПОВ (обзор). Часть 1

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-58-66

*В настоящее время значительный интерес представляют композиции на основе смеси фенолформальдегидных смол резольного и новолачного типов. В первой части обзора приведены примеры использования резольно-новолачных фенолформальдегидных связующих в составе клеевых композиций, препрегов, стеклопластиков и огнеупорных масс. Показаны преимущества применения резольно-новолачных композиций по сравнению с резольными и новолачными фенолформальдегидными олигомерами благодаря повышению физико-механических характеристик, огнестойкости и свойств по пожаробезопасности.*

**Ключевые слова:** фенолформальдегидные связующие, полимерные композиционные материалы, резольно-новолачные фенолформальдегидные олигомеры, клеевые композиции, пожаробезопасные материалы.

O.B. Zastrogina<sup>1</sup>, S.D. Sinyakov<sup>1</sup>, E.A. Serkova<sup>1</sup>

## MATERIALS BASED PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS OF RESOL AND NOVOLAC TИPES (review). Part 1

*Currently, compositions based on a mixture of phenol-formaldehyde resins of the resole and novolac types are of considerable interest. In the first part of the review examples of the use of resole-novolac phenol-formaldehyde resins in adhesive compositions, prepregs, fiberglass plastics and refractory masses are given. The advantages of using resole-novolac compositions in comparison with resole and novolac phenol-formaldehyde oligomers by increasing the physical and mechanical characteristics, fire resistance and fireproof properties are shown.*

**Keywords:** phenol-formaldehyde binders, polymer composites, resole-novolac phenol-formaldehyde oligomers, adhesive compositions, fire-safe materials.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Создание нового поколения летательных аппаратов невозможно без разработки новых материалов и технологических решений [1]. Следует особо отметить, что в настоящее время интенсивно развиваются исследования и активно ведутся разработки в области полимерных композиционных материалов (ПКМ) и связующих для них [2–6]. Дальнейшее развитие приоритетного направления по созданию ПКМ, входящего в «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», позволит добиться внушительных результатов не только в авиационной и космической, но и в судостроительной, автомобильной и строительной отраслях, а также в приборостроении и электроэнергетике [7].

Фенолформальдегидные связующие для ПКМ, несмотря на их относительно небольшую долю в общем объеме производства полимерных связующих, устойчиво

занимают свою нишу благодаря таким свойствам, как повышенная прочность при высоких температурах и длительном тепловом воздействии, высокие эрозионная стойкость, стойкость к ядерному и космическому излучению, к горению, а также высокие диэлектрические характеристики и т. п.

Фенолформальдегидные олигомеры находят наибольшее применение для изготовления фенопластов, клеев, лаков, красок, эмалей, композиционных, резинотехнических и фрикционных, тепло- и звукоизоляционных материалов, а также для производства абразивных изделий, древесно-стружечных, древесно-волоконистых плит и фанеры [8–13].

Однако поликонденсационная природа отверждения фенольных олигомеров приводит к значительной дефектности микроструктуры образующегося резита и снижению механической прочности материалов на их основе. Для повышения физико-механических свойств фенопластов используют различные способы модифицирования фенолформальдегидных олигомеров. В данной работе рассмотрены полимерные композиции на основе резольного и новолачного фенолформальдегидных олигомеров.

### **Резольные и новолачные фенолформальдегидные олигомеры.**

#### **Синтез и отверждение**

Фенолформальдегидные олигомеры получают путем взаимодействия синтетического фенола или его производных (крезола, ксиленола и резорцина) с альдегидами, главным образом с формальдегидом [8–13].

Для создания резольных (термореактивных) олигомеров конденсацию фенола с формальдегидом проводят в щелочной среде при избытке формальдегида. Как правило, в качестве катализаторов при синтезе резолов используют гидроксиды щелочных (калий, натрий) и щелочноземельных металлов (барий, кальций) [9–12, 14–17]. Реакция получения резолов в первую очередь зависит от изменения мольного соотношения реагентов, температуры и продолжительности реакции, а также от типа и количества катализатора [11–13, 18–20]. Для воспроизводимости свойств резола необходимы точный контроль условий синтеза (соотношение исходных компонентов, температура и продолжительность реакции) и создание условий для быстрого охлаждения олигомера при достижении требуемой степени конденсации.

При варьировании условий синтеза получают резольные олигомеры с различными свойствами, удовлетворяющими разным требованиям, предъявляемым к данным продуктам. В зависимости от предполагаемой области применения получают широкий ассортимент резолов: жидкие и практически безводные олигомеры, твердые резолы и фенолоспирты.

Новолачные (термопластичные) олигомеры получают путем взаимодействия избытка фенола с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов (соляной, щавелевой или серной кислот). В результате образуются новолачные фенолформальдегидные олигомеры преимущественно линейного строения [9–11].

Новолачные олигомеры представляют собой твердые термопластичные продукты, хорошо растворимые в ацетоне и спирте и нерастворимые в ароматических углеводородах. Практически всегда новолаки отверждают при нагревании с гексаметилентетраминном, количество которого составляет 6–14 % от массы смолы.

Поскольку новолачные олигомеры отверждаются быстрее резольных, их применяют в тех случаях, когда необходима высокая скорость отверждения изделия. Однако при изготовлении толстостенных изделий (например, стеклопластиков), когда олигомер должен длительное время находиться в вязкотекучем состоянии, преимуществом обладают резольные олигомеры.

Отверждение фенолформальдегидных олигомеров проходит по поликонденсационному механизму с выделением низкомолекулярных продуктов (воды, фенола и др.). В результате термического отверждения образуется полимер, в котором фенольные ядра соединены между собой наиболее термодинамически устойчивыми метиленовыми связями [21].

Значительный интерес представляют полимерные композиции на основе резольного и новолачного олигомеров. Их термическое отверждение протекает также при температуре 170–180 °С с образованием сшитых блоксополимеров, содержащих участки разветвленного и линейного строения. Как правило, материалы на основе таких матриц обладают повышенной механической прочностью. В таких композициях новолачный олигомер отверждается благодаря взаимодействию атомов водорода в орто- и пароположении ароматического ядра с метилольными группами резольного олигомера [14, 15]. В этом случае сокращается продолжительность отверждения и возрастает прочность. При этом большое значение имеет соотношение резольного и новолачного олигомеров.

Далее рассмотрены композиции на основе резольно-новолачных фенолформальдегидных олигомеров, которые используются для получения клеев, препрегов и пластиков.

### Клеевые композиции

Известны клеевые композиции на основе сочетания резольных и новолачных олигомеров, причем такие клеи получаются менее жесткими, чем на основе резольных олигомеров, и с лучшими адгезионными свойствами, чем у новолачных олигомеров [16].

Теплостойкие клеевые композиции на основе резольной и новолачной фенолформальдегидных смол [17, 22, 23] обладают высокой прочностью клеевых соединений при температурах от 300 до 450 °С и предназначены для склеивания конструкций различного назначения, в том числе в изделиях авиационной техники.

Авторы патента [17] в качестве резольного олигомера используют фенолформальдегидный олигомер, представляющий собой продукт конденсации фенола и параформальдегида, модифицированный 1,4-ди(оксиметил)-о-карбораном. Резольный олигомер имеет сухой остаток (массовую долю нелетучих веществ) не менее 80 % (по массе), динамическую вязкость не более 5000 мПа·с, массовую долю свободного фенола и воды не более 20 и не более 7,5 % (по массе) соответственно. В качестве новолачного олигомера использовали смолу марки СФ-014 (в соответствии с ГОСТ 18694–2017). Соотношение резольного и новолачного олигомеров в клеевой композиции составляет 3:1. По мнению авторов патента, термостойкость, термостабильность и прочность клеевой композиции достигаются благодаря применению модифицированного о-карбораном резольного олигомера. Клеевые композиции при температуре 20 °С имеют прочность при сдвиге 23,2–26,0 МПа, при 300 °С: 8,0–8,5 МПа, а при 350 °С: 5,0–5,8 МПа. Однако композиция обладает невысоким уровнем прочности при сдвиге при температуре 400 °С и неработоспособна при температуре 450 °С.

В термостойкой клеевой композиции, обладающей высокой прочностью клеевых соединений при температуре 400 °С [22], в качестве фенолформальдегидной смолы использовали смесь новолачной и резольной фенолформальдегидных смол в соотношении 1:1 (в соответствии с ГОСТ 18694–2017). Применение данной клеевой композиции для склеивания элементов конструкций изделий авиационной техники позволит, по мнению авторов, повысить ресурс и надежность работы клеевых соединений, работающих при температуре 400 °С в течение до 50 ч.

В термостойких клеевых композициях [23], обладающих высокой прочностью клеевых соединений при температурах от 400 до 450 °С, в качестве новолачных олигомеров используют твердые новолачные фенолформальдегидные смолы марок СФ-010, СФ-014 и СФ-010А (в соответствии с ГОСТ 18694–2017) с вязкостью раствора смолы 90–180 мПа·с, массовой долей свободного фенола не более 8 % (по массе) и температурой каплепадения 95–105 °С. В качестве резольного олигомера применяют твердые резольные фенолформальдегидные смолы марок СФ-3021К и СФ-3021С (в соответствии с ГОСТ 18694–2017) с содержанием свободного фенола не более 17 % (по массе), воды не более 3 % (по массе) и продолжительностью желатинизации 370–550 с или высококонцентрированную жидкую фенолформальдегидную смолу марки ФС-117 (в соответствии с ТУ 2221-001-35907133–01) с вязкостью при температуре 20 °С не более 13000 мПа·с, содержанием свободного фенола не более 11 % (по массе) и продолжительностью желатинизации 300–480 с при соотношении резольного и новолачного олигомеров в клеевой композиции 1:1.

### Препреги

В настоящее время в мировой практике для отделки интерьера пассажирских самолетов наиболее широко применяют трехслойные сотовые панели, изготовленные с использованием связующих фенольного типа. Такие панели имеют небольшую продолжительность остаточного горения (0–3 с) и незначительную способность дымообразования.

Модификация жидкого высокорекреационноспособного фенолформальдегидного олигомера новолачным фенолформальдегидным олигомером позволила получить связующее и композиционные материалы на его основе, предназначенные для изготовления используемых в интерьере пассажирских самолетов, в судостроении и автомобилестроении и железнодорожном транспорте изделий, отвечающих требованиям по пожаробезопасности [24]. В качестве резольного фенолформальдегидного олигомера применяют высококонцентрированный продукт конденсации фенола и параформальдегида в присутствии гидроксида натрия с содержанием воды не более 10 % (по массе), нелетучих веществ не менее 86 % (по массе), вязкостью не более 13000 мПа·с при температуре 20 °С и содержанием свободного фенола марки ФС-117 не более 11 % (по массе) (в соответствии с ТУ 2221-001-35907133–01). В качестве новолачного олигомера выбраны твердые новолачные смолы марок СФ-010, СФ-014 и др. (в соответствии с ГОСТ 18694–2017). В сочетании с новолачным олигомером получено высокорекреационное связующее с содержанием свободного фенола не более 6 % (по массе). При отверждении при температуре 80–150 °С связующее образует полимерную матрицу, сочетающую фрагменты разветвленного и линейного строения, что обеспечивает получаемому композиционному материалу и изделиям из него достаточно высокие прочностные свойства и снижает тепловыделение при горении благодаря поглощению энергии, расходуемой на перестройку и уплотнение при высокой температуре линейных фрагментов матрицы. Повышенная скорость отверждения связующего при температуре 150 °С сочетается с высокой жизнеспособностью при комнатной температуре. При использовании фенолформальдегидного связующего в сочетании со стеклянным армирующим наполнителем может быть получен комплекс материалов: препрег с повышенной жизнеспособностью (до 3 мес), стеклотекстолит и трехслойная сотовая панель на их основе с пониженным в ~4 раза тепловыделением при горении. Преимуществом данного связующего является отсутствие в его составе фосфорорганических антипиренов.

На основе смеси новолачных и резольных олигомеров также получают препреги с использованием бумажных наполнителей, из которых затем формируют обладающие

высокой термостойкостью слоистые пластики, применяемые в изделиях электротехнического назначения (в частности, при изготовлении печатных плат). Слоистый пластик подобного типа способен выдерживать высокотемпературную атмосферу при пайке оплавлением с использованием бессвинцового припоя. Примером может служить связующее, обеспечивающее высокие термостойкость и теплостойкость благодаря использованию фенолформальдегидной смолы новолачного типа с молекулярной массой не более 500, содержащей от 20 до 80 % (по массе) димера. В состав связующего также входят резольная смола, модифицированная природными маслами, эпоксидная смола на основе тетрабромбисфенола А и трифенилфосфат, выступающий в качестве антипирена и пластификатора [25].

В настоящее время использование бессвинцового припоя при изготовлении печатных плат является общемировой тенденцией. Данная технология, исключая применение свинца и других обладающих высокой токсичностью металлов, обычно содержащихся в припоях, и соответствующая современным экологическим стандартам, кроме того, позволяет предотвратить повреждение изделия в процессе производства. Однако бессвинцовый припой обладает более высокой температурой плавления, чем обычный свинцовый припой, поэтому тепло- и термостойкость связующего, на основе которого изготавливают печатные платы, имеет определяющее значение. В связи с этим в патенте [26] предложена композиция, аналогичная приведенной ранее. В связующее также входит фенолформальдегидная смола резольного типа, модифицированная природным маслом (павловниевым, льняным или аналогичным) в количестве 15–40 % (по массе). Термостойкость обеспечивают благодаря добавлению 30–100 мас. ч. (в расчете на сухой остаток резольно-масляной составляющей) фенолформальдегидной смолы новолачного типа, модифицированной меламином, с содержанием азота 3–20 % (по массе). Данная смола имеет торговую марку PR-6000. В композицию на 100 мас. ч. резольно-масляной смеси вводят от 5 до 50 мас. ч. эпоксидной смолы. Антипирен следует выбирать среди таких классов соединений, как фосфорсодержащие (эфиры фосфорной кислоты) и азотсодержащие вещества (меламиновые смолы), или он может относиться к представителям класса неорганических веществ (гидроксид алюминия). В качестве растворителей используются метанол, толуол или ацетон. Отверждение слоистого пластика проводят при температуре 150–170 °С и давлении 10 МПа.

Композиция, не содержащая в своем составе эпоксидную смолу и изготовленная на основе фенолформальдегидной новолачной смолы, модифицированной путем взаимодействия с органическими эфирами ортофосфорной кислоты (например, трифенилфосфатом), также применяется при создании печатных плат из слоистых пластиков с бумажным наполнением. Отличительной чертой этого материала является принадлежность к классу горючести V0 согласно стандарту UL-94 [27]. Допускается применение немодифицированных резольных и новолачных смол, а также галогенсодержащих антипиренов [28].

### Огнеупорные материалы

Фенолформальдегидные смолы устойчивы к действию агрессивных сред, а также обладают значительной стойкостью к термоокислительной деструкции и способностью при воздействии высокой температуры образовывать кокс, имеющий большой запас прочности. Благодаря подобным качествам такие смолы находят применение в области создания огнеупорных материалов – в частности, в производстве пластичных огнеупорных масс для временного закрытия фурменных отверстий доменных печей при замене дутьевых фурм. К изделиям данного класса ввиду особо опасных условий эксплуатации предъявляются повышенные требования по технологическим характеристикам:

материал должен сохранять основные свойства в течение длительного рабочего периода, обладать пластичностью (поскольку должен полностью повторять заполняемую им форму), минимальной усадкой при отверждении для герметичности закрытия отверстий в печи и сравнительно невысокой прочностью для облегчения процесса удаления массы из отверстия после использования. Поэтому тип и количество каждого компонента огнеупорного материала строго определяются выполняемой функцией и требуемым уровнем технологического показателя, за который отвечает компонент.

В состав огнеупорной массы входят, в % (по массе): 8–15 – огнеупорная глина; 7–8 – смесь, состоящая из фенолформальдегидных смол новолачного (65–70) и резольного (3–5) типов и этиленгликоля (27–30); 3–5 – пластификатор; 1–1,5 – поверхностно-активные вещества (ПАВ); оставшееся количество приходится на огнеупорный наполнитель [29].

Смесь резольной (БЖ-1) и новолачной смол (СФН-1) выступает в качестве отвердителя и определяет механическую прочность композиции. При этом скорость отверждения зависит от резольной смолы и ее количества. Для растворения новолачной смолы используют этиленгликоль. Огнеупорный наполнитель представляет собой измельченный бой динасовых огнеупоров с фракцией от 0 до 3 мм и отвечает за сохранение массы постоянного объема в ходе эксплуатации. Пластификатор (масло марки ПН-6ш – смесь алифатических и ароматических углеводородов) и ПАВ (алкилбензосульфونات натрия) придают массе пластичность и обеспечивают длительный срок хранения и службы материала.

Огнеупорную массу приготавливают путем смешения компонентов между собой. Сначала соединяют наполнитель, полимерную глину и ПАВ, после чего искусственно повышают влажность массы до 3–4 %, затем добавляют пластификатор и смесь фенолформальдегидных смол с этиленгликолем и перемешивают. После выгрузки из аппарата полученную смесь подают на ленточный пресс для формирования бруса, который в дальнейшем разрезают на брикеты.

Полученная указанным способом пластичная огнеупорная масса обладает следующими свойствами: предел прочности при сжатии 7–12 МПа после термической обработки образцов при 1000 °С; усадка 0,2 %; коэффициент пластичности 40–60 % и живучесть 6 мес [29].

Резольно-новолачные смеси также используют в литейном производстве при изготовлении оболочковых форм и стержней в нагревательной оснастке. Поскольку подобного рода материалы испытывают длительное воздействие не только высоких температур, но и агрессивной среды при контакте с металлом, к их свойствам предъявляют ряд особых требований: материал форм и стержней должен обладать высокой прочностью (особенно в горячем состоянии) и при этом не отслаиваться от литейной металлической заготовки в течение всего производственного цикла. Для достижения требуемого уровня указанных характеристик необходимо, чтобы композиция была быстроотверждаемой. Кроме того, во избежание получения пористых отливок требуется минимизировать количество летучих веществ, выделяемых при отверждении.

Следует также отметить, что композицию изготавливают на основе химически модифицированной новолачной смолы с молекулярной массой 300–500, являющейся продуктом взаимодействия фенола, формальдегида, карбоновой кислоты жирного ряда и арилсульфокислоты [30]. Массовое соотношение карбоновой кислоты и арилсульфокислоты, оптимальное для синтеза смолы, составляет 20:1. Процесс проводят в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Данная смола обладает высокой реакционной способностью, что, ввиду быстрой скорости отверждения композиции, позволяет получать формы с постоянной по сечению прочностью и небольшой склонностью

к отслаиванию при снятии излишков неотвержденной смолы в процессе эксплуатации. Резольная смола СФЖ-3032 применяется в качестве отвердителя.

В состав композиции входят, в % (по массе): 0,2–1,8 – фенолформальдегидная резольная смола; 1,5–4,2 – модифицированная новолачная смола; 0,1–0,9 – антифрикционная добавка (водная дисперсия, содержащая 40–44 воска); оставшееся количество приходится на огнеупорный наполнитель.

Композицию приготавливают путем смешения в течение 30–60 мин модифицированной новолачной смолы с песком, предварительно нагретым до температуры 150–160 °С. В полученную смесь добавляют резольную смолу и вновь перемешивают в течение 15 с. Затем вводят водно-восковую дисперсию и перемешивают до тех пор, пока смесь не станет сыпучей.

После отверждения материал имеет следующие характеристики: прочность при растяжении в горячем состоянии 1,7–2,9 МПа; усилие отслаивания (отрыва неотвержденной оболочки) 0,08–0,22 МПа; толщина оболочки, полученная в течение 15 с, составляет 6,1–7,3 мм [30].

Для изготовления литевых форм и стержней также используется композиция следующего состава, в % (по массе): 1,75–2,75 – фенолформальдегидная смола резольного типа; 1,75–2,75 – фенолформальдегидная смола новолачного типа; 0,08–0,12 – формалин; 0,11–0,13 – стеарат кальция; 0,10–0,16 – сульфат аммония; 0,02–0,03 – перекись водорода; оставшееся количество приходится на кварцевый песок. В качестве резольной и новолачной фенолформальдегидных смол применяют смолы марок СФЖ-3016 и СФ-015 соответственно.

Процесс изготовления композиции аналогичен процессу, представленному ранее. В катковом смесителе в течение 40 с смешивают нагретый до температуры 140–150 °С кварцевый песок с новолачной смолой, затем в полученную смесь добавляют жидкую резольную смолу и вновь перемешивают в течение 30 с. Далее вводят заранее приготовленную смесь из сульфата аммония и перекиси аммония и перемешивают в течение 2 мин. Последним вводят стеарат кальция. Перемешивание всех компонентов смеси между собой на финальной стадии занимает 40 с.

После отверждения в течение 2–4 мин прочность при растяжении смеси при температуре испытания 220 °С составляет 1,4–2,2 МПа, а прочность при растяжении в холодном состоянии: 2,4–4,0 МПа [31].

### Заключения

В данной части обзора рассмотрены синтез и отверждение резольных и новолачных фенолформальдегидных олигомеров, а также показано использование композиций на основе смеси указанных типов олигомеров для изготовления клеевых составов, препрегов, слоистых пластиков и огнеупорных материалов. Сочетание резольных и новолачных олигомеров в клеевых композициях позволяет получить клеи, менее жесткие, чем на основе только резольных олигомеров, и с лучшими адгезионными свойствами, чем при использовании только новолачных олигомеров. Применение резольно-новолачных олигомеров делает возможным получение связующего и композиционных материалов на его основе для изготовления изделий для интерьера пассажирских самолетов, отвечающих требованиям по пожаробезопасности, а также печатных плат в электротехнической промышленности. Высокие прочность и устойчивость к агрессивной среде, а также способность фенолформальдегидных олигомеров образовывать кокс при повышенных температурах предопределило их применение в огнеупорных материалах. Смесь резольной и новолачной смол в составе огнеупорных масс применяется в качестве отвердителя и определяет механическую прочность композиций.

## Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2. С. 16–22.
3. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3. С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-59.
5. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // Труды ВИАМ. 2016. № 8 (44). Ст. 08. URL: <http://www.viam-work.ru> (дата обращения: 02.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.
6. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 03. URL: <http://www.viam-work.ru> (дата обращения: 02.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Полимерные композиционные материалы: свойства, структура, технологии: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. Изд., перераб. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
9. Мартин Р.В. Химия фенольных смол: пер. с англ. М.: НИИПМ, 1962. 168 с.
10. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе: пер. с англ. М.: Химия, 1983. 280 с.
11. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 710–720.
12. Валгин В.Д., Соколов В.А., Палюткин Г.М., Фанарь А.Я., Груздев Н.В., Ручкин В.М. Анализ и моделирование реакций адиабатического отверждения фенолоформальдегидных резолов // Пластические массы. 1986. № 10. С. 5–7.
13. Phenol formaldehyde resins: pat. 763697 AU. No. 200015391; заявл. 25.11.99; опубл. 31.07.03.
14. Мороз С.А., Просекова Л.И., Лыкова Г.П., Чекина О.В., Радченко С.И. Фенолформальдегидное связующее для изготовления оболочковых форм в производстве металлических отливок // Пластические массы. 1987. № 8. С. 44–46.
15. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М.: Химия, 1983. 256 с.
16. Петрова А.П. Клеящие материалы: справочник / под ред. Е.Н. Каблова, С.В. Резниченко. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина» (К и Р), 2002. 196 с.
17. Теплостойкая клеевая композиция: пат. 2002786 Рос. Федерация. № 4948096/05; заявл. 24.06.91; опубл. 15.11.93.
18. Resol-type phenol resin composition and method for curing the same: pat. 7041724 US. No. 09/892457; filed 28.06.01; publ. 09.05.06.
19. Способ получения резолов: пат. 2234519 Рос. Федерация. № 2000127719/04; заявл. 30.12.99; опубл. 20.08.04.
20. Связующее: пат. 2123502 Рос. Федерация. № 97120915/04; заявл. 01.12.97; опубл. 20.12.98.
21. Берлин А.А., Цвелиховский Г.И., Асеева Р.М., Белова Г.В., Бавер А.И. Отверждение резольных феноло-формальдегидных смол // Пластические массы. 1969. № 1. С. 23–25.
22. Теплостойкая клеевая композиция: пат. 2203917 Рос. Федерация. № 20011225969/04; заявл. 24.09.01; опубл. 10.05.03.

23. Теплостойкая клеевая композиция: пат. 2276679 Рос. Федерация. № 2004134629/04; заявл. 29.11.04; опубл. 20.05.06.
24. Фенолоформальдегидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: пат. 2333922 Рос. Федерация. № 2007107679/04; заявл. 01.03.07; опубл. 20.09.08.
25. Resin composition, prepreg, and phenolic resin paper base laminate: pat. 268945 CA. No. 20030106882; filed 27.03.03; publ. 21.12.06.
26. Phenol resin composition, prepreg using the same, and phenol resin laminate with paper base: pat. 2005154592 JP. No. 20030395484; filed 26.11.03; publ. 16.06.05.
27. Phenol resin composition and phenol resin laminated sheet using the same: pat. 2002249638 JP. No. 20010051390; filed 27.02.01; publ. 08.09.02.
28. Phenol resin composition, prepreg and paper substrate phenolic resin laminate: pat. 2003176398 JP. No. 20010377994; filed 12.12.01; publ. 24.06.03.
29. Пластичная огнеупорная масса: пат. 2353602 Рос. Федерация. № 2007133981/03; заявл. 11.09.07; опубл. 27.04.09.
30. Смесь для изготовления литейных оболочковых форм и стержней в нагреваемой оснастке: пат. 1090482 СССР. № 3566051/22-02; заявл. 24.03.83; опубл. 07.05.84.
31. Смесь для изготовления литейных стержней и форм, преимущественно оболочковых, в нагреваемой оснастке: пат. 1616754 СССР. № 4669302/27-02; заявл. 01.02.89; опубл. 30.12.90.