

УДК 678.8

*О.Б. Застрогина<sup>1</sup>, С.Д. Сinyaков<sup>1</sup>, Е.А. Серкова<sup>1</sup>***МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РЕЗОЛЬНОГО И НОВОЛАЧНОГО ТИПОВ (обзор). Часть 2**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-55-65

*Рассмотрены композиции на основе смеси фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов, применяемые при создании пенопластов, слоистых пластиков электротехнического назначения, фрикционных материалов, пресс-композиций и герметизирующих замазок, а также для вулканизации резин. Приведены подробные сведения о составе и физико-химических свойствах композиций и их технологических характеристиках. Показаны основные достоинства резольно-новолачных материалов: прочность, тепло- и термостойкость, пониженная горючесть, низкое влагопоглощение, хорошие диэлектрические свойства.*

**Ключевые слова:** фенолформальдегидные связующие, олигомер резольного типа, олигомер новолачного типа, пенопласт, слоистый пластик, вулканизация, герметизация.

*O.B. Zastrogina<sup>1</sup>, S.D. Sinyakov<sup>1</sup>, E.A. Serkova<sup>1</sup>***MATERIALS BASED ON PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS OF RESOL AND NOVOLAC TИPES (review). Part 2**

*Describes compositions based on a mixture of phenol-formaldehyde oligomers of the resole and novolac types, used to create foams, laminated plastics for electrical purposes, friction materials, press compositions, sealing putties, as well as for vulcanization of rubbers. Detailed information on the composition and physicochemical properties of the compositions and their technological characteristics are given. The main advantages of resole-novolac materials are shown: strength, heat resistance, reduced flammability, low moisture absorption, good dielectric properties.*

**Keywords:** phenol-formaldehyde binders, resole-type resin, novolac-type resin, foam plastic, laminated plastic, vulcanization, sealing.

<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**

Полимерные композиционные материалы – одна из наиболее стремительно и интенсивно развивающихся отраслей науки и техники. В настоящее время ведется активная разработка новых связующих, являющихся основой полимерной матрицы композиционных материалов. Параллельно проводятся всесторонние научные исследования фундаментальных основ синтеза новых индивидуальных веществ, олигомеров и полимеров, которые в дальнейшем будут использоваться при изготовлении связующих; развиваются и создаются наукоемкие технологии, позволяющие получать материалы нового типа, обладающие уникальным комплексом свойств [1–7].

\* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 10 (104), 2021.

Связующие, получаемые на основе фенолформальдегидных олигомеров, одними из первых нашли применение при создании полимерных материалов широкого спектра назначения. Несмотря на огромное количество проведенных научных исследований и наличие большого числа промышленных разработок, в настоящее время химия и технология фенолформальдегидных олигомеров продолжают развиваться быстрыми темпами – открываются новые способы получения, виды исходных веществ и самих олигомеров, пути их модификации, а также осваиваются новые высокотехнологичные области применения [8].

Данный фактор можно объяснить внушительным рядом достоинств, характерных для фенолформальдегидных связующих, среди которых необходимо отметить следующие: высокие физико-механические свойства, прочность; тепло- и термостойкость, термостабильность; отличные FST (flame-smoke-toxicity) характеристики – негорючесть, низкое дымовыделение и малая токсичность; стойкость к воздействию агрессивной среды, химических реагентов и излучения; высокие диэлектрические характеристики; низкая стоимость сырья.

Однако материалы, изготавливаемые на основе фенолформальдегидных связующих, имеют и характерные недостатки, наиболее существенные из которых – хрупкость и пористость [9, 10].

Фенолформальдегидные связующие являются основой для создания композиционных и конструкционных материалов (например, деталей интерьера и панелей пола авиационных судов), фрикционных и электротехнических материалов, тепло- и звукоизоляции, клеев и герметиков, красок, лаков и эмалей, используются для пропитки ДСП, ДВП и фанеры, применяются в качестве вулканизаторов натуральных и синтетических резин и т. д. [8–15].

### **Применение фенолформальдегидных связующих при изготовлении пенопластов**

При создании вспениваемых композиций часто для улучшения вспениваемости использовали жидкие фенолформальдегидные олигомеры. Получаемые таким способом пенопласты характеризуются низкой коррозионной активностью (кислотное число 4–10 мг КОН/г) и невысокой объемной массой. При этом в состав композиции вводят кислотный агент, представляющий собой продукт взаимодействия 100 мас. ч. органических арилсульфокислот (бензол-, толуол-, фенол-, нафтол-, нафталин- и антраценсульфокислоты) и 5–70 мас. ч. карбонильного соединения с одной функциональной группой (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, оксибензальдегиды, ацетон, метилэтилкетон). С целью получения пенопласта с однородной микрочаеистой структурой и снижения объемной массы в олигомер или в кислотный агент добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как фреоны, продукты взаимодействия алкилфенолов с оксидом этилена, тонкодисперсные порошки металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, в количестве 1–5 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомеров. Порошки металлов (0,5–2,0 % (по массе)) при получении композиции предварительно совмещают с фенолформальдегидными олигомерами. Вспенивающий агент (2–50 мас. ч.) сначала смешивают с кислотным агентом и лишь затем добавляют в композицию. Точную массу вспенивающего агента рассчитывают, исходя из требуемой объемной массы пенопласта. Пенопласт с объемной массой 78 кг/м<sup>3</sup> получают путем последовательного смешивания 100 мас. ч. водоземulsionного новолачного олигомера со следующими компонентами в указанном соотношении, мас. ч.: 2 – ОП-7, 3 – мочевины, 2 – п-толуолсульфокислоты, 10 – н-пентана, 12 – продукта конденсации 1 моля п-фенолсульфокислоты с 0,5 моля формальдегида. В последнюю очередь в систему добавляют 48 мас. ч. фенолформальдегидного олигомера резольного типа, синтезированного

на основе 1 моля фенола и 2,5 моля формальдегида, который в данном случае выполняет функцию сшивающего агента [16].

В работе [17] также предложено использовать вместо олигомера резольного типа его низкомолекулярный аналог 2,4,6-триметилфенол в виде водного раствора. Композиции данного типа включают в состав ПАВ (ОП-7) и фреоны (фреон-113) в качестве вспенивающих агентов и отверждаются при комнатной температуре. Получаемые пенопласты имеют объемную плотность 20–152 кг/м<sup>3</sup>.

Совмещение жидких резольных олигомеров с сульфоноволочными олигомерами (жидкими или твердыми), применяемыми в качестве кислотного отверждающего агента, позволяет повысить огнестойкость и прочность изготавливаемых из них пенопластов [18]. При этом в композицию вводятся 100 мас. ч. резольного олигомера и 20–80 мас. ч. химически модифицированного новолачного олигомера в виде растворов в органических растворителях или эмульсий. Поскольку состав может варьироваться благодаря использованию разнообразных резольных и сульфоноволочных олигомеров, различающихся по методу синтеза и физико-химическим свойствам, точное расчетное количество последних зависит от ряда определяющих факторов, таких как реакционная способность олигомеров резольного типа, степень сульфирования новолачных олигомеров, температура формования изделия и др. С целью повышения качества ячеистой структуры в композицию добавляют ПАВ (кремнийорганические вещества) в количестве 0,5–5 мас. ч. на 100 мас. ч. резольного олигомера. Введение в систему дополнительных вспенивающих агентов с температурой кипения <100 °С из расчета 1–20 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера резольного типа позволяет регулировать объемную массу пенопласта. Композиция также может содержать алюминиевую пудру и фосфорную кислоту. Изготовленные на основе предложенного состава пенопласты имеют следующие характеристики: предел прочности при изгибе 0,245 МПа; объемная масса – менее 30,5 кг/м<sup>3</sup>; они также обладают высокой огнестойкостью и низкой остаточной кислотностью (до 7 мг КОН/г) [19].

Композиция имеет следующий состав, мас. ч.: 24,2–94,5 – фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов (либо только резольного олигомера); 4,7–50,0 – кислотного агента, содержащего сульфогруппы (в частности, сульфированный новолачный олигомер); 0,5–7,8 – соединения комплексообразующих металлов; 0,5–7,8 – газообразователя. Авторами данной статьи представлена серия экспериментов, в которых использовали резольный олигомер ФРВ-1 (59,5–72,4 мас. ч.), сульфированный новолачный олигомер (17,9–21,8 мас. ч.), петролейный эфир с температурой кипения 40–70 °С (4,7–5,8 мас. ч.), гидрат оксида железа (III) (0–17,9 мас. ч.), а также наглядно продемонстрировано, что с увеличением содержания последнего водопоглощение снижается с 2,8 до 0,1 кг/м<sup>2</sup>, а значение кислотного числа уменьшается с 28 до 5 мг КОН/г [20].

При изготовлении композиции для получения пенопласта методом напыления используют жидкие фенолформальдегидные олигомеры резольного и новолачного типов, которые в количестве 20–80 мас. ч. каждый смешивают с 10–50 мас. ч. кислотного катализатора. Следует отметить, что использование жидкого сульфированного новолачного олигомера позволяет получать материал более высокого качества, обладающий лучшими техническими и технологическими характеристиками. В случае осуществления подобной замены изменяется также и соотношение компонентов в смеси – на 100 мас. ч. резольного олигомера берут 20–300 мас. ч. новолачного олигомера. В данном случае резольно-новолачные смеси, состоящие из указанных типов олигомеров, являются быстроотверждаемыми – обычно процесс завершается в течение нескольких секунд. Эта важная для рассматриваемой технологии характеристика лежит в основе

получения высокопрочных и при этом пластичных пенопластов, поскольку вспенивание и отверждение происходят одновременно. Рецептура композиции также предполагает использование фенолформальдегидных олигомеров, полученных на основе крезолов, других алкилзамещенных фенолов и резорцина. Жидкие новолачные олигомеры содержат от 5 до 30 % (по массе) воды или применяются в виде растворов в кетонах и спиртах. В качестве вспенивающего агента обычно выступают легкокипящие жидкости, например петролейный эфир и фреоны, а также сжатый газ, с которым смешивают композицию при распылении. В процессе подготовительных работ вспениваемую смесь разделяют на два компонента, каждый из которых приготавливают отдельно. Первый компонент включает резольный и новолачный фенолформальдегидные олигомеры, а также ПАВ. Второй компонент представляет собой катализатор кислотного типа. Вспенивающий агент при необходимости можно вводить как в первый, так и во второй компонент. Компоненты и сжатый газ (все по отдельности) дозируют и подают на распыление с помощью насосов. По данной технологии можно получить или пенопласт с объемной массой  $60 \text{ кг/м}^3$  и пределом прочности при изгибе  $0,57 \text{ МПа}$ , или пенопласт с объемной массой  $71 \text{ кг/м}^3$  и пределом прочности при сжатии  $0,2 \text{ МПа}$ . Объемная масса в зависимости от рецептуры может варьироваться в пределах от 60 до  $250 \text{ кг/м}^3$  [21].

Резольно-новолачные пенопласты также могут применяться для теплогидроизоляции трубопроводов тепловых сетей [22]. Пенопласт имеет плотность  $40 \text{ кг/м}^3$ . Для изготовления одного блока такого материала требуются следующие компоненты (расход в кг): 63,7 – олигомер НРВ-13Ф; 22,9 – катализатор Ларкс; 6,1 – петролейный эфир с температурой кипения  $40\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 1,4 – ПАВ торговой марки «Реопон» [23].

Комбинирование фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов также позволяет получать пенопласты с высокими техническими и эксплуатационными характеристиками, которые могут применяться для изоляции промышленного оборудования, строительных сооружений и различного рода трубопроводов. Композиция для вспенивания включает, мас. ч.: 60–70 – фенолформальдегидного олигомера резольного типа; 30–40 – фенолформальдегидного олигомера новолачного типа; 10–15 – катализатора; 1–5 – петролейного эфира; 0,5–2,0 – хлорсодержащего фосфата; 1,0–2,0 – фурфуролового спирта; 0,022–0,050 – алюминиевой пудры. Поскольку основу рецептуры составляют фенолформальдегидные олигомеры, которые при отверждении выделяют содержащийся в них свободный фенол, для связывания последнего добавляют фурфуроловый спирт. Для отверждения пенопласта используют специальный катализатор, состоящий из следующих компонентов, мас. ч.: 33–35 – продукта совместной конденсации сульфобензилмочевины, формальдегида и ортофосфорной кислоты (ВАГ-3); 45–52 – неорганической или органической сульфокислоты (серной кислоты, бензолсульфокислоты, толуолсульфокислоты); 15–20 – ПАВ (ОП-7 или ОП-10). Данный катализатор, в требуемом количестве введенный в композицию, позволяет контролировать и поддерживать на оптимальном уровне такие важные параметры пенопласта, как время начала, подъема и отверждения пены. Хлорсодержащий фосфат (трихлорфосфат, трихлоридфосфат или трихлорэтилфосфат) выполняет множество функций: выступает в качестве антипирена, регулирует размер пор в полученном материале, усиливает действие катализатора и порообразователя благодаря синергетическому взаимодействию. Порообразователь представляет собой смесь петролейного эфира и алюминиевой пудры. Приготовление основы для будущего пенопласта осуществляется путем выполнения определенной последовательности технологических операций. Сначала в реактор в указанном порядке загружают резольный олигомер, новолачный олигомер, петролейный эфир, алюминиевую пудру, хлорсодержащий фосфат и фурфуроловый спирт

и перемешивают. Полученную смесь и заранее приготовленный катализатор по отдельности в соотношении от 7:1 до 10:1 направляют в заливочную головку. Оттуда после перемешивания готовая композиция разливается по формам или подается на движущуюся ленту. На финальном этапе происходят вспенивание и отверждение. Выпускаемый по данной технологии пенопласт, известный под маркой «Тизорен», имеет частично закрытую пористую структуру и обладает следующими характеристиками: рабочий интервал температур – от  $-200$  до  $+300$  °С; группа горючести – Г1; группа воспламеняемости – В-2; степень дымообразования – Д1; плотность  $20-60$  кг/м<sup>3</sup>; прочность при сжатии при 10 %-ной деформации:  $0,2-0,5$  МПа; коэффициент теплопроводности:  $0,035-0,040$  Вт/(м·°С); водопоглощение – не более 7 % (объемн.) за 24 ч [24].

Пенопласты на основе фенолформальдегидных олигомеров можно использовать не только для изготовления теплоизоляции, но и в качестве заполнителей при создании конструкционных материалов для авиационной и морской техники. Этому способствуют такие отличительные особенности рассматриваемых материалов, как легкость, пониженная горючесть, низкий коэффициент водо- и топливопоглощения. Последнее качество также позволяет применять фенолформальдегидные пенопласты при конструировании так называемых «непотопляемых» деталей топливных баков. Для этих целей предлагается использовать вспениваемую композицию, состоящую из следующих компонентов, мас. ч.:  $60-80$  – фенолформальдегидного олигомера резольного типа,  $20-40$  – фенолформальдегидного олигомера новолачного типа,  $20-40$  – нитрильного каучука,  $3-10$  – уротропина,  $15-20$  – порофора,  $3-10$  – антипирена. В качестве антипирена применяют нитрилотриметилфосфонат алюминия, синтезируемый из водных растворов шестиосновной нитрилотриметилфосфоновой кислоты и хлорида алюминия, взятых в эквимольном соотношении. Фенолформальдегидные олигомеры отвечают главным образом за термо- и теплостойкость конечного материала, при этом термопластичный олигомер новолачного типа также способствует повышению ударной вязкости. Основной запас ударной вязкости композиция приобретает благодаря содержанию нитрильного каучука. Уротропин не только выполняет функцию ускорителя отверждения, но и вместе с увеличенным количеством порофора создает синергетический эффект, который в результате приводит к образованию замкнутой ячеистой структуры (благодаря упрочнению поверхностных слоев) в пенопласте и дополнительно повышает его ударопрочность. Для приготовления композиции рекомендуется использовать фенолформальдегидные олигомеры резольного типа марок СФ-340, СФ-342 и СФ-381 и новолачного типа марок СФ-010, СФ-0122 и СФ-121. Нитрильные каучуки для композиции выбирают из группы бутадиен-нитрильных каучуков, они должны удовлетворять определенным требованиям, предъявляемым к физико-химическим и механическим показателям, а именно: содержание нитрила акриловой кислоты  $18-40$  % (по массе), жесткость по Дефо – не менее 800 Гс. Для приготовления композиции сначала в шаровой мельнице в течение 2–3 ч перемешивают фенолформальдегидные олигомеры, порофор и уротропин, а затем совмещают полученную смесь с каучуком на охлаждаемых фрикционных вальцах. В результате получают пленку, из которой после каландрования вырезают заготовку. На поверхность заготовки наносят антипирен. Процесс получения готового изделия завершается вспениванием заготовки в пресс-форме при температуре  $155-160$  °С с одновременным отверждением. Получаемый пенопласт имеет закрытую ячеистую структуру и обладает следующими характеристиками: время остаточного горения 0 с; плотность  $50-90$  кг/м<sup>3</sup> в зависимости от вариаций состава в указанных ранее пределах; ударная вязкость  $2-4$  кДж/м<sup>2</sup>; топливопоглощение – до  $1,5-3,0$  % (по массе) за 3 мес; рабочая температура материала  $150$  °С [25].

### Применение резольно-новолачных олигомеров в электротехнике

Фенолформальдегидные олигомеры также с успехом применяются в области электротехники, например при изготовлении деталей электротехнического оборудования. Композиции на основе смеси фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов, не содержащие аммиака, служат основой для создания прецизионных изделий, применяемых в электротехнике. Такие изделия характеризуются высокой прочностью при изгибе, теплостойкостью и низкой стабильной усадкой. Композиция состоит из следующих компонентов, % (по массе): 17,7–24,2 – фенолформальдегидного резольного олигомера; 10,8–16,8 – фенолформальдегидного новолачного олигомера; 50,79–54,68 – стекловолокна (наполнителя); 3,19–4,35 – поливинилбутирала; 0,13–0,15 –  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9); 1,55–1,65 – стеарата кальция или стеарата цинка; 0,7–0,9 – каолина; 0,7–0,9 – салициловой кислоты; 0,53–0,63 – этилового спирта. Совмещение компонентов проводят в несколько этапов. Сначала путем смешивания приготавливают связующее, включающее жидкий резольный и твердый новолачный олигомеры, поливинилбутираль, стеарат кальция (цинка) и этиловый спирт. В полученное связующее добавляют оставшиеся компоненты и перемешивают в течение 20–25 мин. Готовую композицию сушат 45–75 мин при температуре не более 90 °С и пропускают через экструзионный гранулятор, получая цилиндрические гранулы длиной не более 10 мм и диаметром 3–4 мм. Композиция перерабатывается в изделия методом литья под давлением. Для изделий из данной композиции, изготовленных при использовании новолачного (СФ-010) и резольного (в виде бакелитового лака ЛБС-20) олигомеров, получены следующие технические показатели: ударная вязкость по Шарпи в образцах без надреза 6,29–14,9 кДж/м<sup>2</sup>; изгибающее напряжение при разрушении 128,9–167,5 МПа; теплостойкость по Мартенсу (после термообработки) 203–248 °С; усадка 0,16–0,71 % [26].

Известна композиция на основе фенолформальдегидных олигомеров резольного (СФ-342А) и новолачного типов (СФ-010), содержащая уротропин в качестве ускорителя отверждения и модифицирующие добавки – каолин, поливинилбутираль, салициловую кислоту, оксид магния и смазку (стеарин или стеарат кальция либо их смесь). Наполнителем служат отходы изготовленных на основе хлопчатобумажных тканей текстолитов (куски, обрезки, опилки, пыль), измельченные до частиц размером не более 5000 мкм. Материал изготавливают путем смешивания компонентов с последующими вальцеванием при повышенной температуре, дроблением и измельчением. Данная композиция применяется для изготовления электрооборудования с повышенной надежностью, поскольку обладает отличными электроизоляционными свойствами: удельное поверхностное электрическое сопротивление  $(4,4–6,6) \cdot 10^{14}$  Ом; удельное объемное сопротивление  $(1,9–3,3) \cdot 10^{14}$  Ом·см. Высокие значения ударной вязкости (на образцах без надреза: 5,45–6,53 кДж/м<sup>2</sup>, с надрезом: 2,76–4,78 кДж/м<sup>2</sup>) способствуют увеличению ресурса прочности изготавливаемых изделий в местах крепления и соединения отдельных деталей. Низкое содержание уротропина в составе композиции позволяет уменьшить количество остаточного аммиака в готовом материале и избежать его выделения в ходе эксплуатации, тем самым предотвращает коррозию металлов. Использование в качестве наполнителя отходов текстолита как вторичного сырья способствует созданию безотходных технологий производства [27].

Связующие на основе смеси резольных и новолачных фенолформальдегидных олигомеров применяются при изготовлении стеклопластиков электроизоляционного назначения, служащих для защиты низковольтной аппаратуры. Фенолформальдегидный олигомер резольного типа синтезируют, исходя из водных растворов фенола и формальдегида в присутствии аммиака в качестве катализатора основного характера.

В состав связующего также входят фенолформальдегидный олигомер новолачного типа СФ-010, п-трет-бутилфенолформальдегидный олигомер марки 101Л или 101К (в зависимости от рецептуры) и эпоксидиановый олигомер марки ЭД-16. В готовом виде связующее представляет собой раствор олигомеров в смеси органических растворителей – спирта и толуола, взятых в массовом соотношении 1:1. При приготовлении связующего компоненты берут в следующем соотношении, % (по массе): 12–16 – фенолформальдегидного олигомера резольного типа; 12–16 – фенолформальдегидного олигомера новолачного типа СФ-010; 12–16 – эпоксидианового олигомера (ЭД-16); 0,5–1,5 – п-трет-бутилфенолформальдегидного олигомера (101Л или 101К); 40–50 – спирто-толуольной смеси. Вследствие того, что связующее помимо фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов содержит эпоксидный олигомер, процесс отверждения происходит в несколько стадий. Начальная стадия процесса (при температуре 100–140 °С) определяется протеканием реакции поликонденсации фенолформальдегидных олигомеров, сопровождающейся образованием сетчатого полимера с высокой молекулярной массой. Затем при температуре 140 °С и более имеет место совместное отверждение эпоксидного и фенолформальдегидного олигомеров. Первым этапом процесса изготовления готового изделия является получение препрега с содержанием олигомеров 38–40 % (по массе). Пропитку стеклоткани связующим осуществляют при температуре в шахте пропиточной машины 100–115 °С, со скоростью до 4 м/с и рабочей плотностью лака 0,962–0,967 г/см<sup>3</sup>. При этом содержание летучих веществ в препреге составляет не более 2,5 % (по массе), а продолжительность гелеобразования связующего – не менее 60 с. На следующем этапе собирают пакет из требуемого количества слоев препрега, который затем прессуют на вертикальном прессе по ступенчатому режиму. Тангенс угла диэлектрических потерь готового пластика при частоте 10<sup>6</sup> Гц после выдержки в дистиллированной воде в течение 24 ч при температуре 23 °С составляет 0,014–0,016, а удельное объемное электрическое сопротивление после выдержки в течение 24 ч при температуре 23 °С и относительной влажности воздуха 93 %: (1,2–8,3)·10<sup>12</sup> Ом·м. Стеклопластик также выдерживает пробивное напряжение параллельно слоям при одноминутном проверочном испытании [28].

Известна композиция из фенолформальдегидных олигомеров резольного (СФ-3021К) и новолачного типов (СФ-010), уротропина и поливинилбутирала или поливинилацетата, содержащая в качестве наполнителя стекловолокно, а также другие модифицирующие добавки – стеариновую кислоту и стеарат кальция (антиадгезивы), оксид магния, каолин. Данная смесь предназначена для изготовления материалов электротехнического и конструкционного назначения, работающих в температурном диапазоне от –60 до +200 °С.

Среди основных преимуществ композиции перед аналогами следует отметить повышенную текучесть (120–200 мм), обеспечивающую технологичность процесса переработки композиции в изделие, а также высокие значения теплостойкости (>200 °С по Мартенсу) и ударной вязкости (6,3–25,0 кДж/м<sup>2</sup> по Шарпи), которых удается достичь благодаря введению в состав модифицирующих добавок [29].

### **Фрикционные материалы и герметизирующие замазки**

Резольно-новолачные смеси находят применение при изготовлении формовочных композиций для фрикционных материалов, используемых в производстве тормозных колодок для легкого автомобильного транспорта. Готовые изделия отличаются повышенной износостойкостью, стабильным коэффициентом трения и отсутствием шума при торможении. В состав композиции помимо фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов входят: смесь порошков меди и железа, бронзовая

стружка, сера, каптакс, тиурам, плавиковый шпат, вискоза, оксид магния, отходы пылевидного катализатора ИМ-22101, скрытокристаллический графит, кристаллический графит, бутадиен-стирольный каучук СКС-30 АРКП, этилсиликоновая жидкость ПЭС-5, стеарат бария, дибутилфталат, оксид хрома, а также две фрикционные смеси. Дополнительное улучшение фрикционных характеристик тормозных колодок достигается введением отработанного пылевидного катализатора ИМ-22101 следующего состава, % (по массе): 65–70  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 15–16  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 7–8  $\text{SiO}_2$ ; 2–3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,14  $\text{CaO}$ ; 0,34  $\text{TiO}_2$ . Стеарат бария и полисиликоновая жидкость ПЭС-5 предохраняют тормозной диск от появления задиров и снижают уровень звукового шума при торможении, за последнее отвечают и добавляемые в состав фрикционные композиции [30].

Связующие на основе смеси фенолформальдегидных и крезолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов с модифицирующими агентами в качестве исходных композиций для изготовления тормозных колодок нашли применение не только в области автомобильного, но и пассажирского и грузового железнодорожного транспорта. Компонентами антиадгезива для двух слоев изделия служат стеараты цинка или кальция, применяемые по отдельности либо совместно. Внутренний слой содержит, мас. ч.: 36–38 – волокнистого наполнителя; 1,4–9,7 – порошкового наполнителя; 2,4–11,6 – адгезива; 0,1–0,9 – антиадгезива. Внешний слой состоит из следующих компонентов, мас. ч.: 16–41 – волокнистого наполнителя; 2,4–14,5 – порошкового наполнителя; 2,4–11,6 – адгезива; 0,1–0,9 – антиадгезива; оставшееся количество приходится на фенолформальдегидные (крезолформальдегидные) олигомеры. Изготовленная по описанной ранее технологии втулка рычажной тормозной системы обладает следующими характеристиками: суммарный износ пары трения (со сталью твердостью 32–38 HRC)  $1 \cdot 10^{-7}$ – $7 \cdot 10^{-8}$  мкм/км; предел прочности при сжатии 120–180 МПа; ударная вязкость 26–34 кДж/м<sup>2</sup> [31].

Пресс-композиции, получаемые с использованием резольно-новолачных смесей, применяют также для изготовления деталей технологической оснастки оборудования текстильной промышленности. Такая композиция включает, мас. ч.: 100 – резольного фенолформальдегидного олигомера; 30–50 – новолачного фенолформальдегидного олигомера; 85–95 – полиамидного волокна; 85–95 – вязкого волокна; 0,3–0,5 – ацетата цинка; 0,5–1,0 – этилсиликата. Однако в данный состав при необходимости могут быть введены различные функциональные добавки, например графит и красители. Связующее приготавливают отдельно, путем смешения резольного фенолформальдегидного олигомера (ЛБС) с 50 %-ным раствором пульвербакелита в ацетоне (ВФБ) в соотношении ЛБС:ВФБ = 2:1 с последующим добавлением ацетата цинка и этилсиликата. Перемешивание проводят до получения однородного гомогенного раствора с оптимальной концентрацией 50 % (по массе). Использование более концентрированного раствора приводит к увеличению продолжительности сушки, а при меньшей концентрации ухудшается совместимость компонентов. Готовый раствор заливают в ванну шлихтовальной машины, через нее протягивают непрерывные нити волокон, которые потом сушат в потоке горячего воздуха с температурой 90–120 °С в течение 10–15 мин. Завершающим этапом приготовления пресс-композиции является таблетирование. Переработка в изделие осуществляется методом прямого прессования при температуре 140–160 °С. Материал характеризуется высокой прочностью и износостойкостью и обладает следующими характеристиками: плотность 1,23–1,26 г/см<sup>3</sup>; теплостойкость по Мартенсу 120–140 °С; ударная вязкость 49–79 кДж/м<sup>2</sup>; предел прочности при изгибе 130–190 МПа; предел прочности при сжатии 100–160 МПа; линейный износ 0,085–0,160 мм<sup>2</sup>. Следует также отметить такие достоинства материала, как низкие трудозатраты и возможность автоматизации работ при его изготовлении [32].

### Герметизирующие добавки

Композиции на основе смеси фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов применяются при изготовлении отверждающихся при комнатной температуре замазок для защиты и герметизации химического оборудования и строительных конструкций. В качестве примера можно привести композицию, имеющую следующий состав, % (по массе): 25,0–52,4 – резольного олигомера; 4,8–16,1 – новолачного олигомера; 0,5–2,3 – чередующегося сополимера стирола и монобутилового эфира малеиновой кислоты; 20,0–47,2 – наполнителя; 8,2–16,5 – растворителя; 1,1–3,5 – хлорида цинка; 0,5–3,5 – ортофосфорной кислоты. В рецептуре применяются фенолформальдегидные резольные (СФ-381, СФ-381Ф) и новолачные олигомеры (СФ-0110, СФ-0112 и СФ-014). В качестве наполнителя могут быть применены микробарит, микроасбест, древесная мука, оксид алюминия, графит, нефтекокс и термофосфогипс. Растворителями служат этилцеллозольв, этиловый и пропиловый спирты, а также двух- и трехатомные спирты – этиленгликоль и диэтиленгликоль. Герметизирующую замазку получают следующим образом. На первом этапе смешивают фенолформальдегидные олигомеры с растворителем при температуре 30–60 °С, а затем осуществляют гомогенизацию всех компонентов, за исключением ортофосфорной кислоты, в смесителе с Z-образной мешалкой. Ортофосфорная кислота вводится в композицию непосредственно перед применением. После нанесения композиция отверждается в течение 48 ч [33].

### Вулканизаторы для каучуков

Известно, что фенолформальдегидные олигомеры применяют в качестве наполнителей и вулканизаторов для различного рода каучуков, что способствует повышению термостойкости и клейкости получаемых резин. Примером служит композиция, используемая в качестве основы клеевого подслоя для крепления резин к металлу в процессе вулканизации. В ее состав входят, мас. ч.: 100 – хлорированного натурального каучука; 1–5 и 20–50 – фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов соответственно; 2–15 – комплекса резорцина и уротропина; 10–20 – оксидов металлов (смесь MgO и ZnO); 2–10 – наполнителя (аэросила); 2–10 – стабилизатора; 0,01 – 0,1 – смачивателя; 345–400 – растворителей (ксилола и метилизобутилкетона). Фенолформальдегидные олигомеры, в особенности новолачные, в сочетании с комплексом резорцина и уротропина придают соединению с металлом высокую адгезионную прочность благодаря образованию водородных, химических и координационных связей между оксидными пленками металла и метиламиновыми группами, образующимися под воздействием температуры. Вследствие наличия в составе аэросила и оксида магния, и оксида цинка клей приобретает тиксотропные свойства, уменьшаются седиментация и усадка.

Композицию получают, смешивая в клеешалке или бисерной мельнице раствор каучука в ксилоле, раствор фенолформальдегидных олигомеров в метилизобутилкетоне и другие компоненты. Полученный таким образом клеевой подслоя вместе с клеем используют для скрепления металлов с резинами на основе натурального, изопренового, хлоропренового, бутадиенового, бутадиен-нитрильного и бутадиенстирольного каучуков, а также бутилкаучука. Его можно применять вместе с универсальными клеями марок Хемосил 221, 222, 411. Прочность связи при отслаивании пары «резина–металл» на приведенных авторами примерах составляет 10,5–13,6 кН/м [34].

### 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. № S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
4. 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.
5. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
6. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-48.
7. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.06.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-23.
8. Pilato. L. Phenolic resins: A century of progress. Springer, 2010. 545 p.
9. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology. 2<sup>nd</sup> completely rev. Springer, 2000. 562 p.
10. Knop A., Pilato L. Phenolic resins. Springer, 1985. 315 p.
11. Кноп А., Шейб В. Фенольные олигомеры и материалы на их основе: пер. с англ. М.: Химия, 1983. 280 с.
12. Мартин Р.В. Химия фенольных олигомеров: пер. с англ. М.: НИИПМ, 1962. 168 с.
13. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 710–720.
14. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. М.: Химия, 1971. 616 с.
15. Технология пластических масс / под ред. В.В. Коршака. М.: Химия, 1972. 616 с.
16. Способ получения пенопластов: пат. 333844 СССР. № 1440024/23-5; заявл. 04.06.70; опубл. 25.05.76.
17. Способ получения пенопластов на основе жидкой новолачной фенолформальдегидной смолы: пат. 335966 СССР. № 1453094/23-05; заявл. 06.07.70; опубл. 15.05.84.
18. Способ получения пенопластов на основе жидкой резольной фенолформальдегидной смолы: пат. 448744 СССР. № 1436621/23-5; заявл. 08.06.70; опубл. 23.06.85.
19. Способ получения пенопластов на основе жидких фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа: пат. 448745 СССР. № 1445873/23-05; заявл. 08.06.70; опубл. 30.10.84.
20. Композиция для получения пенопласта: пат. 548037 СССР. № 1965061/23-05; заявл. 08.10.73; опубл. 15.05.84.
21. Способ получения пенопласта: пат. 519442 СССР. № 1734328/05; заявл. 04.01.72; опубл. 30.06.76.
22. Валгин В.Д. Отечественная энергосберегающая технология теплоизоляции строительных конструкций с использованием пенопласта нового поколения // *Энергобезопасность в документах и фактах*. 2005. № 1. С. 20–26.
23. Валгин В.Д. Данные для проектирования производства тепловой изоляции строительных конструкций с использованием пенопласта нового поколения // *Энергобезопасность в документах и фактах*. 2005. № 4. С. 22–28.
24. Катализатор для получения фенолформальдегидного пенопласта и композиция для получения фенолформальдегидного пенопласта: пат. 2451550 Рос. Федерация. № 2010139112/04; заявл. 23.09.10; опубл. 27.05.12.
25. Композиция для получения пенопласта: пат. 2477734 Рос. Федерация. № 2011141873/05; заявл. 17.10.11; опубл. 20.03.13.

26. Полимерная литевая композиция: пат. 1733445 СССР. № 4811128/05; заявл. 21.02.90; опубл. 15.05.92.
27. Полимерная композиция: пат. 2100390 Рос. Федерация. № 95121369/04; заявл. 19.12.95; опубл. 27.12.97.
28. Связующее на основе синтетических олигомеров для стеклотекстолита электротехнического назначения: пат. 2320039 Рос. Федерация. № 2006130494/09; заявл. 24.08.06; опубл. 20.03.08.
29. Состав для изготовления прессовочной композиции: пат. 2198189 Рос. Федерация. № 2000116777/04; заявл. 29.06.00; опубл. 10.02.03.
30. Фрикционная композиция: пат. 2101305 Рос. Федерация. № 64036316/04; заявл. 28.09.94; опубл. 10.01.98.
31. Фрикционная композиция: пат. 2298707 Рос. Федерация. № 2005130672/11; заявл. 04.10.05; опубл. 10.05.07.
32. Полимерная пресс-композиция: пат. 1016335 СССР. № 3372956/23-05; заявл. 29.12.81; опубл. 07.05.83.
33. Фенолформальдегидная замазка: пат. 1735336 СССР. № 4804951/05; заявл. 31.01.90; опубл. 23.05.92.
34. Клеевой подслои для крепления резин к металлу при вулканизации: пат. 2637239 Рос. Федерация. № 2016132657; заявл. 08.08.16; опубл. 01.12.17.