

# 酚-甲醛树脂基 压制塑料

И. П. 米海耶夫 著

赵宝元 译

化学工业出版社

# 酚-甲醛树脂基压制塑料

И. П. 米海耶夫 著

赵 宝 元 译

化学工业出版社

本書詳細介紹了酚-甲醛樹脂基压制塑料的性質、製造方法及將其加工成制品的方法。本書還講述了塑料粉、棉織維塑料、石棉可燃性酚醛压制塑料及碎屑狀压制塑料等的生產和加工成制品的方法。

本書供塑料廠的工人和工程技術人員、塑料加工廠工作人員以及有關專業的教師和研究人員的使用。

И. П. МИХЕЕВ  
**ПРЕССМАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ  
ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ  
СМОЛ**

ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА·1955)

**酚-甲醛樹脂基压制塑料**

趙寶元 譯

化學工業出版社（北京安定門外和平北路）出版  
北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 號  
化學工業出版社印刷所印刷 新華書店發行

開本：787×1092 $\frac{1}{2}$	1957年6月第1版
印張：4張	1958年9月第4次印刷
字數：108千字	印數：4150—7155
定價：(10)0.70元	書號：15063·0121

## 目 录

前言	5
第一章 概論	6
1. 压制塑料的类型	7
2. 酚基塑料的制造方法和將其加工成制品的方法	10
3. 压制塑料的性質	11
吸水性	13
电性能	15
工艺性能	18
4. 压制塑料的配方	30
5. 压制塑料在压制前的准备	37
压片	38
压制塑料加入压模前的定量配料	41
压制塑料的預热	41
6. 制品的压制	44
第二章 塑料粉	49
1. 原料	49
2. 綫型酚醛塑料粉的生产	69
滾軋机法	70
螺旋压出机法	85
3. 可溶性酚醛塑料粉的生产	92
乳液法	93
滾軋机法	103
第三章 棉纖維塑料	106
1. 配方和原料	108

2. 棉纖維塑料的生产	115
3. 高强度棉纖維塑料	124
4. 棉纖維塑料加工成压制品	125
<b>第四章 石棉可溶性酚醛压制塑料</b>	128
1. 配方和原料	129
2. 摩擦用和电絕緣用石棉可溶性 酚醛压制塑料	133
3. 含石棉填料的耐热电絕緣用压制塑料	136
4. 石棉可溶性酚醛压制塑料加工成制品	136
<b>第五章 碎屑狀压制塑料</b>	138
1. 以棉布作底料的碎屑狀压制塑料	139
原料	139
碎屑的制取	140
碎屑狀压制塑料加工成制品	143
2. 以木片作底料的碎屑狀压制塑料	144
原料	144
碎屑的制取	144
<b>塑料粉生产中的安全技术和工业衛生</b>	146
<b>附录 測定酚基塑料質量指标用标准索引</b>	149
<b>参考文献</b>	150

## 前 言

塑料广泛地应用在很多国民经济部門中。在汽車拖拉机工業和航空工業中，在机器制造業中，在电气工業和無綫电工業中，在仪器制造業中都应用塑料制品。各式各样的日用品都可以用塑料制造。塑料应用的範圍一年比一年扩大，对它的需要在繼續增加，而对它的質量的要求也在不断地提高。

按生产規模和应用的多样性来講，酚基塑料——酚-甲醛树脂基塑料在塑料中佔第一位。

在化学工業工厂中制造的酚基塑料型压制塑料，大量地在很多其他工業部門的大小企業中进行加工。在这些企業中，由于技术人員对压制塑料的工艺不够熟習，不知道它的工艺性能和成品可能具有的質量指标，因而当选择压制塑料的加工方法和加工条件时，常常發生困难。同时这些問題在文献中又講得很少。因此作者認為把关于酚-甲醛树脂基压制塑料的生产 and 性質的最重要的知識系統化起来，并以通俗易懂的形式加以說明是有益的。

作者希望本書的出版能給与生产压制塑料和將其加工成制品的工厂的工作人員以力所能及的帮助。这种帮助对剛剛参加生产不久的青年專家和青年工人尤为需要。

讀者的所有意見和指教作者都將接受并致謝意。

И. П. 米海耶夫

## 第一章 概 論

以高分子（高分子聚合的）有机物質为基础制造的人造材料称为可塑性材料或塑料。在高温和高压下，这些材料能变为可塑的（粘稠-流动的）状态，在工業中就利用这种可塑状态將塑料成型各种制品。当温度和压力降低以后，制品繼續保持所給与它的形状而材料获得一定的新的物理-机械性能，电性能和其他性能，所获得的这些性能对各种塑料來說均不相同。

以之为基础来制造大多数塑料的有机高分子聚合物也称为树脂（有时称为膠合物質或簡称膠合剂）。

高分子聚合物的合成，是很多單独的化學物質（單体）的分子以正常的化学鍵化合为一个分子的聚合物的过程。生成聚合物的反应不分解其他化合物时称为聚合反应。單体变成聚合物时同时有反应副产物（例如水）分解出来則称为聚縮反应。与这两种型式的反应相对应人造树脂分成聚合树脂和聚縮树脂。

属于由聚合反应生成的膠合物質的有聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚丙烯酸酯，聚四氟乙烯及其他有机高分子聚合物。用多元酸和多元醇縮合的方法制成的聚酯树脂，碳酸胺树脂——脲或三聚氰氨和甲醛的縮合物，酚-甲醛树脂等属于聚縮树脂。

以酚-甲醛树脂为基础制成的塑料称为酚基塑料。

天然高分子化合物或其經過化学处理的产物（纖維酯、以及石油瀝青和煤瀝青等），也用来制造塑料。

所有的塑料按其成分來講，可分成簡單塑料和复杂塑

料。簡單塑料主要是由膠合劑組成，有時加少量的輔助材料（染料、潤滑劑等）。在大多數塑料的組成中，除膠合劑以外，還加其他組分（填料、增塑劑、染料等）。這類塑料稱為複雜塑料或複合塑料。

以高分子聚合物（人造樹脂、纖維酯、煤瀝青、石油瀝青等）為基礎的複合物稱為压制塑料，可用各種成型方法（直接压制法、鑄壓法、連續擠出法等，見第 10 頁）由這些压制塑料製成各式各樣的制品。

## 1. 压制塑料的類型

含有在制品压制過程中硬化的樹脂的压制塑料，稱為熱固性压制塑料。由於膠合物質硬化的結果，制品在壓模中在压制溫度下即已獲得機械強度，並失掉在重複加熱時軟化的能力；在硬化了的制品中的樹脂是不能熔化和不能溶解的。這樣的硬化過程是不可逆的。

屬於熱固性压制塑料的有酚基塑料型压制塑料，氨基塑料和一些其他主要是含聚縮樹脂的塑料。

压制塑料若含有在制品压制或鑄型過程中不硬化的膠合物質，則稱為熱熔性压制塑料或熱塑性塑料。在這種情況下，制品只有在壓模中進行某種程度的冷卻以後，才能獲得機械強度。用熱熔性压制塑料製成的制品在加熱時容易軟化、變形，並可進行重複的压制或鑄型。熱熔性压制塑料的膠合物質就是在制品中也保持熔化和溶解的能力。

屬於熱塑性塑料的有各種人造聚合物（聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、各種乙烯基共聚物等）、纖維酯以及煤瀝青和石油瀝青（瀝青類膠料）為基礎的压制塑料。

製造酚基塑料系用酚-甲醛樹脂、以及用其他材料（苯



胺等)部分地代替酚,而用其他醛类(糠醛等)部分地或全部地代替甲醛所制成的树脂作胶合剂。

视苯酚(甲酚、二甲酚)和甲醛间的比例,应用的接触剂(酸性的、碱性的)及树脂生成反应条件的不同,可以得到两种类型的树脂——线型酚醛树脂和可溶性酚醛树脂。

线型酚醛树脂在多次加热至用酚基塑料压制制品时所采用的温度以后,仍能保持熔化和溶解的能力。可溶性酚醛树脂在高温时或甚至在常温下长期贮存时,都会变为不熔化也不溶解的状态。

线型酚醛树脂只在有特种的硬化剂主要是乌洛托品(六亚甲基四胺)存在时才能迅速地硬化。要使可溶性酚醛树脂硬化则不需要加硬化剂。

可溶性酚醛树脂在硬化过程中可以分三个阶段。在A阶段(可溶酚醛树脂)中,树脂保持熔化和溶解的能力。在B阶段(半溶酚醛树脂)中,树脂实际上已不能溶化,但在适当的溶剂中尚能膨胀。在C阶段(不溶酚醛树脂)中,树脂不能溶化,并且甚至在溶剂中也不膨胀。

以线型酚醛树脂或可溶性酚醛树脂为基础制成的压制塑料,相应地称为线型酚醛压制塑料或可溶性酚醛压制塑料。

视所用的填料(第31页)及粉碎程度的不同,压制塑料可分成粉状的(塑料粉)、纤维状的,碎屑状的和片状的。

将压制塑料分成线型酚醛塑料和可溶性酚醛塑料,主要是对塑料粉而言,因为纤维状的,碎屑状的和片状的压制塑料,照例是以可溶性酚醛树脂为基础制成的。

**塑料粉** 制造酚基塑料型塑料粉用的填料多半是木粉,细纤维石棉用得相当少。在粉状矿物填料中用萤石、细粉状石英等。按粉碎程度来讲,塑料粉在大多数情况下是不均匀

的：由細粉狀的顆粒到 3~4 公厘大小的顆粒。

塑料粉是压制塑料的主要形式。它被大量地生产着，并用來制造很多用途不同的制品。按照制品的用途，出产很多种牌号的塑料粉。牌号的代号一般是由表示「复合物」（«композиция»）一詞的字母 K，制造該种压制塑料所用的树脂的标号和与填料的标号一致的數字所組成。例如牌号 K-18-2 表示，压制塑料是用 18 号树脂和以假定标号 2 表示的木粉制成的。广泛应用的 K-21-22 塑料粉的牌号的代号是例外，在这个牌号的代号中，两个数字都表示树脂的标号，这种塑料粉是用这两种树脂的混合物制成的。

**纖維压制塑料** 这一組的最重要的压制塑料，是含有作为纖維填料的棉花纖維，石棉和玻璃纖維的复合物。

成分中含有棉花纖維的压制塑料，通常称为 棉纖維塑料。棉纖維塑料是用树脂浸过的不定形纖維束。

以可熔性酚醛树脂和石棉纖維为基础的压制塑料总称为 石棉可熔性酚醛压制塑料。这类塑料是形狀不定的薄片，厚度在 3 公厘以下。当标註石棉可熔性酚醛压制塑料的牌号（K-Ф-3，K-6 等）时，不再遵守任何标註塑料粉的牌号时所遵守的規則。

含玻璃纖維的压制塑料，称为 玻璃纖維塑料。从外形上看，玻璃纖維塑料和石棉可熔性酚醛压制塑料相似，但具有大的剛性。

**碎屑狀压制塑料** 属于碎屑狀压制塑料的有用各种布、紙、木片或其他片狀材料，以树脂处理后再切成各种尺寸和各种形狀的小塊（碎屑）而制成的压制塑料，切成的小塊多半是長方形的。

**片狀压制塑料** 系用各种膠合物質浸漬片狀纖維質填料

(布、紙、石棉、木片)的方法制成的。

## 2. 酚基塑料的制造方法和 將其加工成制品的方法

酚基塑料型压制塑料用«干»法和«湿»法制造。当用«干»法时，树脂系在干的状态下应用，而当用«湿»法时，則树脂在酒精漆（漆法）或乳化液（乳液法）状态下应用。

在現在，上述压制塑料的生产实际上已經不用漆法。以工業的規模制造牌号 K-21-22 的可溶性酚醛塑料粉、纖維压制塑料和碎屑狀压制塑料是用乳液法。此外，采用在滾軋机上处理工序的乳液法（这种变相的方法称为乳液-滾軋机法）制造牌号“孟洛里特（МОНОЛИТ）”的綫型酚醛塑料粉。

当用干法时，树脂浸漬填料是在滾軋机上（滾軋机法）或在螺旋压出机中（螺旋压出机法）进行。

很多种牌号的各式各样用途的酚基塑料型塑料粉是用干法制造的。

將酚基塑料加工成制品是用各种不同的方法进行的。最老的也是最流行的工業方法是上述所有各类压制塑料都用的直接压制法（也称为热压法或压榨法）。

鑄压法 也称为傳力法或模鑄法，只用以加工塑料粉，主要地是在制品需要压入复杂的配件，或成型制品的压模零件薄到在直接压制下易受损伤的情况下应用。

連續压出法 也称为挤压法或挤出法，用以由塑料粉制造各种型材制品（管、棒、角等）。

用直接压制法由酚基塑料制造制品时，应用上压式或下压式的液压机或机械压机。在特制的压模中进行压制。將压制塑料装入成型制品的压模下部（陰模），而压机的压力經

由压模上部（陽模）傳到压制塑料上；制品成型后压模閉合。

应用普通液压机或帶两个压筒的特种压机进行鑄压。被加热到可塑状态的压制塑料沿主澆道进入成型制品的模腔內。压模在压制塑料进入其中以前閉合，制品进行成型和硬化的全部時間內，在压模中維持一定的温度和压力。

連續挤出是用具有往复冲程活塞的特种压机（一般是臥式的）或特种的螺旋挤出机进行的。压制塑料由一方面不断地进入压模中，而成型好了的制品（型材）則由压模的另一方面連續地出来。制品在压制塑料經模腔压出时进行成型。

### 3. 压制塑料的性質

对广泛应用于国民經济各个部門中和日常生活中的塑料制品，随制品用途的不同而具有極为不同的要求。除非压制塑料是具有万能的性質，用任一种压制塑料制成的制品都不能完全滿足这些要求。因此为了制造各种用途的制品，就要应用数量很大的具有很多共同性質但个別的特性彼此显然不同的压制塑料。

用塑料粉可以制成各种用途不同的制品——电絕緣制品（特别是用于高頻絕緣），耐水制品，化学稳定制品等。但是用塑料粉制成的制品在一系列的情况下达不到所需要的机械强度，特别是冲击强度<sup>①</sup>。为了制造冲击强度指标比較高的制品，是应用另一种压制塑料——棉纖維塑料。

在某些情况下，对塑料制品提出附加的要求，甚至用优

---

① 冲击强度表示材料对动力（冲击）負荷的抵抗力；用击断标准試样（棒）所消耗的功与試样橫截面的比例（公斤-公分/平方公分）来度量。

良牌号的塑料粉都不能滿足。例如，对刹車設備的零件要求兼有机械强度、耐热性和良好的摩擦性（摩擦系数高和受摩擦时磨損小）。这样的制品主要是用石棉可熔性酚醛压制塑料制造。若制品需要高机械强度，則用布、紙、木片作底料的片狀压制塑料，以及碎屑狀压制塑料来制造。用玻璃纖維或玻璃布作底料的压制塑料制成的制品，达到最高的机械性能

酚基塑料型压制塑料的主要技术性質 表 1  
(按压成試样的試驗数据)

指 标	塑料粉(ГОСТ5689-51)		棉纖維 塑 料	石棉可熔性酚 醛压制塑料
	綫型酚醛 塑料粉	可熔性酚 醛塑料粉		
重度，不大于， 克/公分 <sup>3</sup> .....	1.4	1.4	1.45	1.85
吸水性，不大于， %，.....	0.3	0.25	0.4	1.0
馬丁氏耐热性， 不小于，°C.....	110	100	110	200
冲击强度，不 小于，公斤·公 分/公分 <sup>2</sup> .....	4.0	4.2	9	21
靜弯曲强度， 不小于公斤/公 分 <sup>2</sup> .....	550	600	500	700
抗压强度，不 小于，公斤/公 分 <sup>2</sup> .....	1600	1500	1200	1000
彈性系数，公 斤/公分 <sup>2</sup> .....	70000~80000	83000~83000	—	150000~250000
破断伸長度， %.....	0.6~0.8	0.67~0.70	0.38	0.1~0.18

附註 关于压制塑料的性質的更詳細的数据参考 H. Л. 畢克著，压制与加工用压制塑料，国家化学出版社，1951。

指标。

压制塑料的性質用試驗标准試样（方棒、盤等）的方法測定，标准試样是在严格規定的条件下用压制塑料压成的。試驗按照ГОСТ或技术条件規定的标准方法进行。这样得到的数据就可以用来判断压制塑料和用它制成的制品的性質。

酚基塑料型压制塑料的主要技术性質列于表1。

### 吸 水 性

压制塑料的吸水性，按标准試样（方棒）或制品在蒸餾水中在溫度 $20 \pm 2^\circ$ 下放置24小时以后增加的重量判断。試驗按ГОСТ 4650-49的方法进行。

表面的树脂層不能防止制品吸水，只能減緩吸水过程。塑料粉制品在水中放置到完全飽和（約3年）时，吸收水分大致和未用树脂处理过的木粉吸收的水分同样多。在水蒸汽中吸水量不增加，但吸水速度大約減少 $\frac{2}{3}$ 。

当吸收水分时，制品膨脹而其尺寸增大。制品在水中和在水蒸汽中的膨脹極限大致相同。

塑料制品吸收大气中的湿气的过程是可逆的。不管压成的制品原来的含水量如何，都会逐渐地达到与周圍介質溫度相对应的平衡状态。

压制塑料的吸水性，主要决定于树脂和填料的性質、树脂浸漬填料的質量和制品硬化的程度。由表2中看得到，用牌号K-18-2 綫型酚醛塑料粉制成的制品的吸水性較用牌号K-21-22 可溶性酚醛塑料粉制成的制品高得多，特別是長時間地放在水中时。

棉纖維塑料和石棉可溶性酚醛压制塑料較塑料粉吸水性大。当填料被树脂浸漬得不好和树脂硬化得不充分时，制品

## 塑料粉的吸水性

表 2

在水中放置的 時間，晝夜	吸 水 性，%	
	綫型酚醛塑料粉K-18-2	可熔性酚醛塑料粉 K-21-22
1	0.20	0.16
4	0.37	0.21
16	0.83	0.46
23	1.05	0.57
30	1.26	0.70
38	1.54	0.86
47	1.95	1.04
66	2.51	1.42
101	3.88	2.68
162	5.92	3.05
170	6.08	3.71

附註 在表中所列举的吸水性的数值是以干塑料粉計算的。

的吸水性增加。

塑料制品吸收水分，会引起其性能（首先是电性能）变坏，以及尺寸发生变化。制品尺寸的增加可以达到1.0~1.5%，而在一系列的情况下制品会发生翘曲。

制品由于膨胀和干燥而发生的尺寸变化，引起使用中的困难，特别是在塑料零件和金属零件相隣接的情况下（汽车点火装置等）。特殊的观察指出，在空气温度为12~14克/公尺<sup>3</sup>时制品就发生膨胀，引起缓慢的尺寸变化，这种变化应保持严格的公差。

在水分的作用下，制品表面上的个别填料纤维也发生膨胀，因而制品表面就不再是光滑的，而引起微小不平的突

起。同时制品的介电性能急剧地变坏。

由所講过的很明显地看得出，酚基塑料型压制塑料的吸水性是它制定配方、制造和使用时必须考虑到的主要缺点。对包皮和包装的质量也必须给与特殊的注意。

当运输和贮存压制塑料时，应避免雨雪侵入的可能。

制造电绝缘制品用的压制塑料，必须防止吸收大气中的湿气，特别是在空气的绝对湿度大于 $12\sim 14$ 克/公尺<sup>3</sup>时。在夏季里塑料粉密封得不好时，其电性能甚至经过 $3\sim 4$ 小时就会急剧地变坏，而经过 $1\sim 2$ 晝夜则会完全不符合技术条件。

包装酚基塑料制品应用含湿量不大于20%的木材制成的木箱和含湿量不大于10%的包装材料。

## 电 性 能

塑料最重要的电性能指标是：电阻系数（表面电阻系数和体积电阻系数），平均击穿强度和介質損失角正切。

**表面电阻系数**是材料表面1平方公分对經由这个正方形的相对兩边沿表面通过的电流的阻力；用欧姆表示。

**体积电阻系数**是每边1公分的立方体的材料对通过試样相对兩面間的电流的阻力；用欧姆-公分表示。

**平均击穿强度或绝缘强度**表示該材料击穿时的瞬間最大电压值；用击穿电压和試样厚度的比值度量，击穿电压以仟伏为單位，試样厚度以公厘为單位（仟伏/公厘）。

**介質損失角正切** 介質損失是处于交流电場中的电介質把电能变成热能的損失；用介質損失角正切  $\text{tg}\delta$  来度量，介質損失角正切表示电介質对导于其上的电能的損耗能力。

上面指出的压制塑料的电性能，是用直径  $100\pm 1$  公厘的盤狀試样或厚  $4\pm 0.2$  公厘的正方形板狀（ $100\times 100\pm 1$ 公厘）試样按标准方



法 (ГОСТ 6433—52) 測定。

塑料的电性能指标，特别是酚基塑料的电性能指标，是在很大的范围内变动的。綫型酚醛压制塑料和可熔性酚醛压制塑料在电性能方面也显著地不同。

树脂和压制塑料的导电性，和所有的無定形电介質一样，主要是由离子的移动所引起的。压制塑料中有活动性的离子存在的原因，是由于其中有水、增塑剂和溶剂。在 $100^{\circ}$ 左右的温度下用長時間加热的方法將这些物質排除以后，压制塑料的导电性就会减小。

在固体电介質可能發生的电击穿（热电击穿，电击穿和化学电击穿）中，塑料常發生的电击穿是第一种，即热电击穿，热电击穿的本質如下。当电流通过时，电介質被稍稍地加热。温度升高时，离子的活动性增大，电介質的导电性也增加，这就能使电流的力量繼續增大并發生热量。当發生的热量显著地超过被傳出去的热量时，則电介質的温度升高得使其發生非常快的、实际上是突然的破坏——击穿。压制塑料介电性指标和温度的关系，指出了在压制塑料中發生电击穿的热特性，介电指标随温度升高而降低。同时綫型酚醛塑料粉的介电性指标比可熔性酚醛塑料粉降低得快得多。

压制塑料的电性能，随含水量和揮發性物質含量的增高而降低。这样的关系是所有各类酚基塑料：塑料粉，棉纖維塑料，碎屑狀压制塑料和石棉可熔性酚醛压制塑料所固有的。

表3中列举了K-18-2綫型酚醛塑料粉在水分含量不同的情况下的电性能指标。K-21-22可熔性酚醛塑料粉也呈現类似的性能变化。

当用將制品在 $100 \pm 2^{\circ}$ 下長時間加热的方法来減少制品