

## References

1. Pashchenko E. O., Savchenko D. O., Skorkhod S. V., et al. (2023). Promising Binders of Complex Oligophenylenes Compounds with Metals for Creating Composites Based on Adaptive Hybrid-Structured Polymer Systems. *J. Superhard Mater.*, 45(1), 46–53.
2. Savchenko D. A., Pashchenko E. A., Lazhevskaya O. V., et al. (2014). Engineering of polymers with a free volume in abrasive tool composites. *J. Superhard Mater.*, 3(3), 171–179.
3. Savchenko D., Pashchenko E., Kukhareenko S., et al. (2021). Polymer Bulk Composites with Strong Noncovalent Interface Interactions *Lecture Notes in Mechanical Engineering : Confer. Paper*, Odessa, September 7–10, 2021. 343–352.

УДК 678:66.08/.09

DOI: 10.33839/2708-731X-28-1-442-448

**О. О. Ревво**, аспірант; **Є. О. Пащенко**, д-р техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
м. Київ, Україна, 04074, E-mail: lab6\_1@ukr.net*

## КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБАМІДО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ, МОДИФІКОВАНИХ ПОРОШКАМИ ОКСИДІВ

*Запропоновано новий підхід до отримання карбамідо-формальдегідних полімерів, який ґрунтується на модифікуванні вихідних смол нітрилами органічних кислот. Показано, що із збільшенням ступеня наповнення впорядкованість зростає для всіх типів досліджених наповнювачів. Вивчено структуру упорядкованих шарів у наповнених системах на основі модифікованих карбамідо-формальдегідних олігомерів та роль таких шарів у процесі отвердження. Встановлено, що введення до модифікованого зв'язуючого порошків легкоплавкого боратного скла, електрокорунду та оксиду цирконію забезпечує підвищення механічних характеристик матеріалу. Отримані результати свідчать про можливість використання таких композитів для виготовлення абразивного інструменту.*

**Ключові слова:** карбамідо-формальдегідний олігомер, модифікування (функціоналізація) поверхні, отвердження, ступінь впорядкованості

Карбамідо-формальдегідні смоли є широкодоступними в Україні, що зумовлює науковий та практичний інтерес до розроблення композиційних матеріалів на їх основі з підвищеним рівнем експлуатаційних характеристик. У вихідному стані такі смоли формують полімери з недостатніми показниками механічної міцності та хімічної стійкості. З огляду на це запропоновано новий підхід до отримання карбамідо-формальдегідних полімерів, який ґрунтується на модифікуванні вихідних смол нітрилами органічних кислот.

Мета роботи полягає у вивченні властивостей наповнених композицій на основі розроблених модифікованих карбамідо-формальдегідних олігомерів із різними наповнювачами, що можуть бути використані як зв'язуючі у виробництві абразивних матеріалів.

### Матеріали і методи досліджень

Полімери, синтезовані на основі карбамідо-формальдегідних смол із використанням доступних отверджувачів, зокрема фенолів, демонструють високу хімічну стійкість і перевищують поширені епоксидні та феноло-формальдегідні аналоги за показниками міцності на стиск, мікротвердості та модуля пружності у 1,5–2,2 рази. Для модифікації карбамідо-формальдегідних смол додавали нітрили органічних кислот. Як наповнювачі застосовувалися

порошки легкоплавких боратних стекел, синтетичного алмазу, а також електрокорунду, оксиду цирконію та оксиду церію з дисперсністю 3 мкм.

Проводили диференційно-термічний аналіз (ДТА) та мас-спектроскопію. Для аналізу

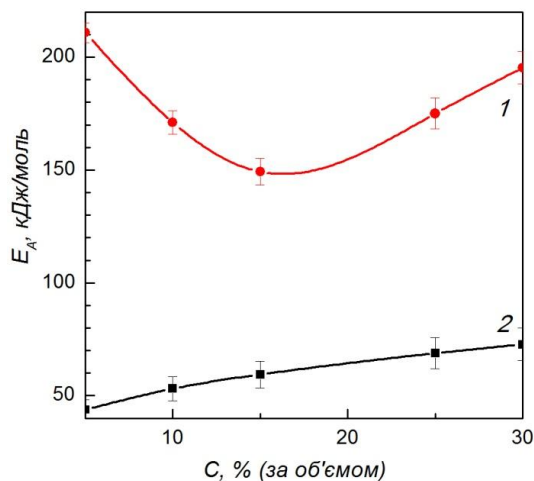


Рис. 1. Залежність енергії активації двох стадій формування наповненого карбамідо-формальдегідного полімеру від об'ємного вмісту порошку боратного скла дисперсністю 40 мкм: індукційна стадія (1), стадія формування молекулярної сітки (2)

частинки наповнювача. Ця стадія має характер індукційного періоду та супроводжується координацією молекул олігомера як у прошарках, що розділяють частинки наповнювача, так і поблизу їхньої поверхні. Енергія активації індукційної стадії, згідно з даними термічного аналізу, становить 150–220 кДж/моль залежно від складу олігомера та об'ємного вмісту наповнювача. На другій стадії відбувається формування тривимірної іонно-ковалентної сітки композита. Енергія активації цього процесу становить 60–75 кДж/моль (рис. 1).

Співвідношення тривалості індукційного періоду та періоду формування власне просторової сітчастої структури може ефективно регулюватися введенням до реакційної системи певних металовмісних похідних. Зокрема, широкі межі такого регулювання було досягнуто при застосуванні хлориду олова (рис. 2). Як критерій структурних змін у системі використовували значення модуля зсуву.

структурних перетворень у модифікованих олігомерних системах у процесі отвердження використовували дані ІЧ-спектроскопії (Nicolet iS10). Спектри реєстрували в діапазоні 4000–400 см<sup>-1</sup> на повітрі. Зразки матеріалу пресували в таблетки з оптично чистим бромистим калієм в співвідношенні 1 : 3. Визначали фізико-механічні властивості наповнених композицій стандартними методами механічних випробувань.

### Результати та їх обговорення

За результатами ДТА процес формування просторово-сітчастої структури під час отвердіння модифікованого карбамідо-формальдегідного олігомера, наповненого порошком легкоплавкого боратного скла, відбувається у дві стадії. На першій стадії спостерігається структурна перебудова рідкого олігомера, який змочує

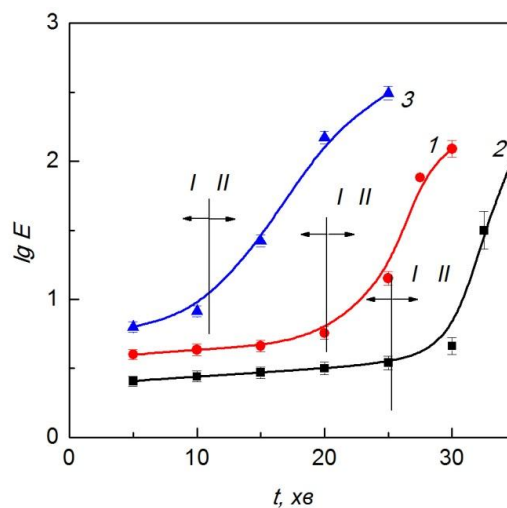


Рис. 2. Вплив хлориду олова на тривалість індукційної стадії (I) та стадії формування сітки (II) під час полімеризації модифікованого олігомера, наповненого порошком боратного скла: полімеризація за відсутності SnCl<sub>2</sub> (1); за присутності: 0,1 М SnCl<sub>2</sub> (2); 0,2 М SnCl<sub>2</sub> (3)

Процес функціоналізації поверхні порошків боратних стекл може здійснюватися шляхом прищеплення певної кількості модифікованого карбамідо-формальдегідного

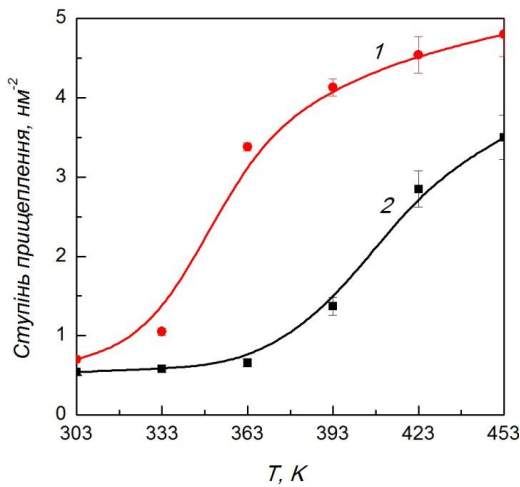


Рис. 3. Залежність ступеня прищеплення модифікованого олігомера до поверхні порошку легкоплавкого боратного скла від температури термообробки за тиску 0,2 МПа у середовищі: ізопропілового спирту (1), диметилформаміду (2)

олігомера з полярними функціональними групами. Для цих цілей можуть також застосовуватися молекули нітриловмісних силанів. Порівняння даних мас-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії засвідчило, що на поверхні порошків боратних стекл, оброблених розчинами модифікованого карбамідо-формальдегідного олігомера, утворюються хемосорбовані шари зі ступенем прищеплення 0,25–6,40 nm<sup>2</sup> (рис. 3).

Як свідчать дані мас-спектрометрії, молекули олігомера, сорбовані поверхнею порошків боратних стекл, поділяються на дві групи за енергією зв'язку з поверхнею. Попереднє прищеплення

низькомолекулярних органічних сполук (нітриловмісного силану) дає змогу ефективно регулювати співвідношення кількостей двох категорій сорбованих молекул (рис. 4, а, б).

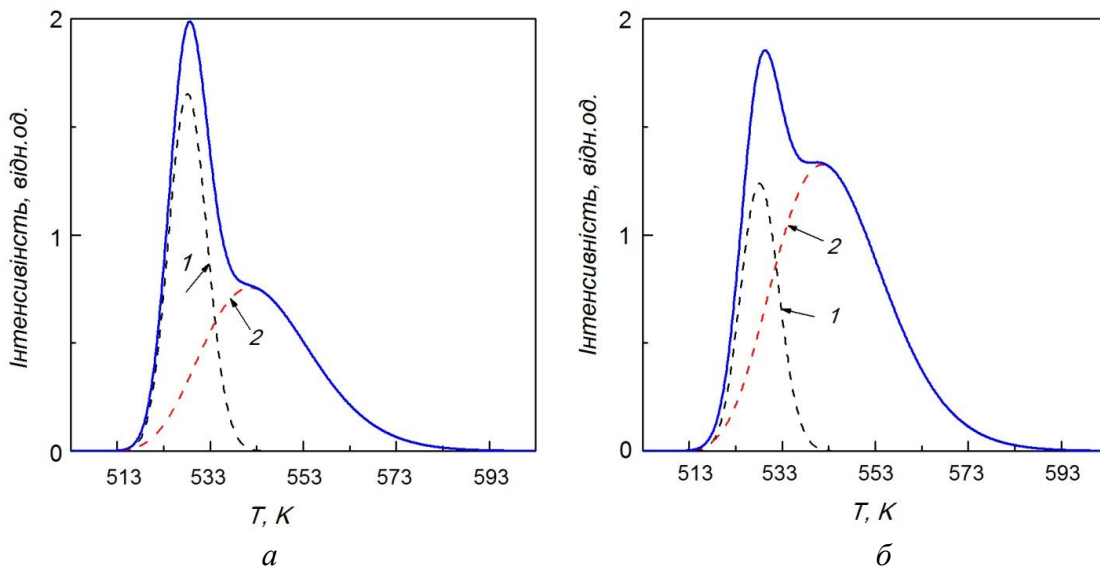


Рис. 4. Спектр термодесорбції молекул олігомера з поверхні частинок легкоплавкого боратного скла: а – частинки скла (40 мкм). Внесок молекул з енергією зв'язку з поверхнею: 29 кДж/моль (1); 59 кДж/моль (2); б – поверхня скла з попередньо прищепленими групами нітриловмісного силану. Внесок молекул з енергією зв'язку з поверхнею: 32 кДж/моль (1); 68 кДж/моль (2)

Виміряні фізико-механічні властивості композитів наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості композитів на основі модифікованого карбамідо-формальдегідного зв'язуючого та різних наповнювачів за кімнатної температури

Показник	Наповнювач		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Легкоплавке боратне скло
Границя міцності на розтягання, МПа	74,1	86,5	93,6
Границя міцності на стиск, МПа	81,9	100,4	105,1
Модуль пружності на згин, ГПа	3,30	3,52	3,48
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	2,1	3,4	3,7
Коефіцієнт тертя ковзання:			
по твердому сплаву ВК15	0,23	0,08	0,14
по титановому сплаву ВТ22	0,15	0,10	0,13
по сталі ШХ15	0,18	0,13	0,20

Взаємодія досліджених олігомерів із діоксидом церію має специфічний характер. За умов використання таких самих концентрацій отверджувача та температури термообробки, як і для інших наповнювачів, процес полімеризації в системі, наповненій СеО<sub>2</sub>, протікає значно повільніше і практично зупиняється на початковій стадії. Помітне підвищення температури, як і збільшення концентрації отверджувача, не призводить до суттєвого поглиблення отвердження олігомера, навіть при багаторазовому збільшенні часу витримки.

Характерно, що введення всіх досліджених дрібнодисперсних наповнювачів у модифіковані олігомери спричиняє значне збільшення температури та часу, необхідних для досягнення достатньо глибокого ступеня отвердження [1, 2]. Відповідні дані, отримані методом ДТА, наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Вплив наповнювачів на швидкість отвердження модифікованих олігомерів та температуру завершення процесу

Склад та дисперсність наповнювача	Вміст наповнювача, % (за об'ємом)	Температура завершення процесу за швидкості нагріву	
		5 °С/хв	10 °С/хв
Легкоплавке боратне скло, 40 мкм	15	180	195
	25	200	210
	40	210	230
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 мкм	15	175	190
	25	190	210
	40	205	240
ZrO <sub>2</sub> , 3 мкм	15	190	200
	25	210	230
	40	220	245

Слід зазначити, що ефект помітного уповільнення полімеризації порівняно з ненаповненою системою (до фактичного блокування отвердження у випадку СеО<sub>2</sub>) проявляється саме для карбамідо-формальдегідних олігомерів, що містять добавку органічних

нітрилів. Немодифіковані олігомери подібної поведінки не демонструють. Кінетика їхнього отвердження незначно змінюється за введення наповнювача, з оксидом церію включно.

Таку поведінку можна пояснити особливостями будови граничних шарів модифікованих органічних олігомерів, що прилягають до поверхні наповнювача. Відомо [3, 4], що адсорбційні шари багатьох органічних речовин, у тому числі різних мономерів і олігомерів, набувають упорядкованої структури поблизу поверхні твердого тіла. Залежно від механізму отвердження та характеру структурних змін, що супроводжують ріст макромолекул, така упорядкованість може як прискорювати, так і уповільнювати полімеризацію.

Досліджені системи, як показано вище, зазнають перебудови головних ланцюгів формованих макромолекул при переході до просунутої стадії отвердження. При цьому у випадку великого об'ємного вмісту дрібнодисперсного наповнювача значна частина зв'язуючого може перебувати у складі упорядкованих адсорбційних шарів. Можна припустити, що залежно від товщини упорядкованих шарів і ступеня впорядкованості ділянок адсорбованих молекул олігомера, у розглянутому випадку буде зменшуватися ступінь отвердження за конкретної температури та часу витримки.

Структуру упорядкованих шарів у наповнених системах на основі модифікованих карбамідо-формальдегідних олігомерів та роль таких шарів у процесі отвердження досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Найбільш зручними для аналізу структуроутворення в будь-яких епоксидних олігомерах є смуги позаплощинних скелетних коливань бензолних ядер у діапазоні  $520\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Ці смуги малопомітні у сильно неупорядкованих системах, але значно підвищують свою інтенсивність за будь-яких структурних змін, пов'язаних із появою впорядкованості.

Вихідні модифіковані олігомери характеризуються дуже низьким ступенем впорядкованості. Із збільшенням ступеня наповнення впорядкованість зростає для всіх типів досліджених наповнювачів, що фіксується за підвищенням інтенсивності смуг поглинання  $520\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Найбільш інтенсивна та вузька смуга властива ІЧ-спектру системи, що містить як наповнювач  $\text{CeO}_2$ . При цьому збільшення об'ємної частки оксиду церію спричиняє виразне підсилення інтенсивності даної смуги поглинання та її зміщення у низькочастотну область. Це можна трактувати так: по-перше, посилюється адсорбційна взаємодія молекул модифікованого олігомера з поверхнею частинок оксиду церію; по-друге, це може свідчити про збільшення кількості упорядкованих шарів олігомера, координаційно зв'язаних із поверхнею наповнювача.

Серед інших досліджених наповнювачів найбільший впорядковувачий ефект на модифіковані олігомери виявляє оксид цирконію. Дещо слабший вплив спостерігається у випадку введення порошку боратного скла та оксиду алюмінію (корунду). При цьому помітне зміщення у низькочастотну область із одночасним звуженням смуги поглинання, що відповідає скелетним коливанням сегментів основних ланцюгів при збільшенні об'ємної частки наповнювача, фіксується лише в системах, наповнених оксидом церію. Це свідчить про специфічно сильну взаємодію  $\text{CeO}_2$  з дослідженими олігомерами, яка зумовлює формування суттєво стабілізованої системи. Результати досліджень методом ІЧ-спектроскопії для реакційних систем із різними наповнювачами наведено в табл. 3.

Як критерій глибини полімеризації використовували смугу  $850\text{--}860\text{ см}^{-1}$ , що пов'язана з валентними коливаннями скелету карбамідо-формальдегідного полімеру. Встановлено, що збільшення глибини отвердження у всіх випадках супроводжується руйнуванням упорядкованого шару молекул олігомера, координаційно зв'язаних із поверхнею наповнювача. Для системи, наповненої  $\text{CeO}_2$ , ступінь впорядкованості шарів олігомера та, ймовірно, міцність їх адсорбційного зв'язку з поверхнею наповнювача виявляються достатньо високими, щоб перешкоджати структурній перебудові нековалентних взаємодій полярного олігомера, які передують формуванню полімерної сітки.

Таблиця 3. Зміна ступеня впорядкованості шарів олігомера, які прилягають до поверхні наповнювача, у процесі полімеризації

Наповнювач	Характеристична смуга поглинання в ІЧ-спектрі, $\text{cm}^{-1}$	Інтенсивність характеристичної смуги (у відн. од.) для часу термообробки отверджувальної системи, хв				
		10	20	30	40	60
$\text{CeO}_2$	500	1,00	1,00	0,96	0,94	0,92
$\text{ZrO}_2$	510	0,86	0,72	0,52	0,43	0,38
Легкоплавке боратне скло	550	0,50	0,40	0,33	0,28	0,23
$\text{Al}_2\text{O}_3$	530	0,28	0,22	0,19	0,16	0,14

Дослідження системи з наповнювачем показало, що діоксид церію значно уповільнює процес полімеризації модифікованих карбамідо-формальдегідних олігомерів, фактично зупиняючи його на проміжній стадії. Натомість введення в модифіковане зв'язуюче порошоків легкоплавкого боратного скла, електрокорунду та оксиду цирконію дозволяє отримувати композити з механічними характеристиками, достатніми для виготовлення абразивного інструменту.

#### Висновки

1. Досліджено вплив наповнювачів ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легкоплавке боратне скло) на впорядковуючий ефект у модифікованих олігомерах. Показано, що із збільшенням ступеня наповнення впорядкованість зростає для всіх типів досліджених наповнювачів.

2. Дослідження системи з наповнювачем  $\text{CeO}_2$  показало значне уповільнення процесу полімеризації модифікованих карбамідо-формальдегідних олігомерів, зупиняючи його на проміжній стадії.

3. Введення в модифіковане зв'язуюче порошоків легкоплавкого боратного скла, електрокорунду та оксиду цирконію дозволяє отримати композити з механічними характеристиками, достатніми для виготовлення абразивного інструменту на основі даних композитів.

**O. O. Revvo, Eu. O. Pashchenko**

*Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine*

#### COMPOSITE MATERIALS BASED ON UREA-FORMALDEHYDE BINDERS MODIFIED WITH OXIDE POWDERS

*A new approach to obtaining urea-formaldehyde polymers is proposed, which is based on the modification of the initial resins with nitriles of organic acids. It is shown that with an increase in the degree of filling, the ordering increases for all types of investigated fillers. The structure of ordered layers in filled systems based on modified urea-formaldehyde oligomers and the role of such layers in the hardening process are studied. It is established that the introduction of low-melting borate glass, electrocorundum and zirconium oxide powders into the modified binder enhances the mechanical properties of the material. The obtained results demonstrate the potential of such composites for the manufacture of abrasive tools.*

**Key words:** *urea-formaldehyde oligomer, surface modification (functionalization), curing, degree of ordering*

### Література

1. Pashchenko E., Savchenko D., Kukharenko S., Kaidash O., Romanenko Y., Potipaka Y. Features of the formation processes of three-dimensional cross-linked hybrid organic-inorganic polymers based on oligophenolates of vanadium, iron, and copper. *Proceedings 2021 IEEE 11th Int. conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP-2021: Odesa, Ukraine, September 5–11, 2021. P. 5–8.
2. Пащенко Е.А., Лажевская О.В., Сильченко Я.Л., Клименко Н.Г. Алмазно-абразивные композиты на основе комплексных производных металлов. *Сверхтвердые материалы*. 2004. № 5. С. 34–42.
3. Pashchenko E., Savchenko D., Kaidash O., Kukharenko S., Rumiantseva Y., Buriachek O. Synthesis of hybrid partially oxidized nanodispersed metal particles with simultaneous surface functionalization. *Proceedings 2020 IEEE 10th Int. conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP 2020: Sumy, Ukraine. November 9–13, 2020. 01NSSA04, P. 14–17.
4. Тростянская Е.Б. Отверждение олигомеров на поверхности минеральных наполнителей. Наполнители полимерных материалов. М.: МДНТП, 1969. С. 3–8.

Надійшла 15.09.25

### References

1. Pashchenko, E., Savchenko, D., Kukharenko, S., et al. (2021). Features of the formation processes of three-dimensional cross-linked hybrid organic-inorganic polymers based on oligophenolates of vanadium, iron, and copper. *Proceedings 2021 IEEE 11th Int. conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP-2021. (p. 5–8). Odesa, Ukraine.
2. Pashchenko, E. A., Lazhevskaya, O. V., Silchenko, Ya. L., & Klimenko, N. G. (2004). Diamond-abrasive composites based on complex derivatives of metals. *Sverkhтвердые материалы – Superhard Materials*, (5), 34–42.
3. Pashchenko, E., Savchenko, D., Kaidash, O., et al. (2020). Synthesis of hybrid partially oxidized nanodispersed metal particles with simultaneous surface functionalization. *Proceedings 2020 IEEE 10th Int. conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP 2020. (p. 14–17). 01NSSA04. Sumy.
4. Trostianskaya, E. B. (1969). *Otverzhdienie olihomerov na poverkhnosti myneralnykh napolnitelei. Napolniteli polymernykh materialov [Curing of oligomers on the surface of mineral fillers. Fillers of polymeric materials]*. MDNTP [in Russian].