

УДК 678.664:661.183

**Ю.В. Савельев, А.И. Перехрест, Т.В. Травинская, Л.П. Робота, О.А. Савельева,  
Н. Канеллополоус, К. Пападополоус, К. Агиамарниоти, К. Пападокостаки****МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В СИСТЕМЕ ПОЛИУРЕТАН—АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ \***

Исследована природа и характер взаимодействий полимерной матрицы и косточкового активированного угля (КАУ) моделированием соответствующих процессов и их изучением методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Обнаружено, что полярные группы (аминные, мочевиные, уретановые, семикарбазидные), входящие в химическую структуру полиуретанов и полиуретансемикарбазидов, претерпевают существенные изменения при формировании композиций органическое соединение — КАУ.

Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с новыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Активированный уголь успешно используется в качестве наполнителя для получения полимерных композиций различного назначения [1]. При создании таких материалов важную роль имеет характер и степень межфазных взаимодействий, а также возможность химических и физико-химических взаимодействий между функциональными группами полимеров и активированного угля. Известно [2, 3], что при активации или высокотемпературной обработке угля на поверхности угольных кристаллитов образуются валентно-ненасыщенные атомы. По данным ИК-спектроскопии [4], уголь, обработанный различными окислителями при 400—450 °С, содержит поверхностные периферийные кислородсодержащие функциональные группы — карбоксильные, карбонильные, лактонные.

Одним из основных факторов, определяющих свойства композиционных материалов, является адгезия полимеров к твердым поверхностям. Адсорбционные явления на межфазных границах приводят к образованию адсорбционного слоя, отличающегося по своим физико-химическим характеристикам от материала в объеме полимера. На границе раздела полимер—наполнитель могут образовываться как химические, так и физические связи. Адгезионная связь между соединяемыми элементами тем прочнее, чем ниже внут-

ренние напряжения, являющиеся следствием адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз. С этой точки зрения перспективным может быть использование полимеров блочного типа, поскольку блоки различной природы могут селективно взаимодействовать с поверхностью наполнителя вследствие их различного сродства к поверхности. Это характерно в первую очередь для полиуретанов на основе производных гидразина, простых и сложных полиэфиров. Присущая этим полиуретанам полимолекулярность позволяет значительно уменьшить или даже исключить возникновение внутренних напряжений, что приводит к упрочнению связей в системе полимер—наполнитель. Кроме того, в макромолекуле полиуретанов присутствует большое количество полярных групп, таких, как  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ , которые способны к образованию связей с активными центрами углеродной поверхности.

В данной работе исследована природа и характер взаимодействия полимерной матрицы и косточкового активированного угля (КАУ) моделированием соответствующих процессов и их изучением методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В качестве моделей, отображающих основные функциональные фрагменты полимерных матриц на основе полиуретана и полиуретансемикарбазиды, были выбраны следующие мономерные соединения: мочевины ( $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ); этилуретан (ЭУ)  $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ; семикарбазид (СМ)  $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$ .

\* Работа выполнена при финансовой поддержке NATO Science for Peace Program, проект SfP977995.

Данные ИК- и ЯМР-спектров исходных соединений и их композиций с активированным углем

Образец	ИК-спектроскопия ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )	$^1\text{H}$ ЯМР: хим. сдвиг (м.д.)	$^{13}\text{C}$ ЯМР: хим. сдвиг (м.д.)
Мочевина	3339, 3442 — $\nu \text{NH}_2$ (свободн. и ассоцииров.); 1670 — $\nu \text{C}=\text{O}$ (Амидная I); 1623 — $\delta \text{NH}_2$ (Амидная II)	5.46, с, $\text{NH}_2$	159.76, с, $\text{C}=\text{O}$
Мочевина + КАУ (50/50 % вес.)	3015, 3433 — $\nu \text{NH}_2$ ; 1728 — $\nu \text{C}=\text{O}$ ; 1668 — $\nu \text{C}=\text{O}$ ; 1589 — $\delta \text{NH}$	5.42, с, $\text{NH}_2$ ; 7.05, с; 7.35, с	152.09, с, $\text{C}=\text{O}$
Этилуретан	3270, 3416, 3549 — $\nu \text{NH}_2$ ; 2991, 2917 — $\nu \text{C}-\text{H}$ ( $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ ), 1695 — $\nu \text{C}=\text{O}$ (Амидная I); 1617 — $\delta \text{NH}_2$ (Амидная II); 1077 — $\nu -\text{O}-\text{CH}_2-$ ; 790 — внеплоск. $\delta \text{C}=\text{O}$	1.11–1.19, м, $\text{CH}_3$ ; 3.89–3.97, м, $\text{CH}_2$ ; 6.41, ус, $\text{NH}_2$	14.65, с, $\text{CH}_3$ ; 59.15, с, $\text{OCH}_2$ ; 159.79, с, $\text{C}(\text{O})\text{O}$
Этилуретан + КАУ (90/10 % вес.)	3431, 3208 — $\nu \text{NH}_2$ ; 2986, 2916 — $\nu \text{C}-\text{H}$ ( $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ ), 1690 — $\nu \text{C}=\text{O}$ ; 1616 — $\delta \text{NH}_2$ ; 1079 — $\nu -\text{O}-\text{CH}_2-$ ; 790 — $\delta \text{C}=\text{O}$	1.10–1.16, м, $\text{CH}_3$ ; 3.89–3.97, м, $\text{CH}_2$ ; 6.38, ус, $\text{NH}_2$	14.60, с, $\text{CH}_3$ ; 59.15, с, $\text{OCH}_2$ ; 157.50, с, $\text{C}(\text{O})\text{O}$
Этилуретан + КАУ (50/50 % вес.)	3540, 3420 — $\nu \text{NH}_2$ ; 1700 — $\nu \text{C}=\text{O}$ ; 1617, 1638 — $\delta \text{NH}_2$ ; 1065 — $\nu -\text{O}-\text{CH}_2-$	1.11–1.16, м, $\text{CH}_3$ ; 3.89–3.96, м, $\text{CH}_2$ ; 6.41, ус, $\text{NH}_2$	14.60, с, $\text{CH}_3$ ; 59.15, с, $\text{OCH}_2$ ; 157.50, с, $\text{C}(\text{O})\text{O}$
Семикарбазид	3056, 3207, 3403 — $\nu \text{NH}_2$ , $\text{NH}$ ; 1686, 1670 — $\nu \text{C}=\text{O}$ ; 1605 — $\delta \text{NH}_2$ ; 1511 — $\delta \text{NH}$ ; 1464, 1429 — Амидная IV $\text{NH}_2$ ; 1297 — Амидная III $\text{NH}$ ; 762 — $\delta \text{C}=\text{O}$	7.55, с, $\text{NH}$ ; 5.41, с, $\text{NH}_2$ ; 5.85, с, $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$	159.53, с, $\text{C}=\text{O}$
Семикарбазид + КАУ (90/10 % вес.)	3521, 3450, 3277, 3177 — $\nu \text{NH}_2$ , $\text{NH}$ ; 1705 — $\nu \text{C}=\text{O}$ ; 1632, 1611 — $\delta \text{NH}_2$ ; 1405, 1497 — Амидная IV $\text{NH}_2$ ; 1238 — Амидная III $\text{NH}$ ; 753 — $\delta \text{C}=\text{O}$	4.76, с; 5.26, с; 7.70, с, $\text{NH}$ ; 5.46, с, $\text{NH}_2$ ; 6.26, с; 5.87, м, $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$	156.02, с, $\text{C}=\text{O}$
Семикарбазид + КАУ (50/50 % вес.)	3521, 3480, 3413 — $\nu \text{NH}_2$ , $\text{NH}$ ; 3177, 3277 — своб. $\text{NH}_2$ , $\text{NH}$ ; 1708 — $\nu \text{C}=\text{O}$ , 1617, 1630 — $\delta \text{NH}_2$	4.79, с; 5.283, с; 7.72, с, $\text{NH}$	156.02, с, $\text{C}=\text{O}$

В качестве наполнителя использовали КАУ, полученный в виде фракции с размером частиц 0.1–0.25 мм. Образцы, содержащие 10 и 50 % вес. КАУ, готовили сплавлением мономеров с КАУ при температуре плавления в течение 5–10 мин до получения однородной смеси с последующей стабилизацией полученных продуктов закалкой в жидком азоте.

ИК-исследования проводили на спектрометре Magna 550 FT IR, Nicolet, USA с программным обеспечением OMNIC 1.2a, Nicolet Instrument Corp. Образцы готовили в виде таблеток прессованием с KBr. В качестве фона для корректировки базовой линии использовали спектр пропускания таблетки высушенного KBr.

Спектры ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) регистрировали с помощью спектрометра ЯМР AC 250 фирмы Брукер при частоте 250 МГц для  $^1\text{H}$  и 50.3 МГц для  $^{13}\text{C}$  в дейтерированном диметилсульфоксиде- $d_6$  при 278 К. Спектры обрабатывали с помощью программы Местре-С23. Образцы с КАУ перед снятием спектров фильтровали.

Объекты исследования и данные ИК- и ЯМР-спектроскопии изученных систем представлены в таблице.

**Мочевина.** ИК-спектроскопия. В области поглощения  $\text{C}=\text{O}$ -групп имеются два совмещенных пика: 1670 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1623  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{NH}}$ ) — амидные полосы I и II соответственно [5–7]. При переходе к модели мочевина—КАУ (50/50 % вес.) следует отметить значительное изменение спектра в области 1500–1800  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). Наблюдаются две полосы поглощения при 1728 и 1668  $\text{см}^{-1}$ , кроме того, четко проявляется пик с максимумом поглощения 1589  $\text{см}^{-1}$  (амидная полоса II вторичного амида). Значительные изменения происходят также в области 1300–1500  $\text{см}^{-1}$  — пик с максимумом 1454  $\text{см}^{-1}$  расщепляется на несколько малых пиков, появляется пик с максимумом 1361  $\text{см}^{-1}$ . Существенно меняется картина в области поглощения  $\text{NH}_2$ -групп: проявляются два пика с максимумами поглощения 3433 и 3015  $\text{см}^{-1}$ .

**ЯМР-спектроскопия:**  $^{13}\text{C}$ -спектры. В  $^{13}\text{C}$ -спектре мочевины (таблица) наблюдается сигнал в

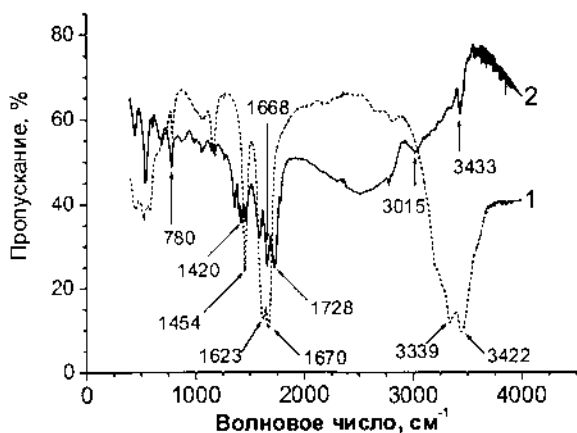


Рис. 1. ИК-спектры пропускания мочевины (1) и композиции мочевины / КАУ (50/50 % вес.) (2).

виде синглета с химическим сдвигом 159.76 м.д., что соответствует атому углерода карбонильной группы. В спектре мочевины—КАУ (50/50 % вес.) происходит смещение пика, отвечающего углероду карбонильной группировки до 152.09 м.д. и снижение интенсивности сигнала.

**<sup>1</sup>H-спектры.** Сигнал первичного амида имеет вид острого пика с химическим сдвигом 5.46 м.д. и интенсивностью 1 (рис. 2). В <sup>1</sup>H-спектре мочевины / КАУ (50/50 % вес.), помимо отмеченного сигнала NH<sub>2</sub> (5.42 м.д.), появляются два дополнительных пика с химическими сдвигами 7.35 и 7.05 м.д.

**Этилуретан. ИК-спектроскопия.** Как видно из рис. 3, для образца ЭУ / КАУ (90/10 % вес.), в основном, сохраняется положение пиков [7, 9]. Основные изменения наблюдаются в областях поглощения групп, участвующих в образовании водородных связей. Область валентных колебаний

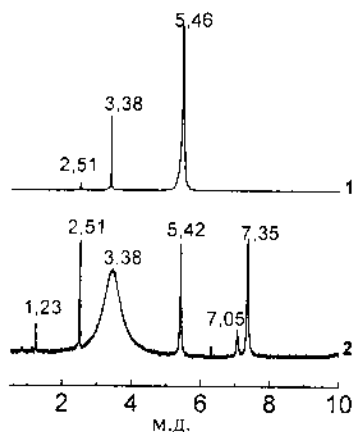


Рис. 2. ПМР-спектры мочевины (1) и композиции мочевины / КАУ (50/50 % вес.) (2).

NH<sub>2</sub>-групп становится более "размытой". Такой же становится полоса поглощения СО-группы, максимум смещается в низкочастотную область с 1695 до 1690 см<sup>-1</sup>. Не различается пик с максимумом 1638 см<sup>-1</sup>. Значительные изменения по сравнению с этилуретаном наблюдаются в ИК-спектре композиции ЭУ / КАУ (50/50 % вес.). Полоса поглощения СО-группы по форме аналогична пику в спектре композиции ЭУ / КАУ (90/10 % вес.), максимум сдвигается с 1695 до 1700 см<sup>-1</sup> с уменьшением относительной интенсивности (рис. 3). Два пика (1617 и 1638 см<sup>-1</sup>) — δ<sub>NH<sub>2</sub></sub>, сохраняют свое положение, однако увеличивается интенсивность пика 1638 см<sup>-1</sup>. На пике 1617 см<sup>-1</sup> по-

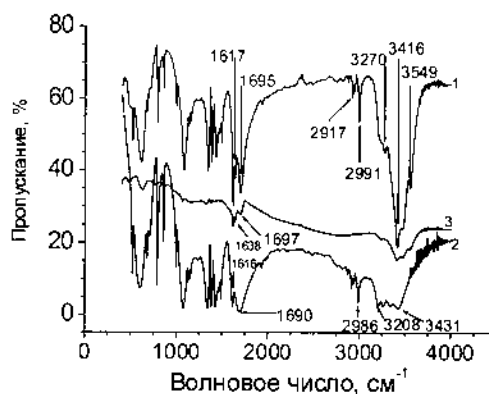


Рис. 3. ИК-спектры пропускания этилуретана (1) и композиций этилуретан / КАУ (90/10 % вес.) (2), этилуретан / КАУ (50/50 % вес.) (3).

является плечо, простирающееся до 1500 см<sup>-1</sup> (δ<sub>NH</sub> вторичного амида). Изменяются форма и интенсивность пиков в области поглощения NH-групп (аналогично изменениям в спектре композиции ЭУ / КАУ 90/10 % вес., однако в большей степени). Значительно уменьшается относительная интенсивность пика, характеризующего поглощение сложноэфирного фрагмента (1341 см<sup>-1</sup>).

**ЯМР-спектроскопия. <sup>13</sup>C-спектры.** В <sup>13</sup>C-спектре этилуретана четко просматриваются три полосы-синглета, характерные для трех имеющихся группировок — СО (159.79 м.д), ОСН<sub>2</sub> (59.15 м.д.) и СН<sub>3</sub> (14.65 м.д.). В спектре ЭУ / КАУ 90/10 происходит снижение интенсивности полосы СО с одновременным ее смещением (157.5 м.д.) Сигналы групп ОСН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> практически не меняются по интенсивности, имея те же химические сдвиги: 59.15 м.д. — ОСН<sub>2</sub>, 14.6 м.д. — СН<sub>3</sub>. В спектре ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) отмечено смещение сигнала СО (157.5 м.д.), такое же, как в спектре с ЭУ / КАУ (90/10 % вес.) (таблица).

**<sup>1</sup>H-спектры.** В спектре отмечается уширен-

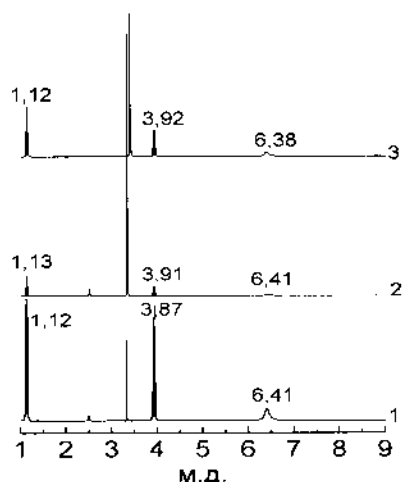


Рис. 4. ПМР-спектры этилуретана (1) и композиций этилуретан / КАУ (50/50 % вес.) (2), этилуретан / КАУ (90/10 % вес.) (3).

ный синглет, соответствующий протонам амидной группировки, триплет с химическим сдвигом в области 3.88—3.96 м.д., который может быть отнесен к протонам  $\text{OCH}_2$  и мультиплет 1.107—1.197 м.д., соответствующий метильным протонам (таблица, рис. 4). В ПМР-спектре ЭУ / КАУ (90/10 % вес.) новые сигналы не появляются, происходит лишь снижение интенсивности и смещение мультиплета метильных протонов  $\text{CH}_3$  (1.107—1.194 м.д.) и уширение синглета протонов амидной группировки до 6.38 м.д. Протоны метиленовых групп проявляются в виде триплета в области 3.88—3.97 м.д. Химический сдвиг сигнала протонов амидной группировки в образце ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) возвращается в положение, как в исходном этилуретане. Химические сдвиги  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OCH}_2$ -протонов аналогичны таковым в ЭУ / КАУ (90/10 % вес.).

**Семикарбазид. ИК-спектроскопия** (рис. 5). При введении в СМ активированного угля (композиция СМ / КАУ 90/10 % вес.) в области поглощения  $\text{NH}$ -групп проявляются малоинтенсивные пики ( $3450$  и  $3521 \text{ см}^{-1}$ ) и широкая полоса  $3300$ — $2800 \text{ см}^{-1}$  — ассоциированные и свободные  $\text{NH}$ -,  $\text{NH}_2$ -группы. Максимум поглощения  $\text{CO}$ -группы смещается с  $1686$  до  $1705 \text{ см}^{-1}$ , не наблюдается столь явное разделение с пиками  $\delta_{\text{NH}_2}$ , проявляющихся в виде плечей с максимумами  $1632$  и  $1612 \text{ см}^{-1}$  (смещение в высокочастотную область по сравнению с семикарбазидом), не проявляется пик с максимумом  $1511 \text{ см}^{-1}$  (амид II) вследствие расширения пика деформационных колебаний первичных  $\text{NH}_2$ -групп. Сохранение структуры вто-

ричного амида (фрагмент  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ ) подтверждается наличием пика с максимумом  $1238 \text{ см}^{-1}$  (амидная полоса III). Пик, обусловленный внеплоскостными колебаниями  $\text{CO}$ -группы, расщепляется, основная полоса смещается в низкочастотную область (с  $762$  до  $753 \text{ см}^{-1}$ ), существенно изменяется картина скелетных колебаний. В ИК-спектре СМ / КАУ (50/50 % вес.) пик поглощения  $\text{CO}$ -группы имеет ту же форму, что и в спектре образца СМ / КАУ (90/10 % вес.), с еще большим смещением в высокочастотную область до  $1708 \text{ см}^{-1}$ . Полосы деформационных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы смещены в высокочастотную область ( $1617$ ,  $1630 \text{ см}^{-1}$ ), полоса амид II вторичного амида не проявляется. Поглощение  $\text{NH}_2$ -,  $\text{NH}$ -групп существенно изменяется, смещается в высокочастотную область, оставаясь размытой, интенсивность уменьшается.

**ЯМР-спектроскопия.  $^{13}\text{C}$ -спектры.** В спектре исходного СМ присутствует очень слабый сигнал при  $159.53$  м.д., который может быть отнесен к группе  $\text{C}=\text{O}$ . В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре СМ / КАУ (90/10 % вес.) наблюдается смещение сигнала, отвечающего  $\text{C}=\text{O}$  ( $156.02$  м.д.) с одновременным увеличением его интенсивности. В композиции СМ / КАУ (50/50 % вес.), сигнал  $\text{C}=\text{O}$  слабее, чем в СМ / КАУ 90/10, но в то же время, больше, чем в исходном соединении (таблица).

**$^1\text{H}$  спектры.** Протоны  $\text{NH}$  алифатических и ароматических аминов поглощают в области  $3.0$ — $0.5$  и  $5.0$ — $3.0$  м.д. соответственно [10]. Сигнал амидного протона  $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})$  проявляется в виде синглета при  $5.85$  м.д. Синглет протона вторичного амина  $\text{NH}$  и уширенный синглет протона первичного  $\text{NH}_2$  амина зарегистрированы при  $7.55$  и  $5.41$  м.д. соответственно (таблица).  $^1\text{H}$ -спектр

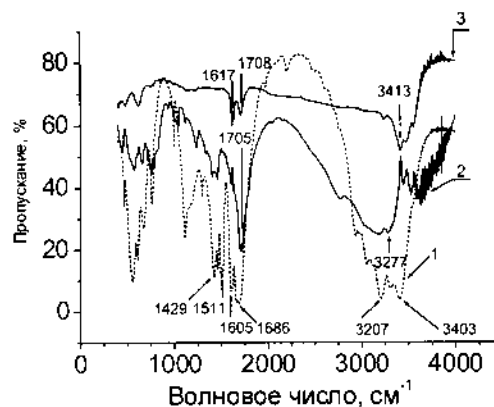


Рис. 5. ИК-спектры пропускания семикарбазид (1) и композиций семикарбазид / КАУ (90/10 % вес.) (2), семикарбазид / КАУ (50/50 % вес.) (3).

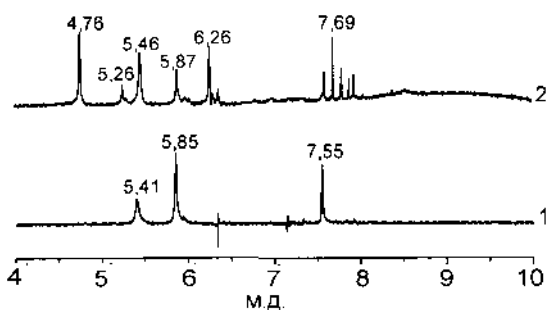


Рис. 6. ПМР-спектры семикарбазида (1) и композиции семикарбазид / КАУ (90/10 % вес.) (2).

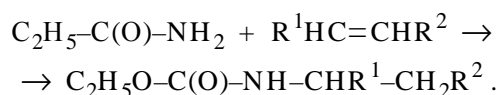
СМ / КАУ (90/10 % вес.) (рис. 6) значительно отличается от спектра исходного образца. Наблюдается расщепление сигнала с химическим сдвигом 7.55 м.д. на мультиплет. Можно заметить снижение интенсивности сигнала амидного протона группы  $\text{NH}_2(\text{CO})$  (5.88 м.д.) с одновременным увеличением интенсивности сигнала 5.46 м.д.. Появляются новые сигналы с химическим сдвигом 6.26 (синглет), 5.26 (синглет) и 4.76 м.д. (синглет), а также очень уширенный и размытый сигнал в области 8.0—10.0 м.д.

В ПМР-спектре СМ / КАУ (50/50 % вес.) наблюдается значительное снижение интенсивности и сдвиг сигнала протонов вторичного амина  $\text{NH}$  (7.72 м.д.) (таблица). Сигналы с химическим сдвигом 5.28 и 4.79 м.д. уменьшаются в сравнении с СМ / КАУ (90/10 % вес.). Не проявляется сигнал  $\text{NH}_2(\text{CO})$ . Так же, как и в СМ / КАУ 90/10, заметен размытый сигнал в области 8.0—10.0 м.д. Как и ожидалось, интенсивность  $^1\text{H}$  сигналов уменьшается с увеличением количества введенного в систему угля.

Известно, что сигнал карбонильной группы мочевины в ЯМР-спектрах находится при 161.2 м.д., а в случае биурета он обнаруживается при 156.1 м.д. [8]. В нашем случае при получении композиции мочевины—КАУ смещение сигнала  $\text{CO}$ -группы (159.76—152.09 м.д.) в ЯМР-спектрах  $^{13}\text{C}$ , а также появление пика с максимумом  $1728\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектре может быть объяснено образованием карбонила, сопряженного с иными функциональными группами, чем в мочеине [11]. Так, в органической химии известен факт образования биурета при нагревании мочевины [12]:  $2\text{NH}_2\text{-C(O)-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{-C(O)-NH-C(O)-NH}_2$ . Кроме того, возможно взаимодействие  $\text{NH}_2$ -групп с ненасыщенными связями активированного угля (присоединение по типу реакции Михаэля). Возможна также конденсация мочевины

с альдегидными группами, которые могут присутствовать в активированном угле. Все эти реакции сопровождаются образованием химических структур, включающих группировки вторичных амидов. Данные ИК-спектроскопии подтверждают факт взаимодействия  $\text{NH}_2$ -групп мочевины с функциональными группами на поверхности угля. Появление в ИК-спектре полосы с максимумом  $1589\text{ см}^{-1}$ , вероятно, связано с образованием структуры, включающей группировки вторичных амидов и может рассматриваться как амидная полоса II вторичного амида. Появление новых сигналов 7.35 и 7.05 м.д. в ПМР-спектре мочевины с углем может быть обусловлено химическими превращениями  $\text{NH}_2$ -групп, а также физическим взаимодействием протонов амидной группировки с кислородом функциональных групп, входящих в состав угольной матрицы.

В  $^{13}\text{C}$ -спектрах ЭУ с 10 % вес. КАУ (образец 4) и 50 % вес. КАУ (образец 5) наблюдается смещение сигнала  $\text{C}=\text{O}$  с 159.8 до 157.5 м.д. с одновременным снижением интенсивности в образце 4 и ее увеличением в образце 5. С повышением содержания угля происходит перераспределение водородных связей, в которых может участвовать карбонил этилуретана. Возможно, в композиции ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) водородные связи с участием карбонильной группы частично разрушаются вследствие наличия более сильных протонодоноров или частично происходит трансформация  $\text{C}=\text{O}$ . Уменьшение интенсивности пиков валентных колебаний группы  $\text{CH}_2$  ( $2991\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_3$  ( $2917\text{ см}^{-1}$ ) с введением 10 % вес. КАУ (образец 4) и последующее их значительное снижение в ИК-спектре ЭУ / КАУ (50/50 % вес.) коррелирует с  $^{13}\text{C}$  ЯМР-данными. Интенсивность сигналов  $\text{CH}_2$ -протонов с увеличением количества угля в системе закономерно уменьшается при незначительном их уширении, при этом химический сдвиг сигналов не изменяется. Незначительное снижение интенсивности сигнала  $\text{NH}_2$ -протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре образца 4 не совсем согласуется с данными ИК-спектроскопии, где наблюдается значительное снижение интенсивности полосы и "размытость" области валентных  $\text{NH}_2$ -колебаний, что можно объяснить вступлением  $\text{NH}_2$ -группы в химические реакции с ненасыщенными связями, алкилирования, ацилирования и т.д., например:



Данное предположение подтверждается по-



лярных (в том числе водородных) связей. Частичное разрушение водородных связей с участием карбонильной группы может означать наличие в активированном угле более сильных протонодоноров. Значительные изменения характера и положения полос поглощения карбонильных групп (в сочетании с изменением характера скелетных колебаний) может служить доказательством химических превращений мочевиновых, уретановых, сложноэфирных фрагментов либо образованием сильных донорно-акцепторных комплексов с функциональными группами активированного угля. Проведенные модельные исследования свидетельствуют о том, что активность полярных фрагментов полиуретанов (полиэфируретанов, полимочевинуретанов, полиацилсемикарбазидуретанов) в химических и физико-химических превращениях при взаимодействии с активированным углем увеличивается в следующем ряду: аминные, мочевиновые, ацилсемикарбазидные, уретановые. Варьирование природы и количества полярных фрагментов в цепи полиуретана с учетом полученных данных позволит регулировать степень и характер межфазных взаимодействий между полимерной матрицей и активированным углем и, как следствие, структуру и важные в практическом смысле характеристики композиций полиуретан—активированный уголь: сорбционные и механические (эластичность, прочность при разрыве, ударная вязкость) свойства.

Таким образом, полярные группы (мочевиновые, уретановые, семикарбазидные), входящие в химическую структуру полиуретанов и полиуретансемикарбазидов, претерпевают существенные изменения при формировании композиций органическое соединение—КАУ. На основании проведенных исследований модельных систем можно утверждать, что при образовании композиций полиуретан—активированный уголь между полимерной матрицей и наполнителем осуществляются химические и физико-химические взаимодействия. Активированный уголь, имеющий в структуре реакционноспособные функциональные группы, выступает не только как наполнитель, придающий композиции сорбционные свойства, но и как физико-химический модификатор полиуретанового связующего.

РЕЗЮМЕ. Досліджено природу та характер взаємодій полімерної матриці та кісточкового активованого вугілля (КАУ) шляхом моделювання відповідних процесів та їх вивчення методами ІК- та ЯМР-спектроскопії. Знайдено, що полярні групи (амінні, сечовинні, уретанові, семикарбазидні), які входять до хімічної структури поліуретанів та поліуретансемикарбазидів, зазнають суттєвих змін при формуванні композицій органічна сполука—КАУ.

SUMMARY. Nature and character of the interaction between polymer matrix and drupe active carbon have been investigated by means of modelling of appropriate processes and their study by IR- and NMR-spectroscopy. It was detected that polar groups (amine, urea, urethane, semicarbazide), which enter in chemical structure of polyurethane and polyurethanesemicarbazide, undergo essential changes on the formation process of organic compound—active carbon composition.

1. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабакин О.Э. // Тр. VII Междунар. конф. по теорет. вопросам адсорбции. -М.: ПАИМС. -1995. -Т. 1. -С. 88—96.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoecki F. Active Carbon. -New York: Marcel Dekker, 1988.
3. Boehm H.P., Voll M. // Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff.-I. Adsorption von Saurian Carbon. -1970. -8, № 2. -P. 227—240.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
5. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектров в органической химии. - М.: Мир, 1967
6. Ватулев В.Н., Лантуй С.В. Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев.: Наук. думка, 1987.
7. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия. -М.: Мир, 1982.
8. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. -М: Мир, 1975.
9. Браун Д., Флойд А. Спектроскопия органических веществ. -М.: Мир, 1992.
10. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М: Мир, 1977.
11. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1970.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
13. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. -М.: Атомиздат, 1969.
14. Miyamoto T., Cantow H.I. // Macromolec. Chem. -1972. -43. -P. 162.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Физико-химический институт, Национальный  
научно-исследовательский центр Греции "Демокритос", Афины

Поступила 15.06.2005