

УДК 541(64+127):547.239

## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ДИИЗОЦИАНАТОВ С АГЕНТАМИ УДЛИНЕНИЯ ЦЕПИ

© 2006 г. М. А. Заверкина, В. П. Лодыгина, В. В. Комратова,  
Е. В. Стобун, Э. Р. Бадамшина

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 19.07.2005 г.

Принята в печать 27.09.2005 г.

Исследована кинетика реакций полиуретанообразования на примере взаимодействия гексаметилендиизоцианата, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 2,4-толуилендиизоцианата с агентами удлинения цепи – 1,3- и 1,4-бутандиолами. Получены расчетные значения констант скорости парных взаимодействий функциональных групп диолов и дизоцианатов. Рассмотрено влияние природы дизоцианатов и строения диолов на кинетику реакций. На конечном этапе полиуретанообразования происходит выравнивание реакционной способности ароматического 2,4-толуилендиизоцианата и алифатического гексаметилендиизоцианата. Изучено влияние катализатора дигидрида олова на реакционную способность функциональных групп. Показано, что в присутствии катализатора наблюдается нивелирование реакционной способности функциональных групп несимметричных молекул. Установлено влияние строения диолов на термические свойства полиуретановых блок-сополимеров.

Полиуретановые блок-сополимеры с чередующимися жесткими и гибкими блоками относятся к термоэластопластам – полимерам, которые в условиях эксплуатации, подобно эластомерам, способны к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах ведут себя подобно термопластам. Такое поведение обусловлено строением блок-сополимеров, в которых гибкими блоками являются полиэфирные составляющие, а жесткие блоки образованы уретановыми фрагментами, способными к формированию физической сетки. Блок-сополимеры получают взаимодействием дизоцианатов с олигодиолами и агентами удлинения цепи, как правило, низкомолекулярными диолами. Свойства полимеров зависят как от природы и структуры исходных реагентов, так и от соотношения и длины гибких и жестких блоков, молекулярно-массовых параметров блок-сополимеров ПУ, которые в свою очередь определяются кинетикой реакций, протекающих при формировании этих полимеров. Одной из таких реакций является взаимодействие дизо-

цианатов с агентами удлинения цепи, например, с бутандиолами.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей реакции полиуретанообразования на примере взаимодействия дизоцианатов с 1,3- и 1,4-бутандиолами. Постановка задачи продиктована отсутствием литературных данных по кинетическим исследованиям такого рода взаимодействий, поскольку в опубликованных к настоящему времени работах объектами изучения являются в основном низкомолекулярные монофункциональные спирты [1–4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3- и 1,4- бутандиолы (1,3-БД и 1,4-БД) фирмы “Aldrich” очищали по стандартным методикам [5]. Содержание гидроксильных групп составляло 99.9% от теоретического.

Дизоцианаты (2,4-толуилендиизоцианат (**ТДИ**), 1,6-гексаметилендиизоцианат (**ГМДИ**) и 4,4'-дифенилметандиизоцианат (**МДИ**) фирмы “Aldrich”) перегоняли под вакуумом при 50–

E-mail: zav@icp.ac.ru (Заверкина Марина Александровна).

55°/12 Па, хранили в запаянных ампулах. Содержание изоцианатных групп составляло 99.9% от теоретического.

Хлористый метилен, хлороформ и диглим очищали по стандартным методикам [5]. Добавки стабилизатора (спирта) удаляли обработкой диизоцианатом с последующей перегонкой. Чистоту растворителей контролировали спектрально.

Реакции 1,3-БД и 1,4-БД с МДИ, ТДИ и ГМДИ проводили в среде диглима при стехиометрическом соотношении функциональных групп  $(c_{\text{NCO}})_0 = (c_{\text{OH}})_0 \approx 1.12 \text{ г-экв/л}$ , в скоростном термостатируемом микросмесителе в атмосфере аргона при температуре 20°C. Диглим был выбран в качестве растворителя, моделирующего олигоэфирную среду при формировании блок-сополимеров. Катализическую реакцию изучали в присутствии дибутилдилаурина олова,  $c_{\text{кат}} = 4 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ . ММ полученных ПУ, определенные методом ГПХ [6], лежат в интервале  $(10-12) \times 10^3$ .

Кинетику реакции диизоцианатов с бутандиолами изучали методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения, соответствующей антисимметричному валентному колебанию группы NCO ( $\nu_{\text{NCO}} \sim 2270 \text{ см}^{-1}$ ). ИК-спектры растворов реакционной смеси в хлористом метилене (для реакций с ТДИ, ГМДИ) и в хлороформе (для реакций с МДИ) регистрировали на спектрофотометре "Specord M-82". Необходимые для расчета концентраций коэффициенты мольной экстинкции  $\epsilon$  получали из соответствующих калибровочных зависимостей (815.5, 1440.0 и 1091.3 л/г-экв см для ГМДИ, ТДИ и МДИ соответственно).

Эффективные константы скорости реакций ГМДИ и МДИ с бутандиолами определяли по прямолинейным участкам анаморфоз кинетических кривых. Несимметричность ТДИ проявляется в наличии двух участков на анаморфозах, характеризующихся константами  $k_{1\text{эф}}$  и  $k_{2\text{эф}}$ . Значения  $k_{2\text{эф}}$  рассчитывали по второму прямолинейному участку анаморфоз, установление констант скорости первого участка  $k_{1\text{эф}}$  экспериментально затруднено, особенно в случае катализических реакций. Экспериментально неопределяемыми являются также константы скорости взаимодействий

функциональных групп, принадлежащих симметричным и несимметричным молекулам диолов и диизоцианатов, т.е. константы скорости парных взаимодействий. Все перечисленные выше константы скорости являются брутто-величинами, поскольку включают в себя и образование различного рода ассоциатов. Количественный учет процессов ассоциации в рамках данной работы не рассматривается.

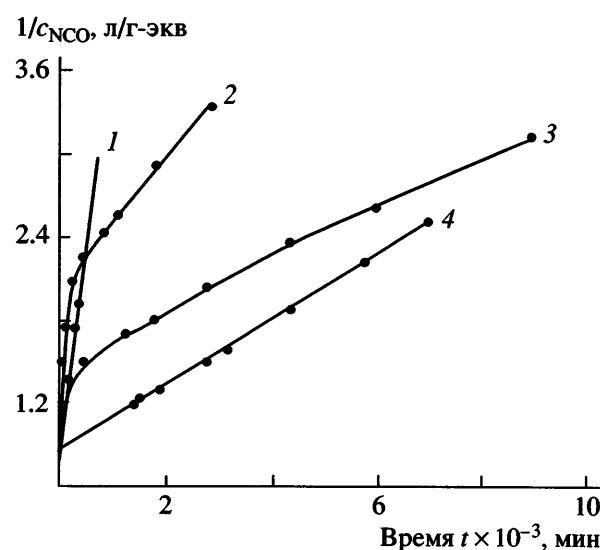
Расчетные значения констант скорости получали решением прямой кинетической задачи по стандартной программе. При проведении расчета сделаны следующие допущения: реакционная способность первичных гидроксильных групп 1,3-БД соответствует реакционной способности гидроксильных групп 1,4-БД, реакционная способность гидроксильных групп не зависит от длины цепи, среда является гомогенной на всем протяжении процесса уретанообразования.

Для каждой из исследуемых пар диизоцианат-диол составлены системы уравнений, описывающих взаимодействие функциональных групп, решением которых получены наборы значений констант скорости парных взаимодействий. Критерием выбора значений констант скорости является совпадение расчетных и экспериментальных анаморфоз кинетических кривых. Подробно методика расчета описана ранее [7]. Точность определения экспериментальных и расчетных значений констант скорости составляет  $\pm 10\%$ .

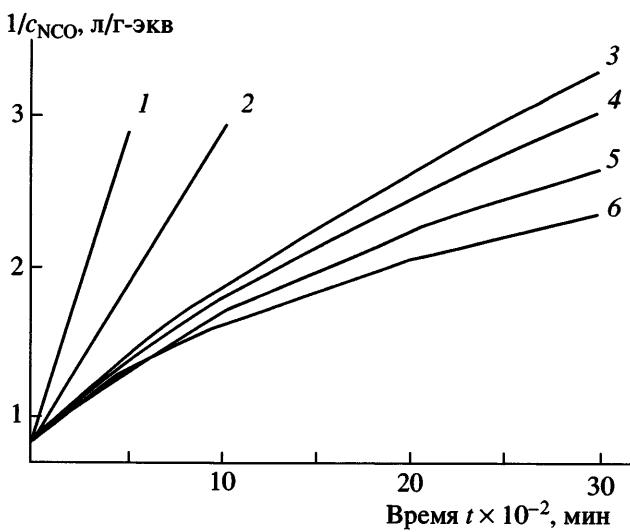
Синтез блок-сополимеров осуществляли взаимодействием олиго-3,3-бис(азидометил)оксистандиола ( $M = 1.8 \times 10^3$ ), смеси диизоцианатов ГМДИ и ТДИ с 1,4-БД (блок-сополимер 1) и 1,3-БД (блок-сополимер 2) при близком к эквимольному соотношению концентраций функциональных групп  $[\text{NCO}]_{\text{общ}}/[\text{OH}]_{\text{общ}} \approx 1.0$ . Блок-сополимеры ПУ синтезировали в скоростном (1400 об/мин) термостатируемом микросмесителе в атмосфере аргона без растворителя при 70°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе полиуретановых блок-сополимеров широко используются ароматические диизо-



**Рис. 1.** Типичные анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка некаталитических реакций бутандиолов с диизоцианатами: 1 – 1,4-БД с МДИ, 2 – 1,4-БД с ТДИ, 3 – 1,3-БД с ТДИ и 4 – 1,3-БД с ГМДИ.



**Рис. 2.** Расчетные анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка реакции 1,3-БД с симметричными диизоцианатами при соотношении активностей первичных и вторичных гидроксильных групп  $\alpha_{\text{OH}}$  1,3-БД, равной 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 7 (5) и 10 (6).

цианаты ТДИ, МДИ, 1,5-нафтилендиизоцианат, алифатический диизоцианат ГМДИ, а агентами удлинения цепи выступают низкомолекулярные спирты, в частности бутандиолы. В настоящей работе нами изучено влияние строения диолов, природы диизоцианатов на кинетику каталитических и некаталитических реакций уретанообразования. В качестве объектов исследования из приведенного ряда диизоцианатов выбраны алифатический симметричный ГМДИ и ароматические симметричный МДИ и несимметричный ТДИ. Влияние строения диола рассмотрено на примере 1,4-БД и 1,3-БД, последний из которых имеет в своем составе наряду с первичной вторичную гидроксильную группу, т.е. является несимметричным.

Процесс уретанообразования в указанных системах может быть представлен следующими типами взаимодействий гидроксильных и изоцианатных групп, принадлежащих симметричному диолу и симметричным диизоцианатам; несимметричному диолу и симметричным диизоцианатам; симметричному диолу и несимметричному диизоцианату; несимметричному диолу и несимметричному диизоцианату. В случае трех последних вариантов экспериментально определяемые констан-

ты скорости являются комбинацией констант скорости парных взаимодействий функциональных групп различной реакционной способности, получить которые можно только расчетным путем, в то время как в случае первого варианта величина экспериментально определяемой константы скорости совпадает со значением константы скорости парных взаимодействий.

Проведение расчета требует четкого представления о соотношении реакционной способности функциональных групп несимметричных молекул 1,3-БД и ТДИ, иными словами, о степени несимметричности молекулы  $\alpha$ . Рисунок 1 иллюстрирует типичные экспериментальные анаморфозы кинетических кривых некаталитических реакций в координатах уравнения второго порядка. Появление изломов на этих зависимостях (рис. 1, кривые 2 и 3) в общем случае может быть вызвано несимметричностью строения как диола, так и диизоцианата. Однако несимметричность диола при взаимодействии 1,3-БД с симметричными диизоцианатами (кривые 1 и 4) не меняет прямолинейного характера полученных зависимостей. Следовательно, появление изломов на экспериментальных анаморфозах обусловлено

**Таблица 1.** Экспериментальные и расчетные значения эффективных констант скорости реакций 1,3-БД и 1,4-БД с диизоцианатами

$c_{\text{кат}} \times 10^4$ , моль/л	Эффективные константы скорости $k_{\text{эф}} \times 10^5$ , л/г-экв с									
	ГМДИ		ТДИ						МДИ	
	1,3-БД	1,4-БД	1,3-БД			1,4-БД			1,3-БД	1,4-БД
			$k_{1\text{эф}}^*$	$k_{2\text{эф}}$	$k_{1\text{эф}}^*/k_{2\text{эф}}$	$k_{1\text{эф}}^*$	$k_{2\text{эф}}$	$k_{1\text{эф}}^*/k_{2\text{эф}}$		
0	0.3	0.5	12	0.3	40	45	1.0	45	1.8	5.2
4	64	130	392	42	9.3	750	92	8.2	480	520

\* Расчетные значения.

только несимметричностью молекулы диизоцианата ТДИ,  $\alpha_{\text{NCO}}$ .

В случае ТДИ величина  $\alpha_{\text{NCO}} = k_{\text{NCO пара}}/k_{\text{NCO орто}}$  определена нами ранее [7] и равна ~4. Величина  $\alpha_{\text{ОН}} = k_{\text{ОН перв}}/k_{\text{ОН втор}}$  рассчитана на примере взаимодействия 1,3-БД с симметричными диизоцианатами (ГМДИ, МДИ). На рис. 2 представлены расчетные анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка, характер которых определяется величиной  $\alpha_{\text{ОН}}$ : при  $\alpha_{\text{ОН}} < 3$  они прямолинейны, при  $\alpha_{\text{ОН}} > 3$  прямолинейный характер нарушается. Из сопоставления расчетных анаморфоз (рис. 2) с экспериментальными (рис. 1, кривые 1, 4) следует, что в реакциях 1,3-БД со всеми исследуемыми диизоцианатами величина  $\alpha_{\text{ОН}}$ , используемая в дальнейших расчетах, должна лежать в интервале 1–3.

Рассмотрим влияние строения диизоцианатов на кинетические параметры реакций уретанообразования. Значения эффективных констант скорости, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в некatalитических реакциях изоцианатные группы МДИ более активны при взаимодействии с диолами, чем NCO-группы ГМДИ, вероятно, за счет сопряжения с  $\pi$ -электронами бензольного кольца. Действительно, опыты по некatalитическому взаимодействию полностью гидрированного аналога МДИ (4,4'-дициклогексилметандиизоцианата) с 1,3-БД показали, что переход от ароматического к циклоалифатическому диизоцианату при-

водит к снижению константы скорости от  $1.8 \times 10^{-5}$  до  $0.06 \times 10^{-5}$  л/г-экв с. Замещение изоцианатной группы на уретановую в ходе реакции не влияет на величины  $k_{\text{эф}}$  симметричных МДИ и ГМДИ, что вытекает из прямолинейного характера анаморфоз соответствующих кинетических кривых (рис. 1, кривые 1, 4).

Изоцианатные группы в ТДИ активированы как за счет взаимного влияния этих групп, так и вследствие сопряжения с  $\pi$ -электронами бензольного кольца, что обусловливает его более высокую реакционную способность на начальных стадиях реакции по сравнению с МДИ и ГМДИ. Замещение наиболее активной NCO-группы ТДИ в *пара*-положении на уретановую приводит к существенной пассивации второй изоцианатной группы и делает сопоставимыми значения констант скорости реакций с участием ТДИ и ГМДИ (табл. 1). Это означает, что самый реакционноспособный в начале реакции с бутандиолами ТДИ становится сравнимым по своей активности с алифатическим диизоцианатом.

Таким образом, важную в практическом отношении задачу варьирования свойств блок-сополимеров можно решить заменой ароматического ТДИ на алифатический ГМДИ без снижения скорости процесса.

Взаимосвязь строения исследуемых диолов с кинетическими параметрами реакции уретанообразования прослеживается из данных, приведен-

**Таблица 2.** Расчетные значения констант скорости парных взаимодействий первичной (числитель) и вторичной (знаменатель) гидроксильных групп 1,3-БД с симметричными диизоцианатами

Диизоцианат	$c_{\text{кат}} \times 10^4$ , моль/л	$k \times 10^5$ , л/г-экв с	$\alpha_{\text{ОН}}$
ГМДИ	0	0.52/0.18	2.9
	4	135/53	2.5
МДИ	0	3.33/1.17	2.8
	4	800/408	2.0

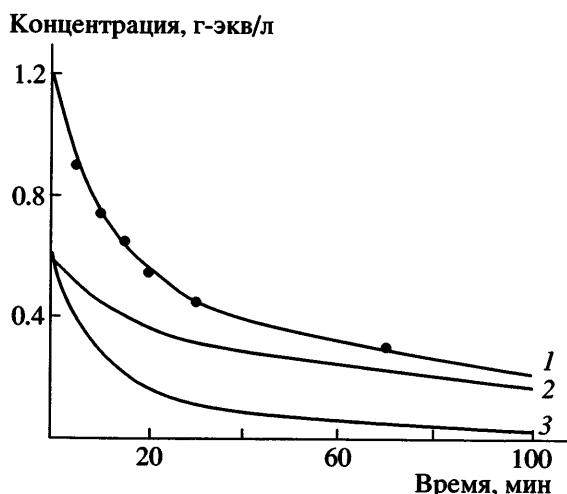
ных в табл. 1. Видно, что во всех случаях 1,4-БД реагирует с диизоцианатами с большей скоростью, как и следовало ожидать, нежели 1,3-БД, что обусловлено присутствием в последнем менее активной вторичной гидроксильной группы. Введение катализатора приводит к различной активации первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД, причем реакция менее активной вторичной группы ОН ускоряется в большей степени. На это указывает сопоставление соотношений эффективных констант скорости взаимодействия одного и того же диизоцианата с 1,4-БД и 1,3-БД в каталитических и некаталитических реакциях. Так, в случае реакции с МДИ соотноше-

ние для некаталитической реакции составляет величину  $5.2 \times 10^{-5} / 1.8 \times 10^{-5} = 2.9$ , а для каталитической соответственно  $700 \times 10^{-5} / 480 \times 10^{-5} = 1.4$ . Для ТДИ эта тенденция сохраняется. Таким образом, присутствие катализатора дибутилдилурина олова уменьшает степень несимметричности диола  $\alpha_{\text{ОН}}$ , что проявляется в нивелировании реакционной способности функциональных групп 1,3-БД в реакциях с ароматическими диизоцианатами. В реакциях с участием алифатического диизоцианата ГМДИ введение катализатора незначительно меняет  $\alpha_{\text{ОН}}$  1,3-БД.

Значения констант скорости парных взаимодействий первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД с симметричными диизоцианатами и  $\alpha_{\text{ОН}} = k_{\text{ОН перв}} / k_{\text{ОН втор}}$  получены расчетным путем (табл. 2). На основании этих данных построены кинетические кривые расхода групп NCO диизоцианатов, первичных и вторичных ОН-групп 1,3-БД (рис. 3).

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что значения  $\alpha_{\text{ОН}}$  в отсутствие катализатора не зависят от природы диизоцианата, причем первичные гидроксильные группы 1,3-БД активнее вторичных в ~3 раза. Следует отметить, что во столько же раз гидроксильные группы *n*-бутанола активнее гидроксильных групп *втор*-бутанола [2, 8]. Это означает, что в условиях некаталитической реакции ни природа изоцианата, ни функциональность гидроксилсодержащего соединения (1,3-БД, *n*-бутанол, *втор*-бутанол) не влияют на соотношение реакционной способности первичных и вторичных групп ОН.

Введение катализатора в систему, как следует из табл. 2, приводит к уменьшению  $\alpha_{\text{ОН}}$ , что указывает на сближение реакционной способности вторичной и первичной гидроксильных групп и коррелирует с выводами, сделанными на основании экспериментальных данных (табл. 1). Однако активность групп ОН *n*-бутанола по сравнению с группами ОН *втор*-бутанола в присутствии того же катализатора, по данным работы [8], возрастает в ~6 раз. Следовательно, можно сделать вывод о различной степени активации первичных и вторичных гидроксильных групп в зависимости от того, входят ли они в состав монофункцио-



**Рис. 3.** Расчетные кинетические кривые некаталитической реакции 1,3-БД с симметричным диизоцианатом МДИ. Расход изоцианатных групп (1), первичной (2) и вторичной гидроксильных групп (3). Точки на кривой 1 – экспериментальные данные.

**Таблица 3.** Расчетные значения констант скорости парных взаимодействий первичной и вторичной гидроксильных групп 1,3-БД с ТДИ

$c_{\text{кат}} \times 10^4$ , моль/л	Константы скорости парных взаимодействий $k \times 10^5$ , л/г-экв с			
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
0	45.0	1.0	16.7	0.4
4	750.0	92.0	278.0	33.3

Примечание.  $k_1$  и  $k_2$  – первичная группа OH с группой NCO в *пара*- и *ортоположении* соответственно;  $k_3$  и  $k_4$  – вторичная группа OH с группой NCO в *пара*- и *ортоположении*.

нальных спиртов разного строения или принадлежат бифункциональному несимметричному диолу.

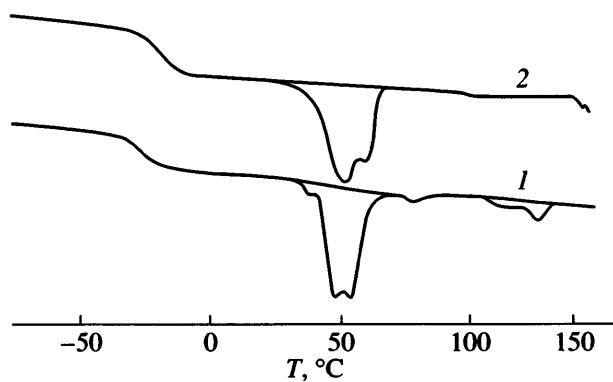
Объяснить это можно с привлечением представлений о роли ассоциации в реакциях уретанообразования. Как известно [7, 9, 10], в исследуемой системе гидроксильные группы присутствуют в четырех основных состояниях – автоассоциированные, ассоциированные с кислородом эфирной группы растворителя, ассоциированные с образующимися в ходе реакции уретановыми группами и неассоциированные (свободные) группы OH. Соотношение между типами ассоциатов определяется общей концентрацией гидроксильных групп в системе.

В реакционной системе, содержащей *втор*-бутиanol, автоассоциаты образованы только за счет взаимодействия вторичных гидроксильных групп. В системе, содержащей 1,3-БД, существует более сложный набор автоассоциатов, а именно, наряду с указанными автоассоциатами вторичных гидроксильных групп присутствуют автоассоциаты первичных гидроксильных групп и “смешанные” ассоциаты, включающие первичные и вторичные гидроксильные группы. Последние образуются в основном за счет межмолекулярного водородного связывания, поскольку появлению внутримолекулярных связей препятствуют стерические затруднения. Можно предположить, что эти автоассоциаты по прочности располагаются в ряд автоассоциаты первичных гидроксильных групп > автоассоциаты вторичных гидроксильных групп > “смешанные” автоассоциаты. Известно [9], что в катализитических реакциях наиболее активной является неассоциированная

форма гидроксильных групп. Активность ассоциированной формы определяется ее прочностью, т.е. наиболее реакционноспособными в присутствии катализатора становятся “смешанные” автоассоциаты. Именно этими обстоятельствами можно объяснить наблюдаемый эффект уменьшения  $\alpha_{\text{OH}}$  в реакционных системах с участием 1,3-БД.

Влияние несимметричного строения реагентов на кинетику реакции уретанообразования проанализировано на примере взаимодействия ТДИ с 1,3-БД. Расчетные константы скорости различных вариантов парных взаимодействий функциональных групп представлены в табл. 3.

Можно было бы предположить, что основной вклад в значение константы  $k_{1\text{эф}}$  вносят парные взаимодействия наиболее активных первичных гидроксильных групп с NCO-группами ТДИ в *пара*-положении, характеризующиеся константой  $k_1$ . Однако сопоставление этих констант показывает, что значение  $k_{1\text{эф}}$  существенно ниже кон-



**Рис. 4.** Кривые ДСК полиуретановых блок-сополимеров 1 (1) и 2 (2).

станты  $k_1$ . Следовательно, константа  $k_{1\text{эф}}$  является комбинацией констант, характеризующих (наряду с указанным парным взаимодействием) взаимодействие первичной группы OH с группой NCO в *ортого*-положении ( $k_2$ ) и вторичной группы OH с группой NCO в *пара*-положении ( $k_3$ ). Близкие значения экспериментально определенной константы скорости реакции 1,3-БД с ТДИ  $k_{2\text{эф}}$  (табл. 1) и расчетной константы  $k_4$  (табл. 3) свидетельствуют о том, что на второй стадии реакции в основном имеют место парные взаимодействия групп NCO в *ортого*-положении уретанзамещенного ТДИ с вторичными гидроксильными группами 1,3-БД. В условиях катализитической реакции именно данные группы активируются в большей степени по сравнению с первичными (уменьшение несимметричности диола), что приводит к уменьшению соотношения  $k_{1\text{эф}}/k_{2\text{эф}}$  в ~4 раза по сравнению с некатализитической реакцией (табл. 1). Сопоставление  $k_{1\text{эф}}/k_{2\text{эф}}$  для реакций 1,3-БД с несимметричным изоцианатом и  $\alpha_{\text{OH}}$  для реакций 1,3-БД с симметричными изоцианатами (табл. 2) позволяет предположить, что уменьшение этих отношений в присутствии катализатора определяется не только изменением несимметричности молекулы 1,3-БД, но и изменением несимметричности молекулы ТДИ. Аномально высокое соотношение констант скорости  $k_1/k_2 \approx k_3/k_4 \approx 40$  (табл. 3) указывает на существенный вклад ассоциативных процессов в величины констант скорости парных взаимодействий, являющихся, как было отмечено выше, брутто-величинами.

Различие в строении исследуемых агентов удлинения цепи 1,3-БД и 1,4-БД проявляется не только в кинетике реакций с дизоцианатами, но и в свойствах полиуретановых блок-сополимеров, полученных на основе олиго-3,3-бис(азидометил)оксетандиола, смеси дизоцианатов ГМДИ и ТДИ и 1,4-БД (блок-сополимер 1) и 1,3-БД (блок-сополимер 2). Следует отметить, что в блок-сополимерах возможно наличие двух упорядоченных блоков (уретановые фрагменты на ос-

нове бутандиола и уретановые фрагменты на основе олигодиола), формирующих физическую сетку. Действительно, при анализе блок-сополимера 1 методом ДСК<sup>1</sup> наблюдается два эндотермических пика плавления, соответствующих указанным блокам, в то время как в блок-сополимере 2, где в качестве агента удлинения использован 1,3-БД, высокотемпературный пик плавления отсутствует (рис. 4). Отсюда следует, что 1,3-БД приводит к нарушению упорядоченности диолуретанового фрагмента; это проявляется в понижении температуры размягчения полимера с ~120°C для блок-сополимера 1 до ~50°C для блок-сополимера 2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С.Г., Нестеров О.В. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 12. С. 2178.
2. Саундерс Дж.Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
3. Draye A.-C., Tondeur J.-J. // J. Mol. Catal., Chem. 1999. № 140. Р. 31.
4. Ligabue R.A., Monteiro A.L., Souza R.F., Souza M.O. // J. Mol. Catal., Chem. 2000. № 157. Р. 73.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Столовун Е.В., Лодыгина В.П., Кузав А.И., Романов А.К., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1449.
7. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Горбушина Г.А., Доронина И.В., Лодыгина В.П., Столовун Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1321.
8. Григорьева В.А., Белоногова О.В., Батурина С.М., Энтелис С.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. Т. 45. № 13. С. 812.
9. Тигер Р.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
10. Столовун Е.В., Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузав А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1286.

<sup>1</sup> Анализ ДСК выполнен в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

**Kinetics of Diisocyanate Reactions with Chain-Extending Agents**

**M. A. Zaverkina, V. P. Lodygina, V. V. Komratova,  
E. V. Stovbun, and E. R. Badamshina**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The kinetics of polyurethane formation reactions was studied using the interaction of hexamethylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, and tolylene 2,4-diisocyanate as an example. For pair interactions of functional groups of diols and diisocyanates, rate constants were calculated. The effect of the nature of diisocyanates and the structure of diols on the kinetics of the reactions under consideration was examined. It was shown that, at the final stage of polyurethane formation, the reactivities of aromatic tolylene 2,4-diisocyanate and aliphatic hexamethylene diisocyanate level off. The influence of dibutyltin dilaurate as a catalyst on the reactivity of functional groups was assessed. It was established that the reactivities of functional groups of asymmetric molecules level off in the presence of the catalyst. It was demonstrated that the structure of diols affects the thermal behavior of polyurethane block copolymers.