

УДК 541.64:542.954

## ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ В АЗИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ<sup>1</sup>

© 2007 г. М. А. Заверкина, В. П. Лодыгина, Е. В. Стобун, Э. Р. Бадамшина

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

Поступила в редакцию 16.01.2007 г.  
Принята в печать 26.02.2007 г.

Исследованы кинетические закономерности реакций 1,6-гексаметилендиизоцианата с азидсодержащими олигодиолами полиэфирной природы и низкомолекулярными спиртами и диолами с первичными и вторичными ОН-группами в присутствии циклических азидсодержащих мономеров в качестве добавок. Методом ИК-спектроскопии показано, что в изученных системах гидроксильные группы находятся в форме различных ассоциатов с участием компонентов среды. Установлено активирующее влияние азидных групп на кинетику реакции уретанообразования и предложен возможный механизм такой активации, основанный на представлениях о роли ассоциативных взаимодействий в реакционной системе.

Взаимодействие азидсодержащих простых олигоэфирдиолов (**АОЭД**) и агентов удлинения цепи, низкомолекулярных диолов, с диизоцианатами при соблюдении определенных условий приводит к образованию полиуретановых блок-сополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов. Особенностью строения указанных сополимеров является чередование мягких и жестких блоков в цепи [1, 2]. Образование такой структуры достигается сочетанием ряда факторов, а именно, последовательностью ввода реагентов в реакционную систему, заданным промежуточным избытком диизоцианата, соотношением констант скорости реакций всех гидроксилсодержащих компонентов с диизоцианатом.

Ранее было показано [3, 4], что определяющую роль в кинетике реакций полиуретанообразования играет наличие протоакцепторных атомов (групп атомов) в цепи олигодиолов (олигоэфирдиолов, олигодиендиолов), участвующих в формировании различного рода ассоциатов. Можно предположить, что присутствие азидных групп в реакционной системе также влияет на реакционную способность гидроксильных групп АОЭД и низко-

молекулярных диолов, в частности 1,3- и 1,4-бутандиолов (**БД**), в реакциях с диизоцианатами.

Исследование кинетических закономерностей этих реакций с привлечением представлений о структуре раствора является целью настоящей работы и служит ключом к пониманию процесса получения азидсодержащих полиуретановых блок-сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**АОЭД (олиго-АММО и олиго-БАМО)** получены катионной полимеризацией мономеров 3-метил-3-азидометилоксетана (**АММО**) и 3,3-бис-(азидометил)оксетана (**БАМО**) [5]:

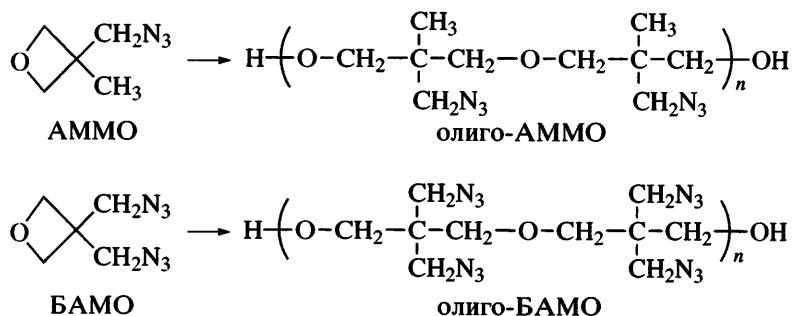
**Таблица 1.** Молекулярно-массовые параметры АОЭД

АОЭД	$M_n$	$M_w/M_n$	[ОН]*, мас. %
Олиго-БАМО-1	2000	1.4	1.25
Олиго-БАМО-2	6600	5.0	0
Олиго-БАМО-3	1000	1.3	2.92
Олиго-АММО-1	1250	1.25	2.1
Олиго-АММО-2	2300	1.26	1.38

\* Концентрация концевых гидроксильных групп определена химическим методом [6].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №8.

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



Молекулярно-массовые параметры АОЭД, определенные методом ГПХ, приведены в табл. 1.

1,3-, 1,4-БД, *n*-бутанол (*n*-ВиОН), *втор*-бутанол (*втор*-ВиОН) очищали по стандартной методике [7].

ГМДИ фирмы "Aldrich" перегоняли под вакуумом при 50–55°/12 мм рт. ст., хранили в запаянных ампулах.

Содержание гидроксильных групп в спиртах и изоцианатных групп в диизоцианатах, определенное химическим методом [8], составляло 99.9% от теоретического.

Катализатор дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки.

Метиленхлорид (х.ч.) очищали по стандартной методике [7]. Добавки стабилизатора (спирта) удаляли обработкой диизоцианатом с последующей перегонкой. Чистоту растворителя контролировали методом ИК-спектроскопии.

Кинетику взаимодействия указанных гидроксилсодержащих соединений с диизоцианатами в присутствии ДБДЛО в метиленхлориде исследовали методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний группы NCO. Реакции проводили в условиях, принятых нами за стандартные:  $(c_{\text{ОН}})_0 = (c_{\text{NCO}})_0 \approx 0.28$  г-экв/л,  $c_{\text{ДБДЛО}} = 2 \times 10^{-3}$  моль/л, температура 23°C.

Во всех случаях, кроме специально оговоренных, анаморфозы кинетических кривых представляли собой прямые в координатах уравнения второго порядка (до конверсии не менее 90% по изоцианатным группам). Значения констант скорости вычисляли по прямолинейным участкам анаморфоз кинетических кривых. Если анамор-

фозы кинетических кривых имели два участка, то  $k_2$  определяли по второму прямолинейному участку анаморфоз, величину  $k_1$  рассчитывали решением прямой кинетической задачи по стандартной программе [6]. Точность вычисления констант скорости  $\pm 10\%$ .

Линейные ПУ получали взаимодействием АОЭД и БД с ГМДИ в метиленхлориде в присутствии ДБДЛО при суммарном стехиометрическом соотношении функциональных групп и 23°C, а преполимер (макродиизоцианат) – взаимодействием двойного избытка NCO-групп ГМДИ по отношению к группам OH олиго-БАМО-1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез азидсодержащих полиуретановых блок-сополимеров включает в себя ряд параллельно-последовательных реакций гидроксилсодержащих соединений (АОЭД, агентов удлинения цепи – 1,3- и 1,4-БД) с диизоцианатом, причем значение константы скорости исчерпывания групп NCO диизоцианата, являясь брутто-величиной, не характеризует каждую из протекающих в системе реакций. Поэтому возможные типы взаимодействий были исследованы отдельно в условиях, моделирующих реакционную среду синтеза полиуретановых блок-сополимеров, а именно, при близких значениях исходных концентраций гидроксильных и азидных групп.

Все рассматриваемые реакции гидроксилсодержащих соединений с ГМДИ условно можно разделить на реакции АОЭД с диизоцианатом при близком к стехиометрическому соотношению функциональных групп, т.е. в основном рост цепи ПУ; реакции АОЭД при двукратном и более избытке изоцианатных групп, т.е. в основном образование преполимера; реакции агентов удлинения цепи с преполимером; реакции агентов удли-

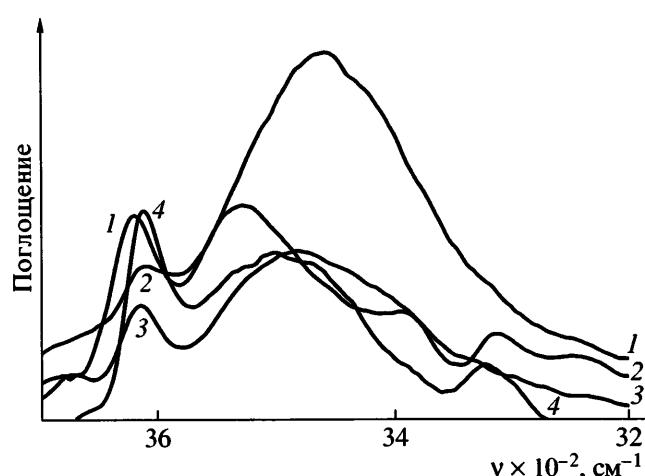


Рис. 1. ИК-спектры растворов в метиленхлориде 1,3-БД + АММО (1), олиго-АММО (2), 1,3-БД + БАМО (3) и олиго-БАМО (4).  $[N_3] = 3$  (1, 2), 1.97 (3) и 4.07 г-экв/л (4).  $[OH] = 0.31$  г-экв/л.

нения цепи с дизоцианатами, в основном реакции образования гомополимеров на основе 1,3- и (или) 1,4-БД.

Изучение кинетики взаимодействия ГМДИ с АОЭД показало, что олиго-БАМО более активен, чем олиго-АММО. Так, константа скорости исследуемой реакции в случае олиго-БАМО-3 составляет величину  $1 \times 10^{-3}$  л/г-экв с, а в случае олиго-АММО-2 –  $6 \times 10^{-4}$  л/г-экв с. Это обусловлено различным строением мономерных звеньев изучаемых олигомеров и, как следствие, разным характером ассоциативных взаимодействий в обеих изучаемых системах. Указанные взаимодействия проще исследовать на низкомолекулярных соединениях, являющихся моделями изучаемых АОЭД. Таковыми могут быть смеси 1,3- и 1,4-БД с мономерами БАМО и АММО. Изучение кинетики реакции ГМДИ с 1,4-БД затруднено вследствие образования кристаллического гомополимера, приводящего к негомогенности среды, поэтому кинетические исследования проводили с использованием 1,3-БД.

Корректность применения моделей проверена методом ИК-спектроскопии. Спектры растворов смесей 1,3-БД с мономерами БАМО (модель А-1) и АММО (модель А-2) и соответствующих АОЭД (олиго-БАМО и олиго-АММО) представлены на рис. 1. Как следует из сопоставления приведенных ИК-спектров, в обоих случаях гидроксильная группа находится как в свободном состоянии ( $\nu = 3620 \text{ cm}^{-1}$ ), так и в виде гомо- и гетероассоциа-

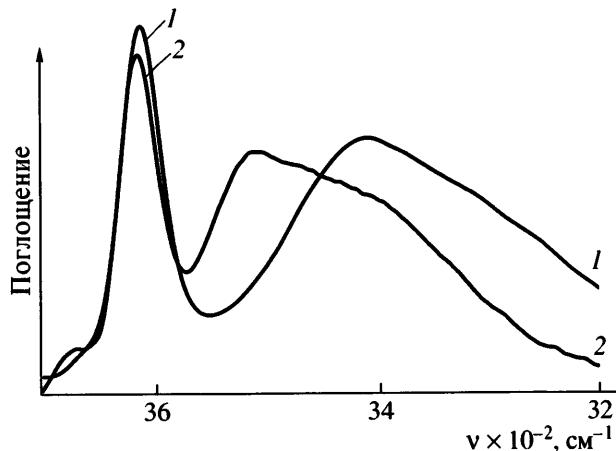


Рис. 2. ИК-спектры растворов в метиленхлориде 1,4-БД (1) и 1,3-БД (2).  $[OH] = 0.4$  г-экв/л.

тов с протоноакцепторами (эфирным кислородом и азидной группой), однако разделения полос поглощения, соответствующих колебаниям групп OH разных ассоциатов, не наблюдается. В связи с этим были проведены дополнительные исследования. Так, идентификация полос поглощения, относящихся к гомоассоциатам групп OH, выполнена по ИК-спектрам растворов 1,3- и 1,4-БД (рис. 2). Определены частоты, отвечающие автоассоциатам первичных гидроксильных групп ( $\nu = 3402 \text{ cm}^{-1}$ ), вторичных гидроксильных групп ( $\nu = 3460 \text{ cm}^{-1}$ ) и смешанного типа (автоассоциатам первичных групп OH со вторичными,  $\nu = 3521 \text{ cm}^{-1}$ ).

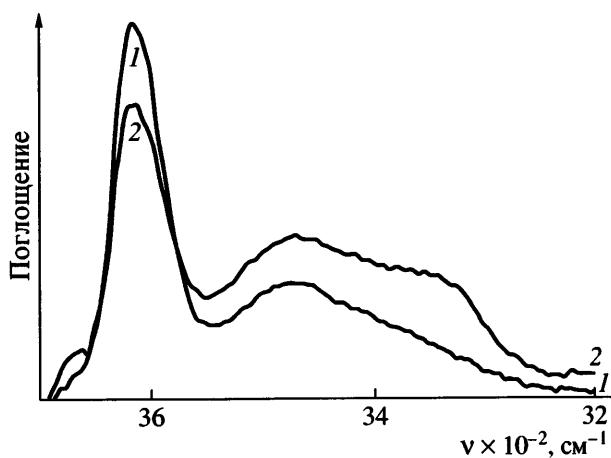


Рис. 3. ИК-спектры растворов в метиленхлориде этианолазида (1) и этианолазида + гексианолазида (2).  $[N_3] = 0.4$  (1) и 2.5 г-экв/л (2).  $[OH] = 0.4$  г-экв/л.

**Таблица 2.** Константы скорости взаимодействия эквимольных количеств ГМДИ с ROH (растворитель – метиленхлорид,  $[ДБДЛО] = 2 \times 10^{-3}$  моль/л, 23°C)

Опыт, №	ROH	Добавка	Концентрация, моль/л		Константа скорости $k \times 10^4$ , л/г-экв с			
			групп OH	групп N <sub>3</sub>	$k_h$	$k_1$	$k_2$	$k_1/k_2$
1	1,3-БД	–	0.28	0	3.7	5.5*	2.0*	2.7
2	н-ВиОН	БАМО	0.27	2.0	29.1	–	–	–
3	втор-ВиОН	БАМО	0.27	2.1	4.5	–	–	–
4	1,3-БД	БАМО	0.28	1.9	–	27.3	4.2	6.5
5	н-ВиОН + втор-ВиОН	БАМО	0.27	2.0	–	21.4	3.3	6.5
6	1,3-БД	АММО	0.25	2.2	–	11.7	1.2	9.7
7	1,3-БД	Олиго-БАМО-2	0.27	2.0	5.4	–	–	–
8	1,3-БД	Преполимер**	0.21	3.6	8.3	–	–	–
9	Олиго-БАМО-1	–	0.26	4.1	21.5	–	–	–

\* Значения получены расчетным путем, исходя из соотношения реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД [6].

\*\* Преполимер на основе олиго-БАМО-1 и ГМДИ.

Отнесение полосы поглощения гетероассоциатов гидроксильных групп с азидными было выполнено по ИК-спектрам раствора этанолазида и смеси этанолазида с гексилазидом (рис. 3). Как следует из рисунка, интенсивность полосы поглощения при  $\nu = 3470 \text{ см}^{-1}$  возрастает симбатно увеличению концентрации азидных групп в системе, что позволяет отнести ее к полосе поглощения ассоциатов гидроксильных групп с азидными.

Сравнение спектров олиго-БАМО и системы А-1, а также олиго-АММО и системы А-2 с учетом результатов указанных выше исследований свидетельствует о том, что формы существования группы OH в них во многом аналогичны (рис. 1). Исключение составляет изменение полосы поглощения, соответствующей колебаниям ассоциатов гидроксильной группы с эфирным кислородом, обусловленное циклическим строением молекул мономеров и линейным – олигомеров. Таким образом, физические смеси А-1 и А-2 являются моделями соответствующих АОЭД и могут служить объектами кинетических исследований, выявляющих роль азидных групп в реакциях уретанообразования.

Была изучена кинетика катализитических реакций ГМДИ с А-1, А-2 и с 1,3-БД. Анаморфозы кинетических кривых реакции ГМДИ с 1,3-БД спрямляются в координатах уравнения второго порядка до высоких глубин превращения по группам NCO. Это означает, что реакционная способ-

ность первичной гидроксильной группы в 1,3-БД примерно втрое выше, чем вторичной, причем присутствие катализатора еще более нивелирует данное различие [6].

Анаморфозы кинетических кривых реакций А-1 и А-2 с ГМДИ в отличие от рассмотренного случая имеют два четко выраженных участка, характеризующихся двумя константами скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Такой аномальный характер анаморфоз может быть обусловлен как преимущественным расходованием первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД на первой и второй стадиях реакции соответственно, так и различным активирующим действием азидных групп на обе группы OH. Подтверждение справедливости этих предположений получено при изучении кинетики реакции ГМДИ сmonoспиртами нормального (н-ВиОН), изостроения (втор-ВиОН) и их эквимольной смеси, имитирующей молекулу 1,3-БД, в присутствии мономера БАМО (табл. 2).

Как следует из табл. 2, добавление мономера БАМО в реакции с участием н-ВиОН и втор-ВиОН не ведет к изменению линейного характера анаморфоз кинетических кривых, и реакция подчиняется уравнению второго порядка на протяжении практически всего процесса (опыты 2, 3).

Иная картина наблюдается, когда в системе присутствуют гидроксильные группы обоих типов (первичные и вторичные), причем абсолютно неважно, принадлежат ли они одной молекуле

1,3-БД (опыт 4) или разным молекулам спиртов *n*- и *втор*-бутанолов, взятых в равных количествах (опыт 5). Достаточно хорошее совпадение значений констант скорости первой и второй стадии реакции ГМДИ с 1,3-БД в присутствии БАМО (опыт 4) и констант наблюдаемой скорости  $k_n$  ГМДИ с *n*-ВиОН и *втор*-ВиОН (опыты 2 и 3) соответственно подтверждает стадийное расходование первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД в исследуемой реакции.

Изменение значений констант скорости реакции ГМДИ с 1,3-БД в отсутствие и в присутствии мономера БАМО (опыты 1 и 4) свидетельствует в свою очередь об активирующем влиянии азидных групп. Необходимо отметить различную степень активации первичных и вторичных гидроксильных групп, вытекающую из сопоставления соотношений констант скорости указанных реакций ( $k_1/k_2 = 2.7$  – в первом и  $k_1/k_2 = 6.5$  – во втором случаях). Разная степень активации вызвана, скорее всего, меньшей стерической доступностью вторичной гидроксильной группы.

Наблюданное активирующее действие азидных групп можно объяснить с привлечением представлений об образовании различных ассоциированных форм с участием азидных и гидроксильных групп на разных стадиях исследуемой реакции.

На начальной стадии реакции первичные и вторичные гидроксильные группы 1,3-БД системы А-1 находятся в следующих состояниях: свободном, автоассоциированном (при этом возможно образование автоассоциатов с участием первичных, вторичных групп ОН и автоассоциатов смешанного типа), гетероассоциированном с азидной группой и с эфирным кислородом мономера. Как следует из приведенных спектров (рис. 1 и 2), ассоциаты гидроксильных групп по прочности располагаются в ряд  $[\text{ОН} \dots \text{ОН}] > > [\text{ОН} \dots \text{N}_3] > [\text{ОН} \dots \text{O}]$ . Известно [9, 10], что в условиях катализитической реакции наиболее активными являются свободные, неассоциированные группы ОН, активность указанных ассоциатов уменьшается по мере увеличения их прочности. В свою очередь азидные группы могут присутствовать в свободном виде, в виде автоассоциатов (в основном димерного строения) и ассоциатов с гидроксильной группой. По аналогии с гидроксильными группами равновесие между

этими формами определяется общей концентрацией азидных групп.

Учитывая, что концентрация азидных групп на порядок выше концентрации групп OH, вполне корректным кажется предположение об активации гидроксильных групп за счет их специфической сольватации азидными. Одним из вероятных способов активации может быть диполь-дипольное взаимодействие с участием неподеленной электронной пары атома кислорода гидроксильной группы и положительно заряженным атомом азота азидной группы. Такое взаимодействие приводит к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода и, как следствие, к повышению положительного заряда на атоме водорода, что способствует увеличению активности гидроксильной группы в реакции уретанообразования. Предложенный механизм активации не противоречит представлениям об ассоциативных взаимодействиях в реакционной среде и позволяет качественно объяснить наблюдаемые изменения кинетических параметров изучаемой реакции уретанообразования.

Вторая стадия реакции ГМДИ с А-1 (после 50%-ного превращения по группам NCO) представляет собой, как было показано выше, взаимодействие в основном групп NCO со вторичными гидроксильными группами 1,3-БД, обладающими меньшей стерической доступностью как для молекул катализатора, так и для азидных групп. Наличие на этой стадии значительного количества уретановых групп, являющихся протоноакцепторными центрами, меняет характер равновесия между различными формами гидроксильных групп и приводит к снижению доли реакционноспособных неассоциированных групп OH в системе. Кроме этого, на второй стадии реакции расходуются более прочные, а потому менее активные автоассоциаты гидроксильных групп. Таким образом, все указанные факторы способствуют уменьшению константы скорости  $k_2$ . Тем не менее, как следует из табл. 2, и на этой стадии имеется активация гидроксильных групп азидными (сравнить  $k_2$  реакции 1,3-БД с ГМДИ в отсутствие и в присутствии мономера БАМО), причем механизм их активирующего действия, по-видимому, не меняется.

Отметим, что при взаимодействии ГМДИ с системой А-2 (модель олиго-АММО), как и в слу-

чае с А-1 (модель олиго-БАМО), сохраняется нелинейный характер анаморфоз кинетических кривых. Активирующее действие азидных групп на первой стадии реакции проявляется в значительно меньшей степени, чем в случае А-1. Это может быть следствием как минимум двух факторов: различием в строении молекул мономеров и вытекающим отсюда наличием (БАМО) или отсутствием (АММО) взаимного влияния азидных групп, а также различием в характере ассоциативных взаимодействий в сравниваемых моделях А-1 и А-2. Действительно, при поддерживаемом постоянстве концентрации азидных групп значения концентраций эфирного кислорода в А-2 в два раза выше, чем в А-1. Это приводит к смещению равновесия в сторону образования ассоциатов групп ОН с эфирным кислородом, что обуславливает снижение концентрации более реакционноспособных свободных гидроксильных групп.

На второй стадии реакции ГМДИ с А-2 наблюдается уменьшение значения константы скорости  $k_2$  по сравнению с таковой для А-1. Сопоставление констант скорости  $k_2$  реакций ГМДИ с А-2 и с 1,3-БД (табл. 2) позволяет говорить об эффекте "псевдопассивации" гидроксильных групп, вызванном, по-видимому, указанными выше причинами, но проявляющимся более ярко.

С целью подтверждения высказанного предположения о том, что активирующее действие азидных групп определяется не только их общей концентрацией, но и взаимным влиянием рядом расположенных азидных групп в БАМО или его отсутствием в АММО, т.е. степенью симметрии расположения азидных групп в мономерах, были проведены специальные эксперименты. Они позволили установить зависимость значений констант скорости реакций ГМДИ с А-1 (1,3-БД + + БАМО) и А-2 (1,3-БД + АММО) от их концентрации в системе, т.е. от содержания азидных групп (рис. 4). Видно, что характер зависимости определяется строением введенных в систему мономеров, причем при одинаковой концентрации азидных групп константы скорости первой стадии в ~2 раза, а второй стадии – в 4 раза выше в системе А-1 по сравнению с системой А-2. Таким образом, предположение об активирующем действии азидных групп, обусловленном не только их концентрацией, но и взаимным расположением, является корректным.

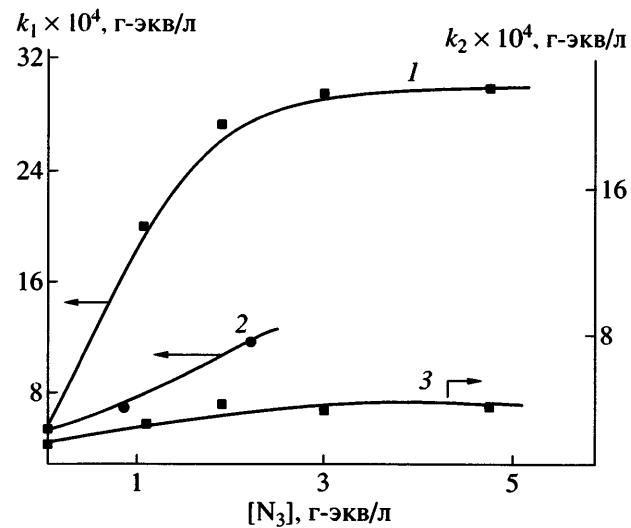


Рис. 4. Зависимость констант скорости реакции уретанообразования от концентрации азидных групп в модельных системах А-1 (1, 3) и А-2 (2).

В реальной системе при синтезе полиуретановых блок-сополимеров реакции уретанообразования протекают в олигомер-полимерной среде. В связи с этим необходимо было выяснить, имеет ли место влияние среды на активацию гидроксильных групп азидными. Для этого исследована кинетика реакций ГМДИ с гидроксилсодержащими соединениями в следующих вариантах, а именно: с 1,3-БД в присутствии олиго-БАМО-2 (табл. 2, опыт 7), с олиго-БАМО-1 (опыт 9) и макродиизоцианата (преполимера) с 1,3-БД (опыт 8).

В первом и третьем вариантах гидроксильные и азидные группы принадлежат разным молекулам (причем азидные – полимерным), во втором – одной полимерной молекуле.

Результаты исследования продемонстрировали влияние олигомер-полимерной среды, заключающееся в нивелировании различия в реакционной способности первичной и вторичной гидроксильных групп 1,3-БД, вытекающее из прямолинейного характера анаморфоз кинетических кривых, т.е.  $k_1/k_2 \leq 3$  (табл. 2, опыты 7–9) в отличие от аналогичных реакций низкомолекулярных соединений (опыты 1, 4, 6).

Сопоставление первого и второго вариантов проведения процесса показывает, что константа скорости реакции ГМДИ с олиго-БАМО существенно выше, чем в случае ГМДИ с 1,3-БД в присутствии бесфункционального олигомера (табл. 2).

Необходимо отметить, что указанная константа скорости характеризует взаимодействие и первичных, и вторичных групп ОН, поэтому сравнение ее с константой скорости реакции ГМДИ с олиго-БАМО, содержащего только первичные гидроксильные группы, некорректно. Ранее [6] нами было показано, что 1,4-БД в ~2 раза активнее 1,3-БД в реакциях уретанообразования. Отсюда расчетное значение константы скорости взаимодействия ГМДИ с 1,4-БД в стандартных условиях составляет величину, в 2 раза превышающую константу скорости реакции ГМДИ с 1,3-БД (табл. 2), т.е.  $10.8 \times 10^{-4}$  л/г-экв с. Полученное значение остается намного ниже значения константы скорости реакции, протекающей по второму варианту (табл. 2, опыт 9). Следовательно, большей активации групп ОН способствует содержание в одной молекуле (олиго-БАМО) и азидных, и гидроксильных групп, что обусловлено, по всей вероятности, их внутримолекулярным взаимодействием, наряду с эффектом специфической сольватации. Это взаимодействие может быть связано с наличием в концевом фрагменте молекулы олиго-БАМО эфирного кислорода, находящегося в непосредственной близости от гидроксильной группы, что придает подвижность концевому фрагменту и соответственно группе ОН, облегчая ее внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие с азидной группой. Результатом является активация гидроксильной группы по описанному выше механизму.

Сопоставление значений констант скорости реакций, протекающих по первому и третьему вариантам, показывает, что, в принципе, возможна активация азидными группами также и групп NCO, хотя и в значительно меньшей степени по сравнению с гидроксильными.

Итак, установленный факт активирующего влияния азидных групп на кинетические параметры исследованных реакций уретанообразования с участием олигомерных и низкомолекулярных диолов позволяет отнести эти реакции к типу структурно-чувствительных процессов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баттерд Г., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю. // Синтез и свойства блок-сополимеров. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1983. С. 5.
3. Стобун Е.В., Лодыгина В.П., Андрианова З.С., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2500.
4. Стобун Е.В., Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузнецов А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1286.
5. Кузнецов А.И., Соломко С.И., Ольхова О.М., Миронцева Г.А., Тарасов А.Е., Тяпкина М.Н. // Журн. прикл. химии (в печати).
6. Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Стобун Е.В., Бадамшина Э.Р. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 608.
7. Вайсбергер А., Проскуэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
8. Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
9. Тигер Р.П., Энтилис С.Л. Кинетика реакций в жидкой фазе. Л.: Химия, 1979.
10. Тигер Р.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.

## Specific Features of Urethane-Formation Reactions in Azide-Containing Media

**М. А. Заверкина, В. П. Лодыгина, Е. В. Стобун, and Е. Р. Бадамшина**

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

*e-mail:* zav@icp.ac.ru

**Abstract**—The kinetic features of reactions of 1,6-hexamethylene diisocyanate with azide-containing oligodiols of the polyether nature and low-molecular-mass alcohols and diols containing primary and secondary OH groups in the presence of small amounts of cyclic azide-containing monomers have been studied. As evidenced by IR measurements, hydroxyl groups occur in the systems under study in the form of various associates involving system components. The activation effect of azide groups on the kinetics of urethane-formation has been established, and a feasible mechanism of this activation that relies on ideas concerning the role of associative interactions in the reaction system has been advanced.