

УДК 541.64 : 547.58.2

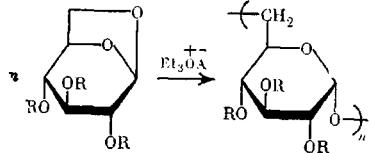
МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ЛЕВОГЛЮКОЗАНА*Сахаров А. М., Берман Е. Л., Пономаренко В. А.*

Проведено подробное исследование кинетики и термодинамики катионной полимеризации алкильных производных левоглюкозана, главным образом на примере представителя этого класса гетероциклических мономеров – 2,3,4-три-O-метиллевоглюкозана. Установлено, что процесс характеризуется наличием индукционного периода и последующей стационарностью до глубоких степеней превращения мономера. Отклонение от линейности конверсионных зависимостей в полулогарифмических координатах на участке, соответствующем заключительной стадии полимеризации, указывает на возможную дезактивацию растущих частиц в ходе процесса.

Полимеризация циклических ацеталей наиболее подробно изучена на примере простейших представителей этого класса соединений – 1,3-диоксолана и 1,3,5-триоксана [1–3]. Пяти- и шестичленные замещенные по ацетальному атому производные не полимеризуются вследствие термодинамического запрета. Исключением в этом ряду являются бициклические производные. Впервые катионную полимеризацию бициклического ацеталая – 2,3,4-три-O-метиллевоглюкозана (МЛГ) осуществили Коршак с сотр. [4]. К настоящему времени проведен ряд удачных синтезов стереорегулярных полисахаридов катионной полимеризацией производных ангидросахаров. Наиболее подробные и интересные исследования в этой области выполнили Шерх с сотр. [5]. Стереохимические аспекты полимеризации незамещенных бициклических ацеталей исследованы в работах Окады [6] и Холла [7]. Однако до недавнего времени практически отсутствовали сведения о механизме и количественных параметрах этих сложных процессов.

В опубликованных нами ранее работах были представлены результаты исследования структуры активных центров и стадии инициирования полимеризации одного из представителей 1,6-ангидросахаров – МЛГ под действием гексахлорантимоната триэтилоксония. Исследование кинетического изотопного эффекта полимеризации позволило установить, что активным центром полимеризации МЛГ является циклический оксониевый ион, причем акту роста цепи (как в случае других кислородсодержащих гетероциклов) предшествует координация мономера с активным центром [8]. Инициирование полимеризации МЛГ осуществляется за счет взаимодействия триэтилоксониевого иона с метоксильными группами мономера, и образованию активного центра полимеризации МЛГ предшествует ряд последовательных реакций переоксонирования [9].

Цель данной работы – подробное исследование кинетики и термодинамики полимеризации алкильных производных левоглюкозана на примере простейшего представителя этого класса соединений – МЛГ под действием оксониевых солей



где R=–CH<sub>3</sub> (МЛГ), –C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (2,3,4-O-этиллевоглюкозан) (ЭЛГ), –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2,3,4-O-бензиллевоглюкозан) (БЛГ); A=–SbCl<sub>6</sub>, –SbF<sub>6</sub>, –BF<sub>4</sub>.

МЛГ получали трехкратным метилированием левоглюкозана по методике работы [10]. Полноту метилирования анализировали обменной реакцией с тритиевой водой по следующей методике. Навеску мономера растворяли в метаноле с добавкой тритиевой воды (активность 2 КИ·г<sup>-1</sup>). Через сутки растворитель отгоняли, мономер сушили в вакууме, затем трехкратно конденсировали в мономер бензол со сплава К:Na с последующей отгонкой. Обработанный по этой методике мономер существенной радиоактивности не имел (измерено на жидкостном сцинтилляционном счетчике ISOCAP-300). МЛГ прогревали в запаянной ампуле с CaH<sub>2</sub> при 100° в течение 1 сут, затем перегоняли в вакууме (<0,133 Па) последовательно над CaH<sub>2</sub> и LiAlH<sub>4</sub>. При перегонке все коммуникации цельнопаянной системы обогревали пропусканием электрического тока через обмотку из никромовой проволоки. После перегонки МЛГ представлял собой переохлажденную жидкость ( $d^{20}$  1,24 г·см<sup>-3</sup>), которую без существенных затруднений можно было дозировать в вакууме.

Синтез ЭЛГ и БЛГ вели по Земцлену [11] из 2,3,4-три-O-ацетиллевоглюкозана (получали согласно работе [12]). Вследствие малой летучести и низкой термической стабильности БЛГ нельзя подвергать вакуумной перегонке, поэтому дальнейшую очистку проводили многократной перекристаллизацией из абсолютного этанола (особо чистый ОП-2 дополнительно осушён CaH<sub>2</sub>) в атмосфере сухого аргона. Окончательную осушку проводили многократной переконденсацией абсолютно сухого бензола (со сплава К:Na) в ампуле с мономером и обратно. В последней стадии очистки БЛГ сушили 5 сут при давлении ниже 1,33·10<sup>-2</sup> Па.

Хлористый метилен марки х.ч. промывали последовательно концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до прекращения окрашивания, разбавленным раствором NaOH и водой. Сушили хлористым кальцием и гидридом кальция, подвергали фракционной перегонке. Хранили в затемненной ампуле, содержащей CaH<sub>2</sub>, под сильфонным краном на вакуумной установке.

Триэтилоксоневые соли с противоионами SbCl<sub>6</sub><sup>+</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup> синтезировали по методике [13]. Триэтилоксоний гексафторантимонат (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, любезно предоставленный Е. Б. Людвиг, по данным <sup>1</sup>H-ЯМР, примесей не содержал.

Все операции по заполнению дилатометров, ампул и кювет для оптических измерений проводили в условиях высокого вакуума по общепринятым методикам [14]. Средний объем дилатометров составлял 10 мл, внутренний диаметр градуированного капилляра 1 мм. Дилатометрическое исследование полимеризации МЛГ требует высокого внимания: плотность мономера меньше плотности полимера при 20° лишь на 2,0±0,1% (определен по 15 опытам). Вследствие заметных колебаний уровня в капилляре при незначительных температурных колебаниях отсчет уровня в капилляре проводили с учетом температурной поправки. Точность терmostатирования не хуже ±0,05°. Верхний предел исходной концентрации мономера 2,0 моль/л, при больших значениях процесс через некоторое время после начала становился гетерогенным.

Спектральные исследования полимеризующихся систем проводили в цельнопаяемых кварцевых кюветах. УФ-спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрометре «Specord UV-VIS» по отношению к CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $l=1,0$  мм). Спектры кругового дихроизма снимали на приборе «Spectrol 1» ( $l=5,0$  мм). ММ полимеров определяли на эбуллиометре ЭП-3 (СКБ ИОХ АН СССР).

Полимеризация МЛГ под действием Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> характеризуется наличием индукционного периода и стационарностью на значительном участке конверсионной зависимости (рис. 1).

Продолжительность индукционного периода (отрезок, отсекаемый на оси абсцисс экстраполяцией прямолинейного участка конверсионной зависимости в полулогарифмических координатах) обратно пропорциональна исходной концентрации инициатора (рис. 2); увеличение начальной концентрации мономера снижает его продолжительность.

Линейная зависимость тангенса угла наклона кинетических кривых на стационарном участке от исходной концентрации инициатора, а также независимость этого параметра от исходной концентрации мономера (рис. 3) свидетельствуют о первом порядке скорости полимеризации МЛГ по инициатору и мономеру.

Отклонение от линейности конверсионных линий на глубоких степенях превращения свидетельствует о возможной дезактивации растущих частиц в ходе процесса. Действительно, полимеризация новой порции мономера, введенной в систему через 24 ч после начала процесса, протекает с константой скорости роста цепи на порядок меньше первоначальной. Тем не менее характер конверсионных кривых указывает на незначительный вклад гибели активных центров в кинетику полимеризации МЛГ.

Полимеризация МЛГ протекает до равновесного состояния, равновесная концентрация мономера при 20° составляет 0,38 моль·л<sup>-1</sup>. Как известно [15], равновесная концентрация мономера является константой полимеризационно-деполимеризационного процесса. На рис. 4 представлены температурные зависимости константы скорости роста цепи и равно-

весной концентрации мономера, на основании которых определены основные кинетические и термодинамические параметры процесса.

Константа скорости роста цепи при 20°	$k_p = 0,095 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
Энергия активации роста цепи	$E_p = 64,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Предэкспоненциальный множитель	$A_p = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
Энталпия активации процесса	$\Delta H^\ddagger = 62,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Энтропия активации процесса	$\Delta S^\ddagger = -54,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
Теплота полимеризации	$\Delta H_{\text{ж-ж}}^\circ = -16,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Энтропия полимеризации	$\Delta S_{\text{ж-ж}}^\circ = -49,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
Предельная температура полимеризации при концентрации МЛГ 1 моль/л	$T_c = 68^\circ$

Аналогичный характер кинетических зависимостей наблюдается при инициировании полимеризации триэтилоксониевыми солями с комплексными противоионами  $\text{SbF}_6^-$  и  $\text{BF}_4^-$ . Константа скорости роста цепи МЛГ под действием оксониевых солей  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{O}}\text{SbCl}_6$  или 20° в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  практически не зависит от природы комплексного аниона.

$\overset{+}{\text{A}}$ $k_p, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$\overset{+}{\text{SbCl}}_6$ 0,095	$\overset{+}{\text{SbF}}_6$ 0,088	$\overset{+}{\text{BF}}_4$ 0,085
--	---------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------

Подобным образом протекает полимеризация других алкильных производных левоглюкозана под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{OSbCl}}_6$  (рис. 5)<sup>1</sup>. При 20° константы скорости роста цепи для ЭЛГ и БЛГ составляют  $6,2 \cdot 10^{-2}$  и  $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

УФ-спектры поглощения систем полимеризующихся МЛГ и ЭЛГ под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{OSbCl}}_6$  сохраняют интенсивность поглощения при 272 нм (максимум поглощения  $\text{SbCl}_6^-$  [16]) на всем протяжении процесса (рис. 6). Сразу после окончания индукционного периода возникает пик при 330 нм, растущий как по ходу процесса, так и после его окончания. Сопоставление кинетики полимеризации с кинетикой возрастания этого пика показывает, что к моменту достижения 20–30%-ной оптической плотности от предельного значения полимеризация практически заканчивается. Скорость роста пика при 330 нм и его предельное значение поглощения линейно связаны с исходной концентрацией инициатора. Обработка системы сильными нуклеофилами (вода, спирты, амины) приводит к его исчезновению. Аналогичный максимум поглощения наблюдается при инициировании полимеризации МЛГ под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{OSbF}}_6$ ,  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{OBF}}_4$  и ряда других катионных систем, причем предельное значение оптической плотности не меняется в ряду противоионов  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  и  $\text{BF}_4^-$ . Система полимеризующегося ЭЛГ также характеризуется поглощением при 330 нм. Исследование спектров кругового дихроизма свидетельствует об отсутствии эффекта Коттона в исследуемой области.

Молекулярные массы ПМЛГ существенно ниже расчетных значений, причем повышение температуры приводит к дальнейшему их снижению (таблица).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что полимеризация МЛГ – термодинамически обратимый процесс и протекает стационарно на значительном участке кинетической кривой.

Природа индукционного периода (явление, характерное для полимеризации циклических ацеталей [1, 2]) связана, очевидно, с крайне низкой концентрацией активных центров в начальной стадии полимеризации. Как было показано в работе [9], первичный акт взаимодействия инициатора с

<sup>1</sup> Исследование кинетики полимеризации различных алкильных производных левоглюкозана выполнено совместно с А. А. Горковенко.

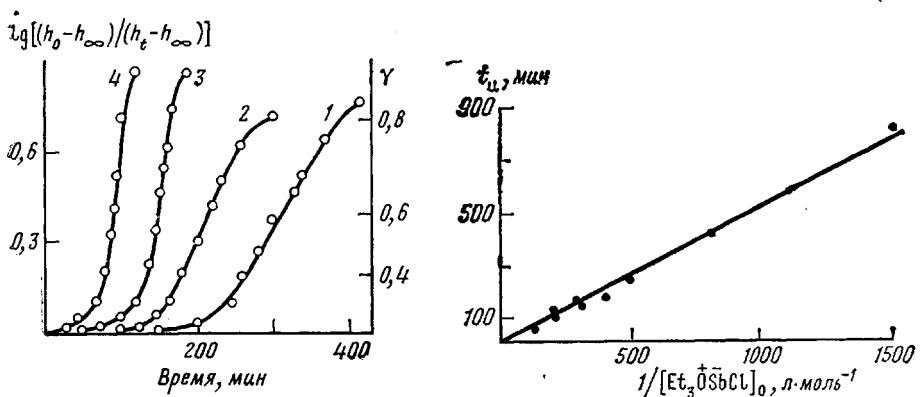


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации 2,3,4-три-О-метиллевоглюкозана под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{Sb}}\overset{-}{\text{Cl}}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$ . Исходная концентрация мономера 1,4 моль/л; исходная концентрация инициатора, моль/л:  $1.7 \cdot 10^{-3}$  (1);  $2.3 \cdot 10^{-3}$  (2);  $4.7 \cdot 10^{-3}$  (3);  $8.6 \cdot 10^{-3}$  (4);  $h_0$ ,  $h_t$  и  $h_\infty$  — уровни реакционной смеси в дилатометре: начальный, при времени  $t$  и при равновесии соответственно;  $\gamma$  — степень завершенности полимеризации

Рис. 2. Зависимость продолжительности индукционного периода  $t_i$  полимеризации МЛГ под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{Sb}}\overset{-}{\text{Cl}}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$  от обратной величины исходной концентрации инициатора

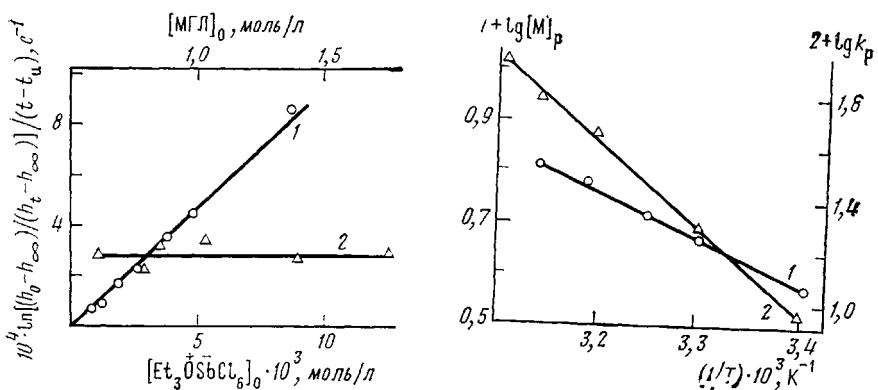


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость тангенса угла наклона кинетических кривых (на стационарном участке в полулогарифмических координатах) полимеризации МЛГ под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{Sb}}\overset{-}{\text{Cl}}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$  от исходных концентраций инициатора (1) и мономера (2)

Рис. 4. Температурная зависимость равновесной концентрации мономера (1) и константы скорости роста цепи (2) при полимеризации МЛГ под действием  $\text{Et}_3\overset{+}{\text{Sb}}\overset{-}{\text{Cl}}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

мономером приводит к образованию оксониевых ионов с участием боковых эфирных групп. Резкое ускорение полимеризации после окончания периода индукции указывает на автокаталитический характер процесса и связано, вероятно, с накоплением более основных ацетальных связей полимерной цепи по сравнению с ацетальной связью 1,3-диоксоланового цикла мономера (основность мономера ниже основности полимерной цепи вслед-

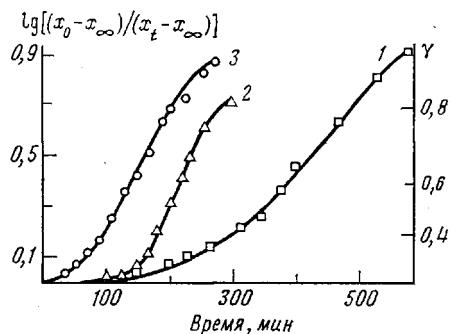


Рис. 5

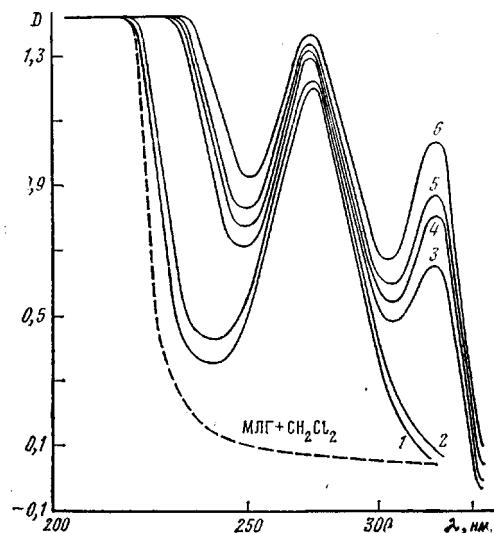


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика полимеризации алкильных производных левоглюкозана в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$ . 1 —  $[\text{БЛГ}]_0 = 1,2$ ,  $[\text{Et}_3\text{OSb}^+ \text{Cl}_6^-]_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 —  $[\text{МЛГ}]_0 = 1,4$ ,  $[\text{Et}_3\text{OSb}^+ \text{Cl}_6^-]_0 = 2,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 —  $[\text{ЭЛГ}]_0 = 1,2$ ,  $[\text{Et}_3\text{OSb}^+ \text{Cl}_6^-]_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  $x_0$ ,  $x_t$ ,  $x_\infty$  обозначают  $[\alpha]_{D^{20}}$  (1) и уровни реакционной смеси в дилатометре в начальный момент времени, при времени  $t$  и при равновесии соответственно;  $\gamma$  — степень завершенности полимеризации

Рис. 6. УФ-спектр МЛГ в процессе полимеризации под действием  $\text{Et}_3\text{OSb}^+ \text{Cl}_6^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $25^\circ$  после введения инициатора через 10 (1), 50 (2), 240 (3), 340 (4), 390 мин (5) и 1 сут (6).  $[\text{МЛГ}]_0 = 1,6$ ,  $[\text{Et}_3\text{OSb}^+ \text{Cl}_6^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

ствие невыгодного параллельного расположения орбиталей свободных электронных пар обоих гетероатомов в пятичленном цикле). Возрастание концентрации звеньев полимерной цепи по ходу процесса увеличивает скорость образования активных центров за счет взаимодействия оксониевых ионов с гликозидными связями полимера, что, в свою очередь, приводит к возрастанию скорости образования звеньев полимерной цепи. Процесс инициирования принимает характер цепной разветвленной реакции, протекающей до полного превращения триалкилоксониевых ионов в активные центры полимеризации МЛГ.

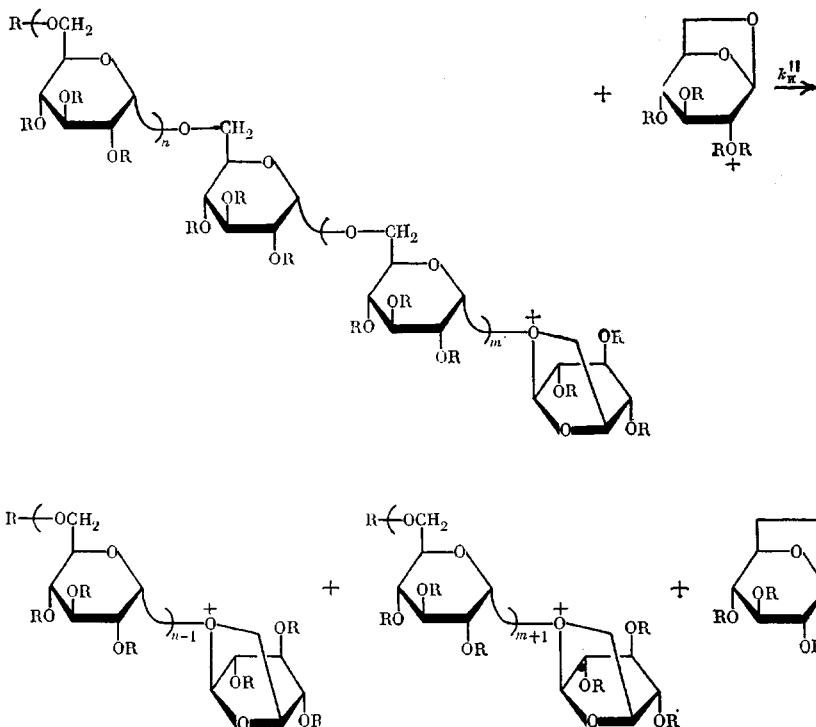
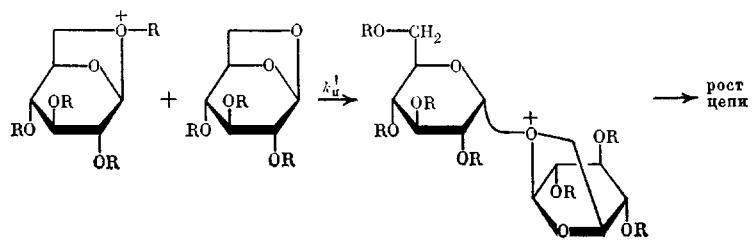
В согласии с изложенным и в соответствии с работой [9] схема инициирования полимеризации МЛГ оксониевой солью имеет следующий вид

#### Зависимость молекулярной массы ПМЛГ от температуры полимеризации под действием $\text{Et}_3\text{OSb}^+ \text{Cl}_6^-$ в $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

T. полимеризаци, $^\circ\text{C}$	$[\text{M}]_p$ , моль/л	$(\Delta M/c) \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$
20	0,38	180	275
30	0,48	170	182
35	0,52	165	130
40	0,60	157	106
45	0,65	151	125
50	1,05	108	76

Примечание.  $[\text{M}]_p$  — равновесная концентрация мономера;  $(\Delta M/c)$  — молекулярная масса полимера, рассчитанная из соотношения количества заполимеризованного мономера к исходному числу молей инициатора  $c$ . Исходные концентрации мономера и инициатора равны соответственно  $2,1$  и  $1,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

(противоион опущен):



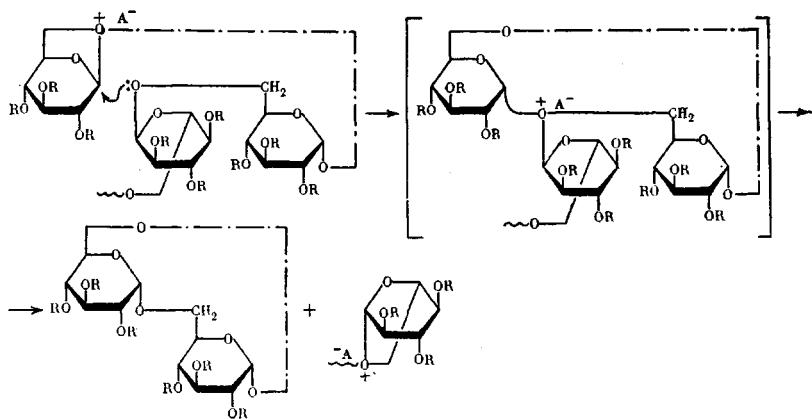
В этом процессе  $k_p'' \gg k_i'$ .

После окончания индукционного периода полимеризация протекает при концентрации активных центров равной исходной концентрации инициатора. Об этом свидетельствуют следующие факты: 1) линейность конверсионных линий в полулогарифмических координатах до глубоких степеней превращения; 2) сохранение максимума поглощения при 272 нм (поглощение  $SbCl_6^-$ ) в ходе всего процесса, причем интенсивность его соответствует исходной интенсивности поглощения инициатора в системе (не происходит взаимодействия компонентов ионной пары); 3) соответствие концентрации концевых алкильных групп исходной концентрации инициатора [9].

Активный центр полимеризации алкильных производных левоглюкозана — циклический оксониевый ион. Об этом свидетельствует найденное в работе [8] значение кинетического изотопного эффекта полимеризации, а также данные о высокой стереорегулярности полимеров МЛГ и БЛГ, полученных под действием инициаторов с рядом комплексных противоионов [17]. О высокой стабильности активного центра — циклического оксониевого иона по отношению к противоиону свидетельствует независимость константы скорости роста цепи от структуры исследуемых анионов ( $SbCl_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ).

Характерная особенность полимеризации алкильных производных левоглюкозана — слабая зависимость константы скорости роста цепи от природы алкильного заместителя. Она практически совпадает для МЛГ и ЭЛГ и на ~1 порядок ниже в случае БЛГ. По-видимому, стерические затруднения не играют существенной роли в акте взаимодействия мономера с активным центром. Возможное объяснение этому явлению базируется на координации мономера на активном центре в стадии, предшествующей входению мономера в полимерную цепь (координация мономера с активным центром была обнаружена при исследовании кинетического изотопного эффекта полимеризации МЛГ и ряда других кислородсодержащих гетероциклов [8]).

Заниженные значения молекулярных масс ПМЛГ по сравнению с расчетными в сочетании с тем фактом, что при хроматомасс-спектрометрическом анализе были обнаружены только метоксильные концевые группы в концентрации, соответствующей исходной концентрации инициатора [9], указывают на протекание в системе реакции передачи цепи через полимер с разрывом, что приводит к образованию циклических макромолекул по схеме



Отклонение от линейной зависимости конверсионных кривых в полулогарифмических координатах в совокупности с наблюдаемым резким падением константы скорости роста цепи при повторном введении мономера в систему на следующий день после инициирования полимеризации свидетельствуют о том, что процесс полимеризации сопровождается медленной дезактивацией активных центров. При рассмотрении круга явлений, связанных с гибелью активных центров, обращает на себя внимание ряд следующих фактов: 1) сохранение интенсивности пика при 272 нм, характерного для противоиона  $\text{SbCl}_6^-$ , как по ходу процесса, так и после его окончания; 2) наличие линейной зависимости скорости роста пика при 330 нм и его предельного значения от исходной концентрации инициатора для нескольких противоионов; 3) отсутствие эффекта Коттона в спектрах кругового дихроизма (этот факт свидетельствует о том, что хромофорная группа не содержит в себе асимметрических атомов).

Все это позволяет предположить, что гибель активных центров происходит за счет превращения их катионной части, что приводит к образованию хромофорной группы ахиральной структуры. В настоящее время ведутся работы по выяснению механизма превращения циклического оксоглициевого иона в неактивный в полимеризации катионный центр.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nysenko Z. N., Berman E. L., Ludvig E. B., Ponomarenko V. A. J. Macromol. Sci. Chem., 1976, v. 10, № 6, p. 1093.
2. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968.

3. Penczek S., Kubisa P., Matiaszewski K. *Advances Polymer Sci.*, 1981, v. 37, p. 1.
4. Коршак В. В., Голова О. П., Сергеев В. А., Мерлис Н. М., Шнеер Р. Я. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 477.
5. Schuerch C. *Accounts Chem. Res.*, 1973, v. 6, № 6, p. 184.
6. Sumitomo H., Okada M. *Advances Polymer Sci.*, 1978, v. 28, p. 47.
7. Hall, Jr. H. K., Carr L. J., Kellman R., De Blaive F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, № 23, p. 7265.
8. Сахаров А. М., Берман Е. Л., Нысенко З. Н., Галимов Э. М., Пономаренко В. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 138.
9. Берман Е. Л., Нысенко З. Н., Сахаров А. М., Рабовский А. Б., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 4, с. 302.
10. Irvine J. C., Oldham J. W. *H. J. Chem. Soc.*, 1925, v. 127, № 12, p. 2903.
11. Zemplén Csürös Z., Angyal S. *Ber.*, 1937, B. 70, № 9, S. 1848.
12. Wolff I. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, v. 67, № 9, p. 1623.
13. Meerwein H., Battenberg E., Cold H., Pfeil E., Willang G. *J. Prakt. Chem.*, 1939, B. 154, № 3–5, S. 83.
14. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 151.
15. Dainton F. S., Ivin K. J. *Quart. Rev.*, 1958, v. 12, № 1, p. 61.
16. Neumann H. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, v. 76, № 9, p. 2611.
17. Берман Е. Л., Горковенко А. А., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2165.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
5.V.1983

## MECHANISM OF POLYMERIZATION OF ALKYL DERIVATIVES OF LAEVOGLUCOSANE

**Sakharov A. M., Berman Ye. L., Ponomarenko V. A.**

### Summary

Kinetics and thermodynamics of cationic polymerization of alkyl derivatives of laevoglucosane have been studied in details mainly for one of these heterocyclic monomers – 2,3,4-tri-O-methylallaevoglucosane. The process is shown to be characterized by induction period and subsequent stationarity up to high degrees of conversion of the monomer. The deviation from linearity of conversional dependences in semilogarithmic plot in the part corresponding to final stage of polymerization points out the possible desactivation of propagating particles during the process.