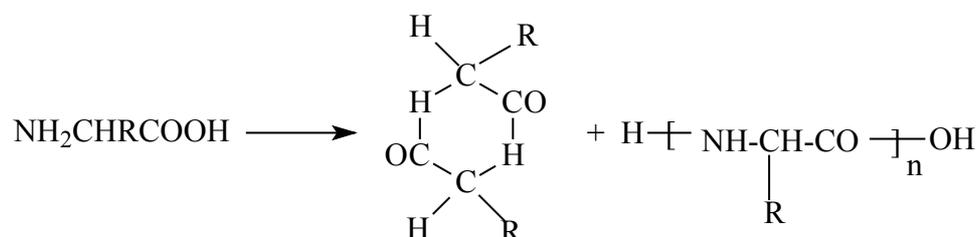
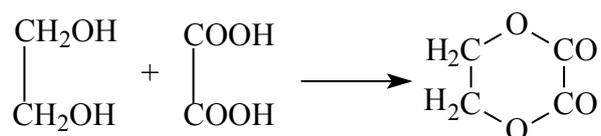


## V. Побочные реакции при поликонденсации

К числу побочных реакций при получении полимеров методами поликонденсации в первую очередь следует отнести реакции циклизации, рассмотренные выше. Поэтому мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы исключить возможность внутримолекулярной конденсации, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Это можно достичь применением исходных компонентов, у которых реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов. Эти требования хорошо иллюстрируются на примере аминокислот. В ряду аминокислот  $\alpha$ -аминокислоты при нагревании дают наряду с низкомолекулярными пептидами дикетопиперазаны:



$\beta$ -Аминокислоты при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию с отщеплением аммиака и образованием ненасыщенных производных;  $\gamma$ - и  $\delta$ -аминокислоты образуют устойчивые пяти- и шестичленные лактамы и в обычных условиях не образуют полимеров, и только  $\varepsilon$ -аминокислоты ( $\varepsilon$ -аминокапроновая кислота) образуют и лактам и линейный полимер. Высшие  $\omega$ -аминокислоты, например, 9-аминононановая и 11-аминоундекановая, по существу образуют только полимеры. О преимущественном образовании циклов по сравнению с высокомолекулярными соединениями необходимо помнить также при получении конденсатов из двух компонентов, например, при конденсации дикарбоновой кислоты с гликолем или диамином. Так, этиленгликоль и щавелевая кислота дают циклический этиленоксалат:

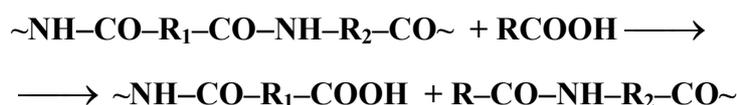


Поскольку поликонденсационный процесс обычно проводится при повышенных температурах, то, естественно, возможны побочные реакции, например, окислительная и термическая деструкция исходных соединений и

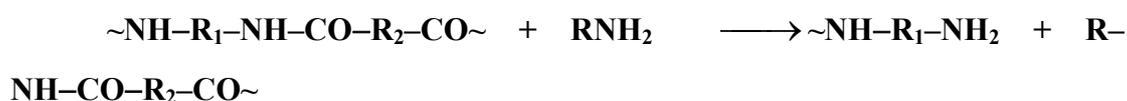
полимера. При термической деструкции исходных соединений разрушаются, в основном, функциональные группы и образуются нереакционноспособные или монофункциональные соединения, что, в конечном счете, приводит к падению молекулярного веса продуктов поликонденсации. Так, в случае дикарбоновых кислот возможно их частичное или полное декарбоксилирование, превращение в циклические кетоны и т.д. Побочные реакции могут быть также причиной образования разветвленных макромолекул.

Наряду с этим при поликонденсации обычно протекают обменные реакции между исходными веществами и макромолекулами, а также между самими макромолекулами, приводящие к деструкции образовавшихся макромолекул. Например, при полиамидировании возможны следующие реакции:

◆ ацидолиз



◆ аминолиз



◆ межцепной обмен

