



Известно, что эфиры аминокислот значительно легче вступают в реакцию поликонденсации, чем свободные аминокислоты. В исследованных условиях аминокислоты не взаимодействуют с свободными карбоксильными группами КМЦ (табл. 1).

Таблица 1

## Характеристика привитых сополимеров КМЦ и полиэнантоамида

Исходный полимер	Степень замещения ( $\gamma$ ) по $\text{OCH}_2$ исходного полимера	Время нагревания с $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ при $100^\circ$	Характеристика привитого сополимера		
			содержание азота, %	содержание $\text{OCH}_2$ , %	средняя степень полимеризации боковых цепей
Инклюдированная КМЦ ( $\gamma=85$ )	0	4	0	0	0
Метилловый эфир КМЦ	75	4	4,0	6,9	1,5
	78	4	4,2	7,1	1,5
Амид КМЦ	—	2	5,1	—	1,93
		4	5,5	—	2,24
		6	I фракция <sup>1</sup>	—	—
			5,5	—	2,24
			II фракция	—	—
7,3	—	4,4			
8 } 10 }	Полученный сополимер не удалось отделить от гомополиамида				

<sup>1</sup> Фракция I выделена экстракцией медноаммиачным раствором; II — 3%-ным раствором NaOH с последующим осаждением из раствора.

Получены привитые сополимеры КМЦ и полиэнантамида разной степени замещения и с разной степенью полимеризации полиамида в боковых цепях. Методика получения амида КМЦ и метилового эфира  $\zeta$ -аминоэнантовой кислоты описана нами ранее [2]. Метилловый эфир КМЦ получали при обработке КМЦ парами метилового спирта в присутствии следов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в аппарате Сокслета. Вследствие непрерывного удаления воды, выделяющейся при реакции, удается достигнуть почти полной этерификации КМЦ. При использовании в качестве исходного продукта метилового эфира КМЦ, полученного указанным способом, вместо амида КМЦ значительно упрощается синтез привитого сополимера КМЦ с полиамидами.

Для получения привитого сополимера метилловый эфир КМЦ или амид КМЦ нагревали с метилловым эфиром  $\zeta$ -аминоэнантовой кислоты в атмосфере инертного газа. В результате реакции получали смесь привитого сополимера и гомополиамида. Смесь разделяли экстракцией гомополиамида 20%-ным раствором  $\text{CaCl}_2$  в метиловом спирте или растворением привитого сополимера в 3%-ном растворе щелочи или в медноаммиачном растворе с последующим осаждением разбавленной соляной кислотой.

Чтобы убедиться в надежности принятых методов отделения полиамида от привитого сополимера, были приготовлены смеси полиэнантоамида с КМЦ, амидом КМЦ и привитым сополимером. После отделения полиамида различными методами продукт анализировали на содержание азота (табл. 2). Как видно из данных, приведенных в табл. 2, указанными методами удается полностью отделить полиамид от смешанных с ним полимеров. Постоянство в содержании азота в привитом сополимере КМЦ с полиэнантоамидом, выделенном различными методами, указывает на полную отделения от него полиамида.

Среднюю степень полимеризации полиэнантоамида в боковых цепях определяли двумя методами: 1) по содержанию азота в сополимере и метоксильных групп в исходной КМЦ; 2) по содержанию азота и метоксильных групп в сополимере. Последний метод можно использовать только

Таблица 2

## Характеристика полноты разделения смесей КМЦ и ее производных с полиэнантоамидом

Смесь, предназначенная для разделения	Выделенный продукт	Метод разделения	Содержание азота, %	Содержание ОСН <sub>2</sub> , %
—	КМЦ	—	0	0
—	Амид КМЦ	—	3,36	7,5
—	Привитый сополимер КМЦ и полиэнантоамида	NaOH	4,4	0
Смесь КМЦ и полиэнантоамида	КМЦ	CaCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	0	0
		Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	0	0
		NaOH	0	0
Смесь амида КМЦ и полиэнантоамида	Амид КМЦ	CaCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	3,36	7,2
		Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,50	0
		NaOH	3,52	0
Смесь привитого сополимера и полиэнантоамида	Привитый сополимер КМЦ и полиэнантоамида	CaCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	4,4	0
		Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	4,45	0
		NaOH	4,47	0

в том случае, когда для разделения полимеров не применяется щелочной реагент, который омыляет метиловый эфир.

Характеристика полученных привитых сополимеров приведена в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением содержания полиамида в привитых сополимерах, т. е. с увеличением длины боковых цепей при высокой степени замещения ( $\gamma > 70$ ) сополимер постепенно теряет растворимость в растворителях для исходного полимера и начинает растворяться в растворителях для полиамидов, вследствие чего не удается отделить привитый сополимер от гомополиамида (табл. 3). Для устранения ука-

Таблица 3

## Растворимость привитых сополимеров КМЦ и полиэнантоамида

Степень замещения ( $\gamma$ ) исходного продукта (по ОСН <sub>2</sub> )	Средняя степень полимеризации боковых цепей	Растворимость					
		CH <sub>3</sub> OH	CaCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	3%-ный NaOH	88%-ный раствор фенола	5%-ный раствор NH <sub>3</sub>
78	1	—	—	+	+		+
78	1,93	—	—	+	+		+
78	2,24	—	—	+	+		+
78	4,4	—	—	—	+		—
78	>4,4	—	+	—	—	++	—
25	3,2	—	—	—	—		—
25	6	—	—	—	—		—
20	1,45	—	—	—	+		—
20	2,52	—	—	—	+		—
20	3,34	—	—	—	—		—

Примечание. + растворим, — нерастворим.

занного затруднения и получения сополимера с более длинными боковыми цепями в качестве исходного полимера была взята КМЦ с более низкой степенью замещения <sup>1</sup> ( $\gamma = 25$ ). Характеристика полученных сополимеров приведена в табл. 4.

<sup>1</sup> Пользуемся случаем выразить благодарность М. З. Финкельштейну за предоставленные нам образцы КМЦ с различной степенью замещения.

Таблица 4

Характеристика привитых сополимеров, полученных на основе метилового эфира КМЦ с низкой степенью замещения ( $\gamma$  по COOH = 25)

Исходный продукт для получения привитого сополимера	Состав исходного продукта <sup>1</sup>		Время обработки, часов	Содержание азота в привитом сополимере, %	Содержание ОСН <sub>2</sub> -групп в привитом сополимере	Средняя степень полимеризации боковых цепей сополимера	
	$\gamma$ по COOH	$\gamma$ по ОСН <sub>2</sub>				рассчитано по ОСН <sub>2</sub> исходного продукта	рассчитано по содержанию ОСН <sub>2</sub> -групп в привитом сополимере
Метилловый эфир КМЦ	0	25	8	4,0	2,77	3,20	3,20
Привитый сополимер КМЦ, полученный в опыте 1 (повторная обработка)	0	25	8	5,7	2,10	6,00	6,01
Метилловый эфир КМЦ	5	20	4	1,9	2,90	1,45	1,45
Привитый сополимер КМЦ, полученный в опыте 3 (повторная обработка)	5	20	4	2,9	2,56	2,52	2,50
Привитый сополимер КМЦ, полученный в опыте 4 (обработка в третий раз)	5	20	6	3,6	2,39	3,43	3,34

<sup>1</sup> Прививку проводили при 100° в токе азота.

Из данных табл. 4 видно, что в принятых условиях сополиконденсации максимальная степень полимеризации боковых полиамидных цепей сополимера равна 6.

В настоящее время мы исследуем условия получения сополимера с боковыми цепями более высокой степени полимеризации.

#### Экспериментальная часть

Метилловый эфир КМЦ. Переосажденную из водного раствора ацетоном натриевую соль КМЦ ( $\gamma = 85$ , степень полимеризации (СП) = 300;  $\gamma = 25$ , СП = 200) обрабатывают 1%-ным раствором серной кислоты при комнатной температуре в течение трех часов (модуль ванны 1 : 10). После фильтрации и отжима КМЦ помещают в прибор Сокслета, заполненный метанолом над прокаленным медным купоросом, и нагревают 24 часа. Полученный метилловый эфир КМЦ анализируют на содержание метоксильных групп.

Привитый сополимер КМЦ и полиэнантоамида. Метилловый эфир КМЦ или амид КМЦ (1 моль) нагревают с метиловым эфиром аминоксантовой кислоты (20—25 молей) в колбе в токе азота или аргона при 100° в течение необходимого времени. Продукт после реакции подвергали разделению.

Отделение привитого сополимера от гомополиамида. Реакционную смесь после поликонденсации обрабатывали медноаммиачным раствором или 3%-ным раствором NaOH при комнатной температуре в течение суток, и раствор отфильтровывали от нерастворимой части. Из фильтрата осаждали полимер 2%-ной соляной кислотой, причем выпадал привитый сополимер в виде белых хлопьев. После тщательной промывки дистиллированной водой, затем метанолом и эфиром, полученный сополимер сушили при 100°.

**Выводы**

1. Разработан новый метод получения привитых сополимеров.
2. Впервые синтезирован привитый сополимер КМЦ с полиамидами (полиэнантоамидом).
3. Разработан метод разделения привитого сополимера от гомополиамида.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
15 VII 1959

**ЛИТЕРАТУРА**

1. F. Michael, J. Ewans, Makromolek. Chem. 3, 200, 1949.
2. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1178, 1959.

**SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES.  
III. SYNTHESIS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYENANTHAMIDE  
GRAFT COPOLYMERS**

*Sun Tun, V. A. Derevitskaya, Z. A. Rogovin*

**S u m m a r y**

A method has been developed for the synthesis of polyamide-carboxylated polysaccharide graft copolymers by the polycondensation of methyl aminoanthate in the presence of the methyl ester of carboxymethylcellulose. A technique has been devised for separating the graft copolymer from the homopolyamide formed as a side product.

The mean degree of polycondensation of the polyamide in the graft copolymer side chains has been determined.