

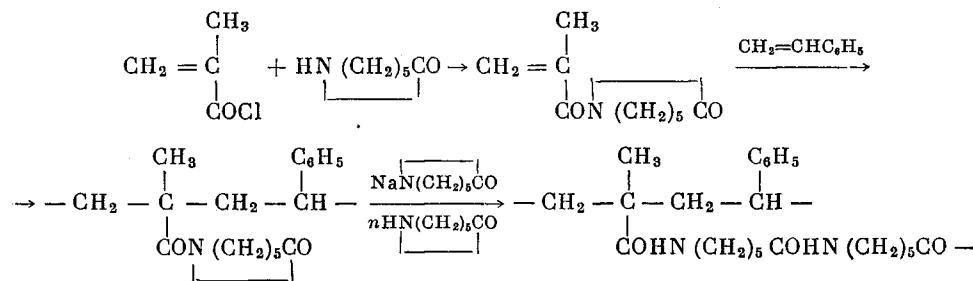
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

IV. СИНТЕЗ, ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИКАПРОЛАКТАМА¹

З. А. Роговин, У Жун-жуй

Как было показано ранее одним из нас [1], синтез привитых сополимеров карбоксилсодержащих полисахаридов и полиамидов может быть осуществлен поликонденсацией метиловых эфиров аминокислот с метиловыми эфирами карбоксилсодержащих полисахаридов при повышенной температуре. Однако недостатком этого способа является протекание наряду с основной реакцией образования привитого сополимера побочной реакции синтеза гомополимера (полиамида), отделение которого от привитого сополимера может быть осуществлено только путем фракционного растворения.

Этот недостаток может быть устранен при синтезе привитого сополимера полиамида и карбоксилсодержащего полисахарида взаимодействием капролактама в присутствии катализатора (Na-капролактама) с имидом капролактама и карбоксилсодержащего полисахарида, в частности карбоксиметилцеллюлозы. Как известно [2], в присутствии металлического натрия и других щелочных реагентов может быть осуществлена быстрая полимеризация капролактама, протекающая при 240—260° в течение нескольких минут, а не 6—8 часов, как это имеет место при осуществлении этого процесса в присутствии других инициаторов, в частности воды. В 1958 г. появилась работа чешских исследователей [3], в которой было показано, что полимеризация капролактама возможна при значительно более низких температурах (80—100°), если в качестве катализатора этой реакции применять смесь основания и имида (например имида уксусной кислоты и капролактама). Используя этот принцип, Вихтерле и Грегор [4] получили привитый сополимер капролактама с сополимером метакриловой кислоты и стирола. Исходным продуктом для реакции привитой сополимеризации являлся имид капролактама с метакриловой кислотой, а образование привитого сополимера происходило взаимодействием капролактама в присутствии Na-капролактама с указанным имидом, входящим в состав полимера метакриловой кислоты и стирола. Эту реакцию осуществляли по схеме:



¹ 85-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Реакцию образования привитого сополимера проводили при 70—80°. Синтез гомополимера (поликарболактама) в этих условиях не имеет места.

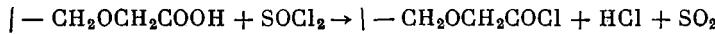
Этот принцип осуществления реакции привитой сополимеризации с полиамидом мы использовали при разработке метода синтеза привитых сополимеров полиамидов с полисахаридами. Полученные результаты вкратце излагаются в данном сообщении.

Экспериментальная часть

В качестве карбоксилсодержащего полисахарида мы применяли карбоксиметилцеллюлозу¹ со $\gamma = 85$ со средним значением степени полимеризации (СП) 300.

Синтез имида капролактама с карбоксиметилцеллюлозой осуществляли двумя методами: а) взаимодействием хлорангидрида карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с ϵ -капролактамом; б) взаимодействием хлорангидрида КМЦ с натриевой солью капролактама (На-капролактамом).

Хлорангидрид КМЦ был получен действием хлористого тионила на инклюнированную КМЦ по схеме:



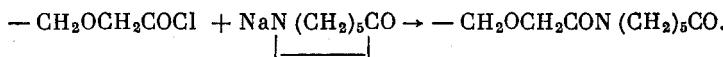
Время обработки — 3 часа. Полученный хлорангидрид тщательно промывали петролейным эфиром для полного удаления HCl. Был получен хлорангидрид КМЦ со значением $\gamma = 65—70$.

Взаимодействие хлорангидрида КМЦ с насыщенным раствором ϵ -капролактама в бензоле при 20 и 40°, а также с расплавленным капролактамом при 100° в атмосфере аргона в течение различного времени (4—10 час.) не привело к положительным результатам. Имид КМЦ и капролактама в описанных выше условиях не образовывался. Это объясняется, по-видимому, тем, что взаимодействие капролактама с хлорангидридом КМЦ осуществлялось в гетерогенной среде в отличие от взаимодействия ϵ -капролактама с хлорангидридами низкомолекулярных кислот, протекающего в гомогенной среде.

Имид КМЦ и капролактама удалось получить только при взаимодействии хлорангидрида КМЦ с Na-капролактамом, являющимся значительно более реакционноспособным, чем ϵ -капролактам. Существенным затруднением при осуществлении этой реакции являлось подыскание растворителя для Na-капролактама, который растворяется в очень ограниченном числе растворителей. Использовать для получения имида раствор Na-капролактама в капролактаме не представляется возможным, так как в присутствии имида и Na-капролактама происходит, как уже указывалось выше, полимеризация капролактама с образованием соответствующего привитого сополимера.

Для устранения этого затруднения мы применяли для взаимодействия с хлорангидридом КМЦ раствор Na-капролактама в N-метилкапролактаме. В отличие от ϵ -капролактама N-метилкапролактам не способен к полимеризации, а поэтому образование привитого сополимера в этом случае отпадает.

Реакция протекает по следующей схеме:



Для получения имида хлорангидрид КМЦ обрабатывали насыщенным раствором Na-капролактама в N-метилкапролактаме в течение 20—40 час. при 20° и затем полученный продукт тщательно отмывали водой для удаления всех примесей и побочных продуктов (N-метилкапролак-

¹ Препараты карбоксиметилцеллюлозы различной степени замещения были получены нами от Финкельштейна, которому мы выражаем свою благодарность.

там, так же как и капролактам, хорошо растворяется в воде). При проведении реакции в указанных условиях был получен имид капролактама и КМЦ с $\gamma = 14-25$.

Контрольные опыты показали, что при действии раствора Na-капролактама в N-метилкапролактаме в течение длительного времени не только при 20° , но и при 100° на метиловый эфир КМЦ в продукте реакции не содержится азота. Этот факт подтверждает приведенное выше утверждение, что N-метилкапролактам не способен к полимеризации.

Синтезированный нам имид КМЦ и капролактама, так же как и другие имиды, обладает незначительной устойчивостью, и при обработке его в сравнительно мягких условиях происходит распад этого соединения. В таблице приведены некоторые экспериментальные данные, подтверждающие это положение.

Устойчивость имида КМЦ и капролактама к различным воздействиям

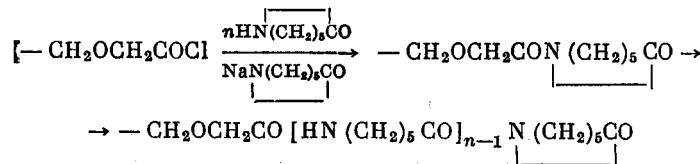
Содержание азота в имиде КМЦ до обработки, %	Реагент	Условия обработки		Содержание азота после обработки, %
		время, час.	температура, $^\circ\text{C}$	
1,30	Вода	10	30	1,30
0,95	То же	10	95	0
1,1	0,4% H_2SO_4	24	20	0,7
1,1	То же	144	20	0
0,95	2% NaOH	120	20	0

Из данных таблицы видно, что сравнительно непродолжительная обработка водой при повышенной температуре или более длительная обработка разбавленными растворами минеральных кислот и щелочей при нормальной температуре приводит к полному распаду имида КМЦ с образованием КМЦ и капролактама.

Синтез привитого сополимера капролактама и КМЦ мы осуществляли по аналогичной схеме действием на хлорангидрид КМЦ раствором Na-капролактама в избытке ε-капролактама при повышенной температуре (100°). Количество Na-капролактама рассчитывали, исходя из количества, необходимого для образования имида (1 моль Na-капролактама на одно элементарное звено молекулы хлорангидрида КМЦ) и для катализа процесса полимеризации капролактама (0,01 моля Na-капролактама на 1 моль ε-капролактама). Капролактам, применяемый для реакции, дважды перекристаллизовывали из насыщенного раствора в бензоле, затем из насыщенного раствора в ацетоне и перегоняли в вакууме.

Реакцию проводили в токе аргона в следующих условиях: 2,1 г металлического натрия растворяли в 36 г ε-капролактама, полученный раствор охлаждали до 20° в токе аргона, затем быстро добавляли 16 г хлорангидрида КМЦ, и температуру реакционной смеси повышали до 100° . При этой температуре реакция продолжалась в течение 2,5 часа. Полученный привитый сополимер тщательно промывали водой. Контрольные опыты показали, что при нагревании в тех же условиях ε-капролактама в присутствии Na-капролактама образование поликапролактама не имеет места.

Реакция образования привитого сополимера КМЦ и поликапролактама протекает по следующей схеме:



При взаимодействии хлорангидрида КМЦ с указанными реагентами может образоваться не только привитый сополимер, но в конечном продукте может содержаться и некоторое количество имидных группировок. Для отщепления имидной группы полученный продукт обрабатывали горячей водой или разбавленными растворами кислот и щелочей в таких условиях (см. таблицу), в которых имид КМЦ полностью разлагается. Полученный после указанной обработки препарат привитого сополимера содержал 3,3—4,8% азота. Этот продукт вполне устойчив к действию кипящей воды, разбавленных растворов кислот и щелочей, и после длительной обработки указанными реагентами содержание азота в нем не изменяется.

Для определения СП поликарболактама, находящегося в боковых цепях, необходимо было предварительно определить степень замещения (значение γ) имида КМЦ, полученного в тех же условиях обработки, так как образование имидной группировки является предварительным условием синтеза привитого полиамида. Для выяснения этого важного вопроса мы в тех же условиях обрабатывали хлорангидрид КМЦ раствором Na-карболактама в N-метилкарболактаме. Значение γ полученного имида составляло 15. Средняя СП поликарболактама в боковой цепи привитого сополимера при указанной степени замещения составляла 4,8—8,4.

Выводы

1. Разработан метод синтеза привитого сополимера карбоксиметилцеллюлозы и поликарболактама.
2. Впервые синтезирован имид карболактама и карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения $\gamma = 15—25$. Исследованы свойства этого соединения и устойчивость его к действию различных реагентов.
3. Впервые синтезирован привитый сополимер карболактама и карбоксиметилцеллюлозы. Значение средней степени полимеризации карболактама в боковой цепи привитого сополимера в зависимости от условий проведения процесса составляло 4,8—8,4.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
15 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Суницкий, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1626, 1959.
2. W. Hanford, R. Jones, J. Polymer Sci., 3, 167, 1948; O. Wichterle, Faserforsch. u. Textiltechnik, 6, 237, 1955.
3. I. Sebenda, I. Kralicek, Chem. Listy, 52, 1958.
4. O. Wichterle, O. Gregor, J. Polymer Sci., 34, 309, 1959.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES IV. THE SYNTHESIS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYCAPROLACTAM GRAFT COPOLYMERS

Z. A. Rogovin, U Zhun-zhui
Summary

A method of synthesis of the amide of caprolactam and carboxymethylcellulose by interaction of the chloroanhydride of carboxymethylcellulose with a solution of Na-caprolactam in N-methylcaprolactam solution has been developed. The carboxymethylcellulose-caprolactam graft copolymer has been synthesized by the interaction of carboxymethylcellulose chloroanhydride with caprolactam in the presence of Na-caprolactam. In this method of synthesis no side product formation of the homopolyamide takes place. The mean degree of polymerization of the caprolactam in the side chains of the graft copolymer has been determined.