

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ*

II. О РЕАКЦИИ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ ПОЛИАМИДОВ

C. P. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова

Одним из методов синтеза новых высокомолекулярных соединений является превращение макромолекул исходного полимера в его полимераналоги. Метод этот уже давно применялся, например, для получения эфиров целлюлозы, поливинилового спирта и его производных и т. д. В последнее время химические превращения макромолекул получили особенно широкое распространение для синтеза большого числа разнообразных полимеров с цennыми техническими свойствами [1].

Основным преимуществом такого метода является возможность синтеза полимеров, которые не могут быть получены непосредственно из мономеров, методами полимеризации и поликонденсации. Особенно плодотворным оказалось применение методов химического превращения полимеров для введения в макромолекулу длинных боковых цепей («прививок») различного состава и строения, что дает возможность получать высокомолекулярные соединения, сочетающие в себе свойства двух и более исходных полимеров [2]. К числу таких работ относятся опыты по созданию гидрофильных полиамидов. Как известно, применяемые в современной текстильной промышленности полиамиды, наряду с большими преимуществами перед другими типами полимерных материалов, обладают низкими гидрофильными свойствами, что сильно ограничивает их применение. Известные по литературным данным многочисленные попытки придания полиамидам гидрофильности сводились до недавнего времени к следующему: 1) введение в цепь полиамида таких группировок, как простая эфирная связь, сульфидная сера, третичный азот и т. д. [3]; 2) получение смешанных полиамидов [4]; 3) получение алcoxсиметилированных полиамидов [5] и т. д. Во всех перечисленных случаях была достигнута повышенная растворимость полиамидов в таких растворителях, как спирт, а иногда это приводило даже к синтезу водорастворимых полиамидов. Однако полученные таким путем полиамиды обладали низкими температурами плавления вследствие нарушения регулярности строения и ввиду этого не могли применяться для получения волокон. Наиболее обнадеживающие результаты для получения высокоплавких гидрофильных полиамидов представил синтез привитых, именно полиоксиэтилированных, полиамидов.

Хаас с сотрудниками [6] исследовал реакцию полиоксиалкилирования ряда полиамидов, таких, как найлон-66, найлон-6, смешанного и метоксиметилированного полиамидов и полиамида, содержащего в цепи сульфонамидные группы, а также реакцию полиоксиэтилирования полиуретанов. В качестве оксиалкилирующего агента они применяли окись этилена, окись пропилена, этиленкарбонат, эпихлоргидрин, однако удовлетворительные результаты были получены только с окисью этилена.

* Сообщение I см. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1411.

Полученные полиоксиэтилированные полиамиды обладали температурами плавления, кристалличностью и растворимостями, мало отличающимися от исходных полиамидов, но они были значительно более эластичными и обладали большей паропроницаемостью, чем исходные полиамиды, причем паропроницаемость возрастала с увеличением количества полиэтиленоксида, введенного в полиамид. Петухов и Пакшвер [7] получали полиоксиэтилированные капроновые волокна и исследовали их гидрофильность. Они установили, что полиоксиэтилированные капроновые волокна, содержащие ~18% групп C_2H_4O , обладают гидрофильностью на 33,5% большей, чем исходные капроновые волокна.

Мы исследовали закономерности реакции полиоксиэтилирования ряда полиамидов и зависимость физико-химических и механических свойств полиоксиэтилированных полиамидов от привеса полиэтиленоксида, длины полиэтиленоксидных цепей и степени замещения NH-групп.

Экспериментальная часть

Полиоксиэтилированию подвергали следующие полиамиды:

1. Пленки из поликарболактама, полученные на промышленной установке непрерывного действия, где процесс полимеризации осуществлялся в присутствии 2% соли АГ. Пленки имели толщину 50—80 μ , молекулярный вес по вязкости — 18 500, эквивалент нейтрализации карбоксильных групп — 21 000.

2. Поликарболактам, синтезированный в лаборатории с применением в качестве стабилизатора 2% октадециламина. Образец имел молекулярный вес по вязкости 14 000 и эквивалент нейтрализации карбоксильных групп — 40 000. Для полиоксиэтилирования этот полиамид брали в виде тонкой стружки или порошка, полученного переосаждением метанолом из раствора в крезоле (см. табл. 1, реакция 52).

3. Пленки из смешанного полиамида «анид Г-669», представляющего собой сополимер ϵ -карболактама, гексаметилендиамина, адипиновой и

Таблица 1

Полиоксиэтилирование капроновых пленок и порошка

Реакция, №	Количество C_2H_4O , г/г пленки	Количество метано- ла, г/г пленки	Привес полиэтиле- ноксида, %	Содержание азота по Дюма, %	Содержание поли- этиленоксида (по содержанию азота), %	Количество поли- этиленоксида, опре- деленное методом Моргана, %	Примечание
1*	1,8	0,8	5,3	11,23; 11,21	9,4	—	
2	0,6	0,3	—	—	—	—	
4	2,0	0,9	19,0	—	15,8	12,96	
3	0,8	—	60,6	7,41; 7,28	40,9	—	
5	0,87	—	55,8	8,32; 8,23	33,3	30,8	
7	1,13	—	75,2	7,05; 7,18	42,6	33,34	
8	0,44	—	31,7	9,26; 9,50	24,2	22,0	
13	0,93	—	51,0	7,34; 7,39	40,6	—	
14	0,93	—	55,7	8,04; 7,90	35,7	—	
21	2,6	—	98,0	6,38; 6,49	48,1	—	
45	2,0	—	100	5,67; 5,64	54,4	—	
51	2,0	—	98	5,65; 5,70	54,2	44,9	
52**	1,1	—	78,0	6,83; 7,02	43,5	33,4	Растворимы в крезоле и этаноле

* Реакцию проводили при 130°.

** Полиоксиэтилированный порошок капрона, содержащий небольшое количество карбоксильных групп.

азелаиновой кислот [8]. Полиамид синтезировали в стеклянных пробирках как без стабилизатора, так и в присутствии октадециламина в качестве стабилизатора. Образцы имели молекулярный вес (по вязкости) — 23 000 и 18 500 соответственно. Образец, полученный со стабилизатором, не содержал карбоксильных групп; полученный же без стабилизатора имел эквивалент нейтрализации карбоксильных групп, равный 6000.

4. Волокна капрон с заводской установки как нормально ориентированные, так и неориентированные.

5. Волокна анид (№ 34) с заводской установки, нормально ориентированные.

6. Волокна полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина с опытной установки, ориентированные нормально и неориентированные.

Пленки, волокна и стружку многократно (4—5 раз) отмывали горячей водой от капролактама и других низкомолекулярных примесей, затем промывали этанолом (за исключением анида Г-669, который растворим в спирте), эфиром и сушили сначала на воздухе, затем в экскикаторе над P_2O_5 до постоянного веса.

Реакцию полиамидов с окисью этилена проводили в запаянных ампулах. Предварительными опытами было установлено, что оптимальной температурой реакции является 80°, оптимальным временем — 15—17 час. Окись этилена предварительно очищали пропусканием через 30%-ный водный раствор щелочи и высушивали над свежепрокаленной натронной известью. По окончании реакции ампулы вскрывали, продукты реакции промывали сначала эфиром, затем тщательно горячей водой (анид Г-669 — холодной водой), высушивали до постоянного веса над P_2O_5 и подвергали дальнейшему изучению. Эфирный и водный экстракты упаривали досуха и остатки анализировали. В отмытых полиоксиэтилированных полиамидах определяли: привес образца за счет полиоксиэтилирования, содержание азота по Дюма, содержание полиэтиленоксида, определяемое методом Моргана [9], среднюю длину боковых цепей и среднюю степень замещения NH -групп. Среднюю длину боковых полиэтиленоксидных цепей вычисляли из содержания полиэтиленоксида по анализу на азот и из данных, получаемых по методу Моргана. Кроме того, определяли изменение размеров пленок, набухаемость в воде и в 40%-ной водной щелочи, растворимость в крезоле, метаноле, этаноле, уксусной кислоте и воде, вязкость крезольных растворов до и после обработки щелочью и равновесную гидрофильность (при 65%-ной относительной влажности).

Результаты опытов и их обсуждение

Основная часть исследования была проведена на примере реакции окиси этилена с капроновыми пленками. Результаты полиоксиэтилирования капроновых пленок приведены в табл. 1.

Как видно из этих данных, применение большого избытка окиси этилена, как правило, приводит к получению пленок с большим содержанием полиэтиленоксида. Так, наибольший привес полиэтиленоксида был получен в реакциях 21, 45 и 51, когда применяли 2 г окиси этилена на 1 г пленки. Метанол понижает скорость полиоксиэтилирования капроновых пленок.

При полиоксиэтилировании капроновых пленок происходит увеличение всех трех размеров пленок (см. табл. 2), что свидетельствует о протекании реакции не только на поверхности, но и в массе пленки, хотя и в неодинаковой степени. По-видимому, на поверхности пленки степень полиоксиэтилирования больше, чем внутри пленки. Об этом свидетельствует тот факт, что горячая вода вымывает из пленок полиоксиэтилированный продукт со значительно большим содержанием полиэтиленоксида, чем в самой пленке. Так, например, если в полиоксиэтилированной плен-

Таблица 2

Изменение размеров капроновых пленок в результате полиоксиэтилирования

Реакция №	Привес, %	Размеры исходных пленок, мм	Объем, см ³	Размеры пленок после реакции, мм	Объем, см ³	Увеличение объема, %
5	55,8	210×65×0,071	1,0	238×75×0,0825	1,5	52,5
6	66,0	210×82×0,0826	1,4	250×95×0,0956	2,3	59,0
7	75,2	210×80×0,0737	1,3	253×90×0,0922	2,1	63,5
8	31,7	210×65×0,075	1,0	220×75×0,081	1,3	30,0

ке из реакции 1 содержится азота 5,67% (54,2% полиэтиленоксида), то в остатке из водного экстракта содержание азота составляет 1,46% (88,2% полиэтиленоксида). Количество вещества, экстрагируемого из пленок горячей водой, составляет 6—17%, как это видно из данных, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика веществ, вымываемых эфиром и водой из полиоксиэтилированных капроновых пленок

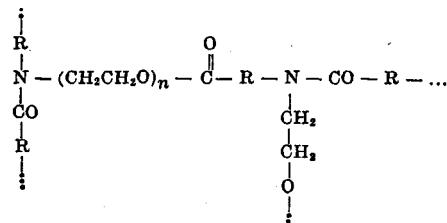
Реакция, №	Количество C ₂ H ₅ O пленки, г/г	Привес в результате реакции, %	Количество вещества, экстрагированного эфиром, %	Количество вещества, экстрагированного водой, %	Содержание азота в веществе, экстрагированном водой
5	0,87	55,8	6,6	11	—
7	1,13	75,2	7,0	11	—
8	0,44	31,7	3,3	12	—
45	2,0	100	23	6	1,10
51	2,0	98	20	17	1,46

Одновременно с полиоксиэтилированием полиамидов протекает реакция полимеризации окиси этилена. Получающийся при этом низкомолекулярный полиэтиленоксид (т. пл. 30—34°) легко отмывается эфиром с поверхности пленки после реакции. Количество образовавшегося полиэтиленоксида составляет в отдельных опытах 3,5—23%, увеличиваясь с увеличением избытка окиси этилена, взятой в реакцию (см. табл. 3). Ни в одном случае в остатке после выпаривания эфирного экстракта не был найден азот.

Проведение реакции в гетерогенных условиях не позволяет получить хорошо воспроизводимых результатов. Так, например, при одинаковых условиях в реакциях 3 и 5 были получены пленки с содержанием полиэтиленоксида, отличающимся на 10%. Средняя степень полимеризации боковых полиэтиленоксидных цепей в ряде случаев отличалась очень значительно, хотя условия реакции были одинаковыми.

В процессе полиоксиэтилирования капроновых пленок происходит образование некоторого количества поперечных связей, вследствие чего полиамиды частично теряют растворимость. Растворимая в крезоле часть составляет 39—44% от веса полиоксиэтилированного полиамида, причем содержание растворимой части несколько повышается с увеличением степени полиоксиэтилирования. Содержание азота в растворимой и нерастворимой частях одинаково. Очень сильная набухаемость таких пленок в крезоле (до 6000%) свидетельствует о небольшом количестве поперечных связей. При обработке концентрированной щелочью или горячей уксусной кислотой поперечные связи разрушаются и полимер приобретает растворимость. Хаас с сотрудниками [6] также наблюдали, что в некоторых случаях при полиоксиэтилировании полиамидов проис-

ходит образование поперечных связей. Они предположили, что такие поперечные связи образуются за счет реакции с ацетальдегидом, в небольшом количестве всегда присутствующем в окиси этилена. Однако специальная добавка ацетальдегида при реакции с окисью этилена образцов полiamидов, обычно не получающихся с сетчатой структурой, не привела к образованию поперечных связей. Мы считаем, что образование поперечных связей может происходить за счет взаимодействия концевых карбоксильных групп с гидроксильными группами боковых полиэтиленоксидных цепей соседних макромолекул:



Для проверки этого предположения был полиоксиэтилирован оликарболактам с незначительным содержанием концевых карбоксильных групп; был получен привитый поликарболактам, не содержащий поперечных связей, хорошо растворимый в крезоле и этиловом спирте (см. табл. 1, реакция 52). При полиоксиэтилировании пленок из смешанного полiamида анид Г-669, содержащего значительное количество карбоксильных концевых групп, также наблюдалось образование поперечных связей. В случае отсутствия карбоксильных групп в исходном аниде Г-669 был получен продукт, полностью растворимый в крезоле, спирте и воде (табл. 4).

Таблица 4

Полиоксиэтилирование анида Г-669

Реакция, №	Эквивалент нейтрализации карбоксильных групп	Количество $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, г/г пленки	Привес полиэтиленоксида, %	Растворимость
3	6000	2,0	27	Не растворим, набухает в воде, спирте, крезоле
5	Следы карбоксильных групп	1,0	22	Растворим в спирте, крезоле, теплой воде

В табл. 5 приведены данные о длине боковых полиэтиленоксидных цепей и о степени замещения NH-групп в полиоксиэтилированных капроновых пленках. Как видно из этих данных, боковые полиэтиленоксидные цепи имеют меньшую длину при применении большего избытка окиси этилена или при добавлении в реакционную смесь метанола, т. е. когда лучшее набухание полiamидных пленок приближало условия реакции к гомогенным.

Полиоксиэтилирование полiamидных волокон проводили в тех же условиях, что и полиоксиэтилирование капроновых пленок. Результаты этих опытов приведены в табл. 6. Как видно из данных табл. 6, количество связанной окиси этилена зависит от степени ориентации волокна. Так, для неориентированного капронового волокна был достигнут привес полиэтиленоксида $\sim 87\%$, в то время как для ориентированного капронового волокна не удалось достигнуть привеса полиэтиленоксида $> 37\%$. Таким же образом, в случае неориентированного и ориентированного волокон из полiamида тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина был достигнут привес полиэтиленоксида 28 и 19% соответственно.

Таблица 5

Длина полиэтиленоксидных цепей и степень замещения групп в полиоксиэтилированных полиамидах

Реакция, %	Количество C_2H_4O , г/г пленки	Содержание полиэтилен- оксида, %	Степень полиме- ризации полиэти- леноксидных цепей, n	Степень замеще- ния NH-групп, %
4*	2	15,8	5,6	8,6
8	0,44	24,2	11	7,5
5	0,87	33,3	13,3	9,7
7	1,13	42,6	4,5	43
51	2,0	54,2	5,8	51
52	2,0	43,5	4,3	34

* Реакцию проводили в присутствии метанола.

Таблица 6

Полиоксиэтилирование полиамидных волокон

Реакция, №	Полиамид	Количество C_2H_4O , г/г волокна	Привес по- лиэтилен- оксида, %	Содержание, азота, %
29*	Капрон	2,2	86,9	6,95; 7,09
30*	То же	1,2	40,0	8,65; 8,43
32	»	2,2	36,6	9,69; 9,62
19	Анид	0,86	28	10,47; 10,75
37	То же	1,7	34	9,31; 9,04
38	»	2,3	68	7,62; 7,48
17	Из тиодивалериановой кислоты и гексаме- тилендиамина	0,85	24,5	6,89; 6,96
18*	То же	2,16	28,0	6,75; 7,05

* Волокна неориентированные.

Весьма эффективно протекает полиоксиэтилирование волокон из анида. Так, даже в случае нормально ориентированного волокна № 34 привес достигал 68%.

Свойства полиоксиэтилированных полиамидов

Введение в полиамиды полиэтиленоксида в виде боковых цепей неизначительно изменяет кристалличность полиамидов. Так, из рентгенограммы, приведенной на рис. 1 видно, что полиоксиэтилированный поликапроплактам, содержащий 37,5% полиэтиленоксида, имеет высокую степень кристалличности.

Свойства, связанные с кристаллическими областями полимера (т. пл., механические свойства), изменяются в полиами-

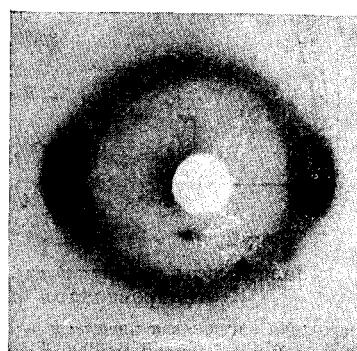


Рис. 1. Рентгенограмма полиоксиэтилированной пленки, содержащей 37,5% полиэтиленоксида

дах при полиоксиэтилировании так же незначительно и тем меньше, чем меньше в молярных процентах введено полиэтиленоксида (при одном и

том же привесе). Это находится в соответствии с теорией Флори, предложенной им для сополимеров [10]. Так, из термомеханических кривых, приведенных на рис. 2, видно, что полиоксиэтилированный капрон (реакция 4), содержащий 15,8% полиэтиленоксида и имеющий степень

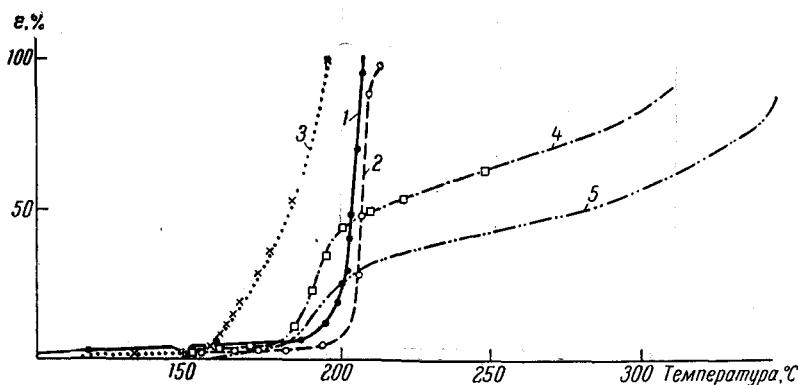


Рис. 2. Термомеханические кривые сжатия капрона и полиоксиэтилированного капрона.

1 — исходный капрон; 2 — полиоксиэтилированный капрон (реакция 4);
3 — то же (реакция 52); 4 — то же (реакция 7); 5 — то же (реакция 51)

замещения NH-групп, равную 8,6%, плавится практически при той же температуре, что и исходный капрон. Образец № 52, содержащий 43,5% полиэтиленоксида и имеющий степень замещения NH-групп 34%, пла-

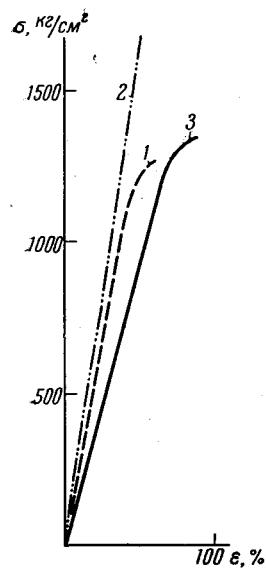


Рис. 3

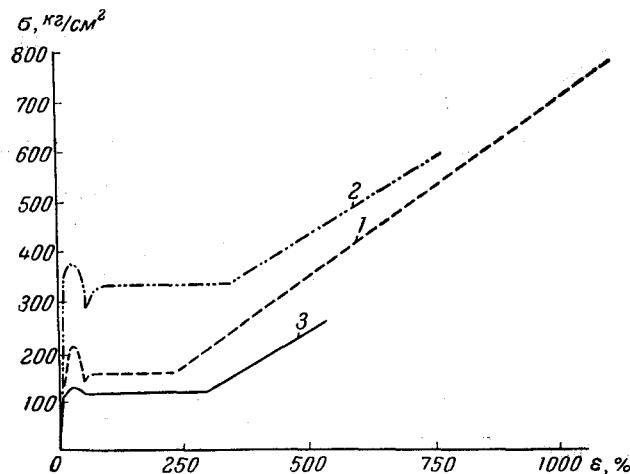


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для пленок из капрона и полиоксиэтилированного капрона (параллельно ориентации):

1 — исходная капроновая пленка; 2 — капроновая пленка, отмытая горячей водой; 3 — полиоксиэтилированная капроновая пленка, содержащая 37,5% полиэтиленоксида

Рис. 4. Зависимость напряжения от деформации для пленок из капрона и полиоксиэтилированного капрона (перпендикулярно ориентации):

1 — исходная капроновая пленка; 2 — капроновая пленка, отмытая горячей водой; 3 — полиоксиэтилированная капроновая пленка, содержащая 37,5% полиэтиленоксида

вится на 30—40° ниже капрона. Образцы № 7 и 51 не плавятся даже при нагревании до 300° благодаря наличию значительного количества поперечных связей.

Разрывное удлинение и прочность вдоль оси ориентации для привитой капроновой пленки, содержащей 37,5% полиэтиленоксида, лишь незначительно отличается от данных для исходной пленки (рис. 3). При растяжении перпендикулярно оси ориентации имеется существенное различие в механических свойствах (рис. 4), так как в полиоксиэтилированной пленке из-за поперечных связей затруднена переориентация.

С другой стороны, ряд свойств с введением в полиамиды полиэтиленоксида значительно изменяется. Например, набухаемость полиоксиэтилированных полиамидов в воде во много раз выше набухаемости исходных полиамидов. Так, если набухаемость исходных капроновых пленок в воде составляет 7%, то полиоксиэтилированные капроновые пленки с привесом полиэтиленоксида 100% набухают в воде на 280%. Набухаемость в воде увеличивается с увеличением степени полиоксиэтилирования, как это видно из кривой, приведенной на рис. 5. При набухании пленок в воде происходит увеличение их толщины и линейного размера, перпендикулярного ориентации пленки, в то время как вдоль ориентации происходит некоторая усадка пленок. Равновесная гидрофильность полиоксиэтилированных полиамидов (измеренная при 65%-ной относительной влажности) также выше, чем у исходных полиамидов, и возрастает с увеличением степени полиоксиэтилирования, как это видно из рис. 5. Резко возрастает эластичность полиамидных пленок и нитей. При большом привесе полиэтиленоксида мало ориентированные пленки и нити становятся каучукоподобными (табл. 1, реакция 51 и табл. 6, реакция 29).

Растворимость полиамидов с введением полиэтиленоксида в виде боковых привесков значительно изменяется. Так, если исходный капрон не растворяется в спирте, то полиоксиэтилированный капрон, с привесом полиэтиленоксида 68% (не содержащий поперечных связей) хорошо растворим в 70%- и 90%-ном этаноле. Исходный полиамид анид Г-669 растворим в спирте и не растворим в воде, а полиоксиэтилированный анид Г-669 с привесом полиэтиленоксида 22% растворим в теплой (60°) воде.

Рентгенографические исследования полиоксиэтилированных капроновых пленок были проведены в лаборатории проф. А. И. Китайгородского, определение механических свойств — в лаборатории проф. Г. Л. Слонимского. Авторы выражают глубокую благодарность за эти исследования.

Выводы

- Изучена реакция полиоксиэтилирования полиамидов на примере реакции окиси этилена с капроновыми пленками и порошками, капроновыми волокнами разной степени ориентации, анидными волокнами, волокнами из полиамида тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина разной степени ориентации, пленками из смешанного полиамида анид Г-669.

- Топохимическая реакция полиоксиэтилирования полиамидов протекает не только на поверхности, но и в массе пленок, нитей, порошков.

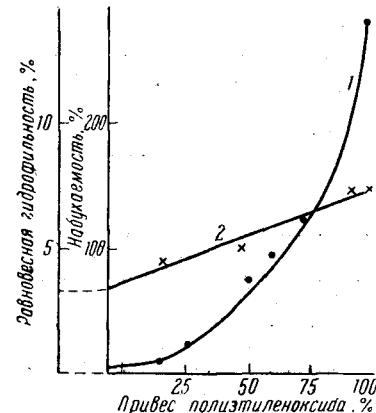


Рис. 5. Зависимость набухаемости в воде и равновесной гидрофильности полиоксиэтилированных капроновых пленок от привеса полиэтиленоксида:

1 — набухаемость в воде; 2 — равновесная гидрофильность

3. Одновременно с полиоксиэтилированием полиамидов может происходить сшивание макромолекул с образованием сложноэфирных связей за счет гидроксильных групп боковых цепей и карбоксильных концевых групп.

4. Набухаемость в воде полиоксиэтилированных капроновых пленок во много раз больше набухаемости исходных капроновых пленок.

5. Получены образцы полиоксиэтилированного капрона, хорошо растворимые в спирте, и образцы смешанного полиамида анид Г-669, растворимые в воде.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, 2, Госхимиздат, М., 1957, стр. 13; W. Kegn, R. C. Schulz, Angew. Chem., 69, 153, 1957.
2. Е. Н. Immergut, H. Mark, Macromol. Chem., 18/19, 322, 1956; M. C. Акутина, Хим. наука и пром., 2, 585, 1957.
3. W. H. Carothers, Am. pat. 2158064; Chem. Abs., 33, 6482, 1939; R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609, 1948; J. A. Somers, Brit. Rayon and Silk. J., 26, № 311, 64; 27, № 313, 52; № 315, 43; № 317, 46, 1950; М. Н. Богдашов, Искусственное волокно, Сб. 2, 65, 1952; G. Champetier, J. Khaladjian, Bull. Soc. chim. France, 1955, 1623, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 103.
4. W. E. Catlin, E. P. Czerwinski, R. H. Wiley, J. Polymer Sci., 2, 412, 1947; В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, Усп. хим., 25, 419, 1956.
5. T. L. Cairns, H. D. Foster и др., J. Am. Chem. Soc., 71, 651, 665, 1949; Р. Рейнольдс, Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла. Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 137.
6. H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Ogleby, E. A. Karlin, J. Polymer Sci., 15, 427, 1955.
7. Б. В. Петухов, А. Б. Пакшвер, Коллоид. ж., 18, 741, 1956.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 558.
9. P. W. Morgan, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 500, 1946.
10. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.

CHEMICAL CONVERSIONS OF POLYMERS. II. THE POLYOXYETHYLATION OF POLYAMIDES

S. R. Rafikov, G. N. Chelnokova, P. N. Gribkova

Summary

The polyoxyethylation of polyamides has been studied on the examples of the reaction between ethylene oxide and capron films and powders, capron fibers of different degrees of orientation, anide fibers, fibers from the polyamide of thiovaleric acid and hexamethylenediamine and films from the mixed polyamide anide H-669. Products were obtained containing from 9 to 54% polyethyleneoxide. The degree of substitution of the NH group achieved varied for different specimens from 7.5 to 51% and the degree of polymerization of the polyethyleneoxide side chains from 4 to 13.

Polyoxyethylation of polyamides proceeds not only at the surface but in the bulk of the films, fibers and powders. In cases when the initial polyamides contain carboxyl end groups concurrently with polyoxyethylation cross linking of the macromolecules takes place due to reaction of the side chain hydroxyl groups with the end carboxyl groups of the main chains. The products do not dissolve in cresol or alcohol, but swell considerably in these solvents. In the polyoxyethylation of capron and anide H-669 not containing carboxyl end groups non cross-linked products were obtained, soluble respectively in warm alcohol and warm water.

The swelling capacity of polyoxyethylated capron films is several fold greater than that of the initial capron films. The equilibrium hydrophilic properties increase with increasing degree of polyoxyethylation.