

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛОЛМЕЛЕМА И МЕТИЛОЛМЕЛАМИНЦИАНУРАТА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ

А.В. Петросян

Национальный аграрный университет Армении

Впервые получены метилольные производные мелема и меламинцианурата. О целесообразности применения в качестве дубильных синтанов триметилолмелема (ММ) и триметилолмеламинцианурата (ММЦ) свидетельствует высокий показатель температуры сваривания обработанного полуфабриката, в результате чего взаимодействуют метилольные производные синтанов и функциональные группы белка. Полученные кожи по своим физико-механическим показателям удовлетворяют требованиям, предъявляемым к обуви и одежде. Доказано, что диольный комплекс основного сульфата алюминия во внутренней сфере координируется с метилольными группами полученных синтанов. Полученные кожи гидрофобные, имеют обновленные комплексные свойства, мягкие, наполненные, со светлыми оттенками и приятным внешним видом.

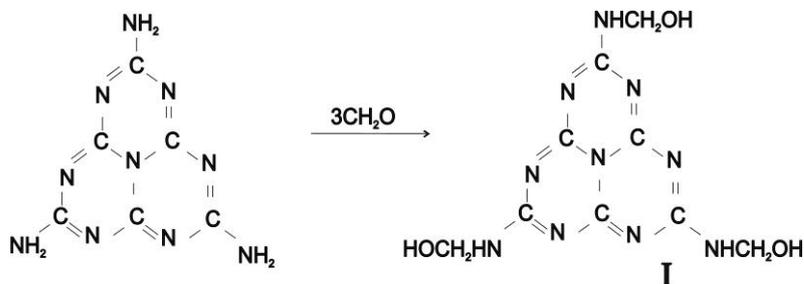
Ключевые слова: дубитель, синтаны, кожа, метилольные производные, стабилизация, комбинированное дубление.

Введение. Впервые получены метилольные производные мелема и меламинцианурата, которые являются хорошими дубящими синтанами, и их можно использовать в процессе основного дубления. Показано, что эти синтаны стабилизируют основной сульфат алюминия. При их взаимодействии получается стабильная комплексная соль. Установлено, что стабилизированную комплексную соль алюминия можно применять при основном дублении.

Постановка задачи. Целью работы является: получение метилольных производных мелема и меламинцианурата; стабилизация ими основного сульфата алюминия; алюмохромовое дубление голя из сырья крупного рогатого скота (КРС) и овчины, стабилизированных метилольными производными мелема и меламинцианурата; изучение свойств полученных кож.

Методы исследования. Изучены вопросы получения метилольных производных мелема и меламинцианурата, их использования для дубления шкур из сырья КРС и овчины, стабилизации ими основного сульфата алюминия и применения их для алюминиевого и алюмохромового дубления.

При взаимодействии мелема с формальдегидом в разных мольных соотношениях (1:3,6 и 1:6) получается триметилломелем (ММ) по следующей схеме:



В первом случае выход реакции составляет 85,3% (1:3,6), во втором - 98% (1:6). Независимо от условий реакции и количества реагируемых веществ, замещается только один атом водорода NH₂ группы, а образовавшаяся вторичная аминогруппа менее реакционноспособна [1].

Строение полученного ММ доказано элементным и инфракрасным (ИК) спектральным анализом. Согласно элементному анализу:

найденно %, С-35,54; Н-4,14; N-45,08; C₉H₁₂N₁₀O₃;

вычислено %, С-35,06; Н-3,89; N-45,45.

Проведен ИК спектральный анализ ММ (I) и дано их сравнение с известными данными мелема (рис. 1, 2).

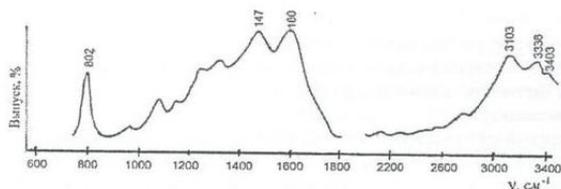


Рис. 1. ИК спектр мелема

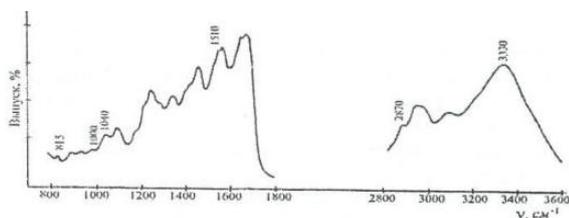


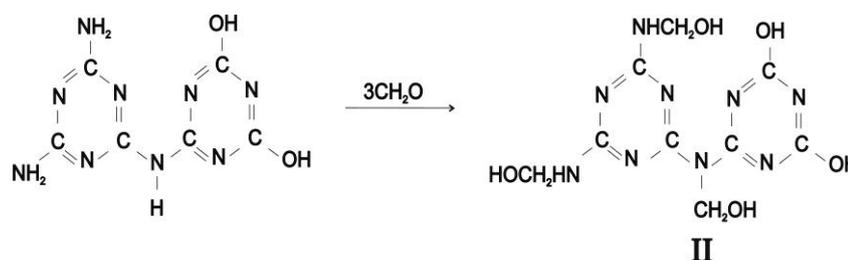
Рис. 2. ИК спектр ММ

Как видно из рис. 1, в ИК спектре мелема наблюдаются полосы поглощения 1605, 1475, 802 см⁻¹, характерные для гептазинового кольца. В валентном спектре замечены характерные поглощения амидов - 3403, 3336, 3103 см⁻¹,

которые соответствуют межмолекулярным водородным связям, а также взаимодействию аминогруппы и кольца.

Изучение ИК спектра ММ показывает, что, помимо вышеупомянутых поглощений, наблюдаются характерные поглощения продукта: $2870, 1470 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{H}, -\text{CH}_2$); $1040, 1000 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{OH}$) и, кроме того, широкие полосы поглощения $3400...3100 \text{ см}^{-1}$ с максимальным показателем 3330 , которые соответствуют амидным $-\text{NH}$ и метилольным $-\text{OH}$ функциональным группам, а показатели $1510, 815 \text{ см}^{-1}$ - амидным группам и гептазиновому кольцу (рис. 2).

Условия синтеза триметилолмелема и триметилолмеламинцианурата почти одинаковы, но формальдегид взят в мольном соотношении в соответствии с числом атомов водорода аминогруппы. Независимо от количества формальдегида, в результате взаимодействия получается триметилолмеламинцианурат по следующей схеме:



Выход ММЦ - 98%. Согласно элементному анализу (II), продукт соответствует триметилолпроизводному меламинцианурата: найдено, %: C-33,47; H-4,01; N-38,42; $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_9\text{O}_5$; вычислено, %: C-33,02; H-3,97; N-38,53.

Проведен также ИК спектральный анализ ММЦ и дано их сравнение с исходным меламинциануратом.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты исследования показали, что полученный продукт соответствует строению триметилолпроизводного меламинцианурата. Так, в исходном меламинцианурате характерные поглощения 806 и 920 см^{-1} триазинового кольца в спектре ММЦ видны в областях 820 и 930 см^{-1} . Характерное поглощение $-\text{NH}$ 1550 см^{-1} в спектре ММЦ меняется - 1538 см^{-1} , также изменяется валентное поглощение $-\text{NH}$ и $-\text{OH}$ с 3230 см^{-1} на 3250 см^{-1} . В обоих спектрах видны валентные поглощения $-\text{OH}$ функциональной группы триазинового кольца 3400 см^{-1} и 3392 см^{-1} . Исследованы дубильные свойства ММ и ММЦ при взаимодействии их с желатином. Для выяснения оптимальной концентрации синтанов проведены реологические испытания с их разными количествами (2,4,8,10%) и построена соответствующая диаграмма температуры смягчения модифицированного желатина.

Как видно из рис. 3, максимальная температура смягчения модифицированного ММ желатина при 10% концентрации составляет 98⁰С, а при 8% - 94⁰С. При использовании ММЦ максимальный показатель составляет 80⁰С.



Рис. 3. Зависимость температуры смягчения модифицированного желатина от концентрации модификатора

С помощью ММ и ММЦ обработано голые из сырья КРС и овчины (табл. 1 и 2). Исследования показали, что при обработке разными видами сырья ММ температуры сваривания ($t_{св}$) полученных кож одинаковы (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика кож, выдубленных с использованием триметилломелема

Состав дубителя	Вид полуфабриката	$t_{св}$, °С	Разница $t_{св}$ кожи и голя, °С	Содержание оксидов в дерме, %		Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %		Объемная намокаемость, %	
				Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		при напряж. 9,8 МПа	при разрыве	2 ч	24 ч
ММ	КРС	74	16	-	-	27	-	35	85	127
ММ	овчина	74	26	-	-	13	-	26	150	225
ММ стабил. СА	КРС	77	26	8,12	-	15,2	24	38	111	125
ММ стабил. СА	овчина	77	38	10,0	-	14,3	20	31	115	121
ММ стабил. СА+ХЭ	КРС	94	36	7,10	1,93	15,7	50	70	105	125
ММ стабил. СА+ХЭ	овчина	106	67	8,74	1,43	15,0	23	45	150	164

ММ - триметилломелем, СА – сульфат алюминия, ХЭ – хромовый экстракт.

Таблица 2

Характеристика кож, выдубленных с использованием триметилломеламинцианурата

Состав дубителя	Вид полуфабриката	$t_{св}$, °С	Разница $t_{св}$ кожи и голя, °С	Содержание оксидов в дерме, %		Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %		Объемная намокаемость, %	
				Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		при напряж. 9,8 МПа	при разрыве	2 ч	24 ч
ММЦ	КРС	68	10	-	-	24	-	18	106	154
ММЦ	овчина	58	10	-	-	15,3	-	24	335	391
ММЦ стабил. СА	КРС	70	19	6,97	-	15,5	20	56	130	137
ММЦ стабил. СА	овчина	70	31	9,14	-	14,7	13	22	132	141
ММЦ стабил. СА +ХЭ	КРС	92	34	5,80	1,55	14,5	36	48	108	123
ММЦ стабил. СА +ХЭ	овчина	93	45	6,63	1,41	15,3	20,6	34	125	138

ТММЦ - триметилломеламинцианурат, СА – сульфат алюминия, ХЭ – хромовый экстракт.

Предел прочности при растяжении дубленой кожи из сырья КРС значительно выше по сравнению с тем же показателем кож, выдубленных известными синтанам и даже хромовыми соединениями. Овчина, выдубленная ММ, имеет средний показатель предела прочности, но тем не менее эффект дубления ММ высок. Что касается относительного удлинения при разрыве кож из сырья КРС и овчины, выдубленных ММ, то оно составит соответственно 35 и 26%. По-видимому, это можно объяснить “сшиванием” белковых волокон и молекул ММ и образованием множественных водородных связей. Следует отметить, что гидрофобность кож, выдубленных ММ, достаточно высокая у сырья КРС.

Температура сваривания кож из сырья КРС и овчины, выдубленных ММЦ, низкая: соответственно 68 и 58⁰С (табл. 2), в отличие от кож, выдубленных ММ. В обоих случаях (КРС и овчина) разница температуры сваривания дубленой кожи и голя составляет 10⁰С. Предельная прочность при растяжении кож, выдубленных ММЦ, высокая, но показатель относительного удлинения низкий [1,2].

Для разьяснения дубильного эффекта были исследованы ИК спектры взаимодействия ММ или ММЦ с желатином.

Было выявлено, что поглощение спектров недубленого желатина существенно отличается от спектров дубленой пленки. Из полученных данных выясняется, что характерные поглощения С=О и –N-H функциональных групп желатина (1665 и 3080, 1540 $см^{-1}$) в спектрах дубленой пленки дают отклонения: 1660, 1656, 1630 и 3450...3200, 1530 $см^{-1}$ (рис. 4).

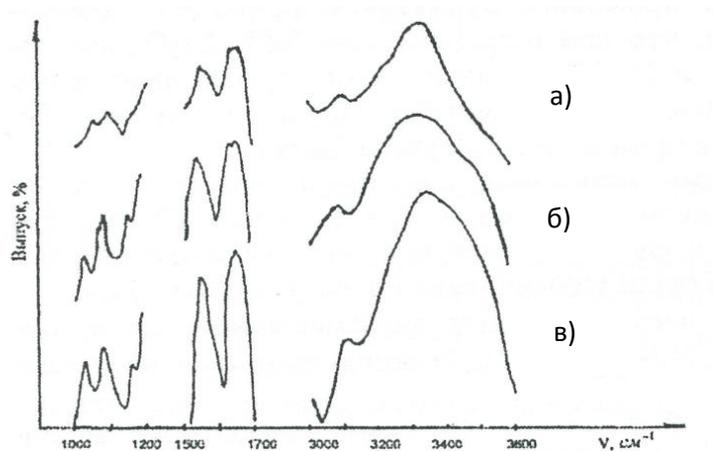
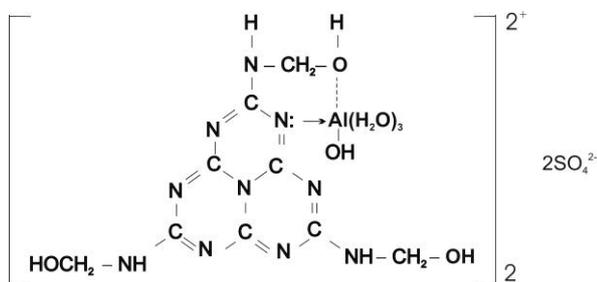


Рис. 4. Поглощение ИК спектров: а – желатин; б - желатин, модифицированный ММ; в – желатин, модифицированный ММЦ

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что ММ и ММЦ модифицировали пленки желатина за счет образования водородных связей между –ОН группами последних и функциональными группами желатина (C=O и –N-H), максимальное поглощение которых в ИК спектре соответственно 3340 и 3310 $см^{-1}$. Дубильные эффекты ММ и ММЦ проверялись не только отдельно, но и вместе с сульфатом алюминия. Для этой цели полученные синтаны взаимодействовали с основным сульфатом алюминия. Исследовано взаимодействие основного сульфата алюминия с ММ или ММЦ, а также дублирование стабилизированными комплексами алюминия. Результаты опытов показали, что оптимальный вариант взаимодействия ММ или ММЦ с основным сульфатом алюминия имеет мольное соотношение 1:1.

Предполагается, что атомы азота гептазинового кольца и –ОН метилольные группы с ионом алюминия образуют шестичленный стабильный цикл по следующей схеме:



На основе полученных комплексных солей, стабилизированных ММ и ММЦ, выдублено голье из сырья КРС и овчины. Как видно из табл. 1, $t_{св}$ кож из сырья КРС и овчины одинакова -77°C , а $t_{св}$ голья составляет 51 и 39°C соответственно. Использование комплексной соли, стабилизированной ММ, повышает $t_{св}$ КРС на 10°C , а $t_{св}$ овчины – на 20°C . Как показали опыты, дубление комплексной солью алюминия, стабилизированной ММЦ, приводит к сравнительно низким показателям $t_{св}$ - 70°C . Высокий результат дубления комплексной соли, стабилизированной ММ, по-видимому, объясняется разницей строения молекул ММ и ММЦ.

Количество Al_2O_3 в кожах, обработанных комплексной солью алюминия, стабилизированной ММ, выше по сравнению с комплексной солью алюминия, стабилизированной ММЦ. При этом физико-механические свойства кож с использованием обоих дубителей особенно не отличаются друг от друга [3]. Так как эффект дубления стабилизированными комплексами алюминия ниже по сравнению с хромовым дублением, с целью повышения дублености кож было использовано небольшое количество хромового дубителя и проведено алюмохромовое дубление.

Опыты показали, что при использовании 0,8% Cr_2O_3 наблюдается резкое повышение $t_{св}$.

При комбинированном алюмохромовом дублении с использованием комплексной соли ММ $t_{св}$ из сырья КРС и овчины повышается - соответственно 94 и 106°C [4]. Такой же рост $t_{св}$ отмечается и при использовании стабилизированной комплексной соли ММЦ. При комбинированном дублении даже малое количество хромового экстракта значительно влияет на физико-механические показатели кож. Так, у кож и сырья КРС и овчины, полученных с использованием комплексной соли алюминия, стабилизированной ММ, и хромового экстракта, показатели относительного удлинения повышаются при напряжении 9,8 МПа и разрыве 50 и 70% соответственно. При этом показатель предела прочности по сравнению с кожами, полученными с использованием только комплексной соли алюминия, почти не меняется. При комбинированном дублении с использованием комплексной соли ММЦ показатели предела прочности кож из сырья КРС и овчины особенно не отличаются от показателей при использовании только комплексной соли алюминия, стабилизированной ММЦ. Полученные кожи хорошо наполнены, мягкие, имеют светлые оттенки, с приятным внешним видом, по назначению могут использоваться в производстве обуви и одежды.

Заключение. Таким образом, полученные метилольные производные мелема и меламинцианурата являются хорошими дубящими синтанами, и их можно использовать в процессе основного дубления. Показано, что эти синтаны могут стабилизировать основной сульфат алюминия, и при их взаимодействии

получается стабильная комплексная соль. Установлено, что стабилизированную комплексную соль алюминия можно использовать при основном дублировании. Применение основного сульфата алюминия, стабилизированного новым синтаном, улучшает гидрофобные свойства кож.

Литература

1. Մարգարյան Ա.Մ., Երիցյան Մ.Լ., Պետրոսյան Ա.Վ., Քինոյան Ֆ.Ս. Մելեմի և մելամինցիանուրատի հիմքի վրա սինթետիկ դաբադիչների ստացումը և նոր նյութերով կաշվի կոլագենի մոդիֆիկացումը // Ագրոգիտություն. - 2000. - N 3. - էջ 138-142:
2. Մարգարյան Ա.Մ., Պետրոսյան Ա.Վ. Կաշվի կոլագենի մոդիֆիկացիան մելեմի և մելամինցիանուրատի մեթիլոլ ածանցյալներով // Ենիկալոպյանական ընթերցումներ. Թեգիսների ժողովածո/ ՀՊՃՀ.- Երևան, 2001. - էջ 60-61:
3. Մարգարյան Ա.Մ., Պետրոսյան Ա.Վ. Շահվերդյան Ա. Այլումինիումի սուլֆատի կայունացումը եռմեթիլոլմելեմով և եռմեթիլոլմելամինցիանուրատով ու ստացված կոմպլեքսային աղերով կաշվի կոլագենի մոդիֆիկացումը // Տեղեկագիր Հայաստանի շինարարների. - 2001. - N 1. - էջ 15-16:
4. Մարգարյան Ա.Մ., Պետրոսյան Ա.Վ. Նոր սինտաններով կայունացված այլումինային դաբադիչների օգտագործմամբ համակցված այլումինաքրոմային դաբադում // Ագրոգիտություն. - 2002. - N 7-8. - էջ 357-359:

*Поступила в редакцию 14.06.2016.
Принята к опубликованию 21.10.2016.*

ՄԵԹԻԼՈԼՄԵԼԵՄԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՈԼՄԵԼԱՄԻՆՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԲՆԱԿԱՆ ԿԱՇԻՆԵՐԸ ԴԱԲԱԴԵԼԻՍ

Ա.Վ. Պետրոսյան

Սինթեզվել և գիտականորեն հիմնավորվել են մելեմի և մելամինցիանուրատի մեթիլոլ ածանցյալները: Եռմեթիլոլմելեմը որպես դաբադիչ սինտան օգտագործելու նպատակահարմարության մասին վկայում է մշակված կիսաֆաբրիկատ կաշիների եփման բարձր ջերմաստիճանը, որը հետևանք է դրանց մեթիլոլային խմբերի և սպիտակուցի ֆունկցիոնալ խմբերի փոխազդեցության: Ստացված կաշիներն իրենց ֆիզիկամեխանիկական ցուցանիշներով բավարարում են ինչպես կոշիկի, այնպես էլ հագուստի կաշիներին ներկայացվող պահանջները: Ապացուցված է, որ հիմնային այլումինի սուլֆատի դիօլային համալիրը ներքին ոլորտում կոորդինացվում է ստացված սինտանների մեթիլոլ խմբերի հետ, որը կայունացնում է այլումինային համալիրը: Մշակված կաշիները հիդրոֆոբ են, ունեն բարելավված համալիր հատկություններ, փափուկ են, լցունված, բաց գույնի երանգներով և արտաքին հաճելի տեսքով: Ապացուցված է, որ այլումինինաքրոմային համակցված դաբադման դեպքում այլումինային համալիրի և քրոմային միացության

փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է հետերոպոլիմիջուկային համալիր, որը կոլագենի ֆունկցիոնալ խմբերի հետ առաջացնում է ամուր կապեր:

Առանցքային բառեր. դաբաղիչ, սինտան, կաշի, մեթիլոլ ածանցյալներ, կայունացում, համակցված դաբաղում:

OBTAINING METHYLOL COMPOUNDS OF MELEM AND MELAMINE CYANURATE, AND THEIR USE AT TANNING OF NATURAL LEATHERS

A.V. Patrosyan

The methylolic derivatives of melamine cyanurate have been synthesized. It has been proved that phenyl ether polymers emerge in the result of polymerization, depending on the allylthiourea concentration and the environmental pH. It is revealed that the alkaline aluminum sulphate diol complex interacts with the syntan methyl groups. It is shown that during the process of combined tanning with aluminum and chrome, a heteropolynuclear complex emerges in the result of the interaction of the aluminum complex with the chromium compounds. It is found out that using a minimum-cost chrome extract, it is possible to obtain a leather with improved properties which is elastic, soft, smooth and beautiful, and which corresponds to the national leather standards.

Keywords: tanning, syntan, leather, stabilization, combined tanning, methilol derivatives.