

КОМПЛЕКС СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ С ГЕКСАМЕТИЛЕН- ДИАМИНОМ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ

С. М. МАРКАРЯН, В. М. ТАДЕВОСЯН и В. А. ПЕТРОСЯН

ОНИЛКП МЛП АрмССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 11 V 1987

Синтезирован стабильный комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином, который можно использовать в качестве дубящего вещества в процессе выработки натуральных кож с целью улучшения гидрофобности и других физико-механических свойств.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 4.

При изучении механизма процессов дубления натуральных кож сульфатом алюминия в присутствии гидроксилсодержащих полимеров на модельных соединениях—диолах—нами было показано, что сульфат алюминия взаимодействует с последними, образуя стабильные комплексы, имеющие дубящие свойства [1].

Настоящая работа посвящена изучению комплекса сульфата алюминия с гексаметилендиамином ($[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al} \leftarrow \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5]^{6+} 3\text{SO}_4^{2-}$) и его применению в процессах дубления. Новый комплекс характеризовали с помощью ИК, ПМР спектроскопии, а также элементного анализа. В ИК спектрах исследуемого комплекса обнаруживаются полосы деформационных колебаний $\delta(-\text{CH}_2-)$ в области 930, 980 и $\delta(-\text{NH}_2-)$ в области 1530 см^{-1} , что указывает на образование связи $-\text{Al} \leftarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2-$.

Таблица II

Хим. сдвиги (м. д.) протонов гексаметилендиамина и комплекса

Соединение	δCH_2	δCH_2	δCH_2
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\gamma}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\delta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\text{NH}_2$ $[\text{Al} \leftarrow \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \rightarrow$ $\begin{array}{c} \vdots \\ (\text{H}_2\text{O})_5 \\ \vdots \\ -\text{NH}_2 \rightarrow \text{Al}]^{6+} 3\text{SO}_4^{2-} \\ \vdots \\ (\text{H}_2\text{O})_5 \end{array}$ (комплекс)	2,92	1,68	1,8—1,7

Хим. сдвиг αCH_2 -группы комплекса совпадает с литературными данными для $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-$ (3,33 м. д.) [2].

диамином идентичны полученным дублированием смесью сульфата алюминия с гексаметилендиамином. Это указывает на то, что смесь сульфата алюминия с гексаметилендиамином не уступает по своим свойствам в процессе дублирования выделенному комплексу. Кожа с наилучшими свойствами получается при алюмохромовом дублировании.

Надо отметить, что водопроницаемость кож, полученных алюмохромовым дублированием с участием комплекса сульфата алюминия с гексаметилендиамином в динамических условиях, в 5 раз больше по сравнению с кожей хромового дублирования (0,7 мин после процесса жирования).

Таблица 2

Характеристика кож после дублирования

№ пп	Дубящий состав	Соотношение оксидов металлов, содержащихся в дубителе, масс % от массы голя		Температура саривания, °С	Содержание оксидов металлов, фиксированных в коже, %		Предел прочности при растяжении МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Водопроницаемость образцов кож в динамических условиях, мин.
		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃			
1	СА	2,3	—	63	3,5	—	12,0	21	—
2	Комплекс СА с ГМДА	2,3	—	74	8,1	—	17,0	35	—
3	Смесь СА с ГМДА	2,3	—	74	8,0	—	16,9	36	—
4	СА и ХЭ	2,3	0,8	96	4,6	2,9	20,6	52	1,5*
5	Комплекс СА с ГМДА и ХЭ	2,3	0,8	115	5,0	3,3	25,2	66	3,5*

СА — сульфат алюминия, ГМДА — гексаметилендиамин, ХЭ — хромовый экстракт.

* Результаты после процесса жирования.

Таким образом, нами синтезирован стабильный комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином, который можно использовать как дубящее вещество с целью получения гидрофобных кож с улучшенными физико-механическими свойствами.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на приборе UR-20 в сухом КВг. Спектры ПМР растворов гексаметилендиамина и комплекса сняты на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц) в D₂O при комнатной температуре. Химические сдвиги измерены относительно внешнего стандарта гексаметилдисилоксана. Кривые динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе получены на дериватографе фирмы «МОМ» системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости нагрева 5 град/мин.

Комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином получают следующим образом: 0,25 моля Al₂(SO₄)₃·18H₂O, содержащего 0,5 г-ат

алюминия, растворяют в 0,7 л H_2O и при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ$) по каплям при перемешивании добавляют 0,25 моля гексаметилендиамина, растворенного в 0,25 л H_2O . Перемешивание продолжают до полного растворения образовавшегося комплекса. Для выделения комплекса вода удаляется под вакуумом. Полученный комплекс высушивают над хлористым кальцием при комнатной температуре до постоянного веса. Исчерпывающее удаление адсорбированного гексаметилендиамина и несвязанной воды проводили путем экстрагирования эфиром и дальнейшим подсушиванием комплекса под вакуумом 10^{-3} мм рт ст при $30-35^\circ$. Выход 98%. Найдено %: С 11,42; Н 5,56; N 4,52; Al 8,67. $C_6H_{36}N_2Al_2S_3O_{22}$. Вычислено %: С 11,28; Н 5,64; N 4,38; Al 8,46.

Дубление (голье из сырья козчины) осуществляется следующим образом. Пикелеванное голье, полученное по типовой методике, подвергают обработке в растворе, содержащем 5% NaCl при жидкостном коэффициенте (ж. к.), равном 1,0 в течение 30 мин при температуре $20 \pm 2^\circ$. После удаления солевого раствора в барабан добавляют дубящий раствор комплекса (на 100 масс. ч. голя 14,6 масс. ч.). Продолжительность дубления комплексом 12 ч, рН=3,8—4,2, ж. к.=1,0, температура $20 \pm 2^\circ$. Алюминиевое дубление со смесью сульфата алюминия (на 100 масс. ч. голя 15,2 масс. ч.) и гексаметилендиамина (на 100 масс. ч. голя 2,6 масс. ч.) проводится в аналогичных условиях. Алюмохромовое дубление осуществляется аналогично вышеописанному, с той лишь разницей, что после 3-часового дубления комплексом или смесью сульфата алюминия и гексаметилендиамина добавляется хромовый экстракт в количестве 0,8 масс. % от массы голя, считая на Cr_2O_3 , и продолжается дубление в течение 9 ч. Общая продолжительность дубления 12 ч. рН дубильного раствора после добавления хромового экстракта поддерживается гидрокарбонатом натрия, равным 4,0—4,2. Все последующие процессы обработки полуфабриката проводятся по типовой методике производства кож для верха обуви.

Содержание оксидов металлов в коже, температура сваривания, предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли согласно [4].

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՆՈՒՄԻ ՍՈՒՆՅԱՏԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԸ ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆԻՏԻԱՄԻՆԻ ՀԵՏ
ԵՎ ՆՐԱ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԲՆԱԿԱՆ ԿԱՇՎԻ ԴԱՐԱՂՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ս. Մ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ Ե Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Մինթեզված է ալյումինիումի սուլֆատի կոմպլեքսը հեքսամեթիլենդիամինի հետ, որը կարելի է օգտագործել որպես դարադիչ նյութ կաշվի արդյունաբերության մեջ կաշվի ջրակայունության և այլ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների բարձրացման նպատակով:

ALUMINIUM SULFATE COMPLEX WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE AND ITS APPLICATION IN A PROCESS OF NATURAL LEATHER TANNING

S. M. MARKARIAN, V. M. TADVOSSIAN and V. A. PETROSSIAN

A stable complex of aluminum sulfate with hexamethylenediamine suitable as a tanning agent for improvement of hydrophobicity as well as other physical and mechanical properties of natural leathers has been prepared.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян С. М., Тадевосян В. М., Петросян А. А., Петросян В. А. — Кожевенно-обувная промышленность, 1986, № 9, с. 45.
2. Рейтер Л. Г., Померанц Г. Б. — Координационная химия, 1985, т. 2, вып. 12, с. 1677.
3. Киракосянц М. Х. — Применение солей алюминия при дублении. М., Легкая индустрия, 1978, с. 42.
4. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. — Лабораторный практикум химии и технологии кожи и меха. М., Легкая и пищевая промышленность, 1982, с. 196, 236, 237.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 54—58 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.944

ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ БРОМИРОВАННЫХ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

В. А. ПЕТРОСЯН, А. И. БОШНЯКОВА и С. А. ГРИГОРЯН
ОНИЛКП МЛП АрмССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 12 V 1987

Ранее сообщалось о модификации бутадиеннитрильных каучуков введением в их состав различных функциональных групп—дигалоидных, иммонневых, формильных, гидроксильных—путем бромирования в диметилформамиде (ДМФА) и последующего выделения продукта «пассивными» (диэтиловый эфир и др.) [1] или «активными» (вода, метиловый спирт) [2—3] осадителями.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования модифицированных продуктов, полученных при осаждении бромированных в ДМФА при $-10+60^\circ$ бутадиеннитрильных каучуков из реакционных смесей водным раствором гидроксида калия. Взаимодействие образовавшихся иммонневых и формильных групп с гидроксидом калия приводит к образованию звеньев, содержащих эпоксидные группы: