

УДК 678.6:675.02

DOI 10.47367/0021-3497_2025_3_186

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМБИНИРОВАННОЙ АМИНОСМОЛЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ,
И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В МЕХОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ****FEATURES OF PRODUCING COMBINED AMINO RESIN MODIFIED
WITH ISOPROPYL ALCOHOL AND ITS APPLICATION
IN THE FUR INDUSTRY***A.V. ОСТРОВСКАЯ, Р.Р. ШАГИВАЛИЕВА, Г.Р. РАХМАТУЛЛИНА**A.V. OSTROVSKAYA, R.R. SHAGIVALIEVA, G.R. RAKHMATULLINA*

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technological University)

E-mail: ShagivalievaRR@corp.knrtu.ru

Статья посвящена актуальному вопросу расширения российского рынка химических материалов, а именно производству аминосмол для меховой промышленности. В работе рассматриваются особенности получения аминосмолы на основе меламина и карбамида, модифицированной изопропиловым спиртом. Представлены условия синтеза аминосмолы. Описано существенное отличие от ранее разработанных методик синтеза. В результате найденных условий синтеза предотвращается преждевременная конденсация и поликонденсация исходных реагентов и в целом сокращается продолжительность процесса получения аминосмолы. Изучены свойства синтезированной смолы, представлена ее растворимость. С помощью ИК-Фурье спектрометра определен состав и строение аминосмолы. Установлена химическая структура синтезированной смолы, которая содержит как модифицированные изопропиловым спиртом звенья, так и немодифицированные. Вискозиметрическим методом найдена молекулярная масса смолы, позволяющая отнести ее к классу олигомеров. Синтезированная аминосмола может быть использована в дальнейшем в пушно-меховом производстве с целью укрепления кожаной ткани меховых шкур.

The article is devoted to the topical issue of expanding the Russian market of chemical materials, namely, the production of amino resins for the fur industry. The paper examines the features of obtaining amino resin based on melamine and urea modified with isopropyl alcohol. The conditions for the synthesis of amino resin are presented. A significant difference from previously developed synthesis methods is described. As a result of the synthesis conditions found, premature condensation and polycondensation of the initial reagents is prevented and, in general, the dura-

tion of the process of obtaining amino resin is reduced. The properties of the synthesized resin are studied, its solubility is presented. The composition and structure of the amino resin were determined using an IR Fourier spectrometer. The chemical structure of the synthesized resin was established, which contains both isopropyl alcohol-modified and unmodified links. The molecular weight of the resin was found using the viscosimetric method, allowing it to be classified as an oligomer. The synthesized amino resin can be used in the fur industry to strengthen the leather fabric of fur skins.

Ключевые слова: синтез, модифицированная аминсмола, меламин, карбамид, изопропиловый спирт, меховое производство, шкурки зайца.

Keywords: synthesis, modified amino resin, melamine, carbamide, isopropyl alcohol, fur production, hare skins.

Введение

Аминсмолы известны давно и широко используются в различных отраслях промышленности [1...3]. Они, как правило, бесцветны, светостойки, а их молекулы полярны, что хорошо сказывается на адгезии к целлюлозным и белковым материалам [4].

Самое широкое промышленное применение нашли аминсмолы на основе реакции формальдегида с карбамидом или меламином, а также их смеси [5].

Известно также, что аминсмолы на основе меламин значительно дороже, чем на основе карбамида [6]. Однако они и более высококачественны. Комбинированные же смолы, включающие в себя в качестве аминов и карбамид, и меламин, в какой-то степени нивелируют недостатки отдельно взятых смол и объединяют их преимущества.

Модифицированные смолы обладают меньшей токсичностью и достаточной водостойкостью по сравнению с немодифицированными [7].

Традиционный способ получения модифицированных аминсморол включает в себя две основные стадии:

- получение метилольных производных аминов;
- конденсация, алкилирование и поликонденсация полученных на первой стадии метилольных производных.

Целью данной работы является разработка простого, надежного, технологического способа получения комбинированной аминсморолы, модифицированной изопропиловым спиртом (МКФС-ИПС), а также

исследование возможности ее применения в меховом производстве.

Методы

За основу была взята методика получения аминсморол, модифицированных этиловым спиртом (МКФС-ЭС) [8].

Исходными реагентами в данной работе являлись сравнительно дешевые отечественные реагенты: формалин, меламин, карбамид (мочевина) и изопропиловый спирт (ИПС).

Для определения молекулярной массы аминсморолы МКФС-ИПС использовался вискозиметрический метод [9].

ИК-спектры меламин, карбамида и синтезированной смолы (МКФС-ИПС) были получены на ИК-Фурье спектрометре «Инфраспек» [10].

Объектом исследования в работе являются меховые шкурки зайца невыделанные мокросоленого способа консервирования.

Определение температуры сваривания меховых шкур после процессов отмоки и дубления производили согласно ГОСТ 17632-72.

Результаты и обсуждения

Изопропиловый спирт (диметилкарбинол) выгодно отличается от этилового спирта (ЭС) (этилкарбинола) тем, что исходным сырьем для него являются природные ископаемые (уголь, нефть, природный газ), тогда как ЭС преимущественно получают из пищевого сырья. ИПС не используется в пищевой промышленности и не облагается акцизом.

Изопропиловый спирт так же, как и этиловый спирт, относится к водорастворимым. Однако сродство к воде у ИПС меньше, чем у ЭС. Обусловлено это несколько более длинной углеродной цепочкой, а также изостроением углеводородного радикала, что приводит к понижению способности образовывать водородные связи с молекулой воды, а следовательно, и уменьшению способности блокировать метилольные группы на первой стадии получения смолы.

В данной работе в отличие от ранее разработанной методики получения МКФС-ЭС на первой стадии в реакционную смесь вводили 50% ИПС против 40% ЭС от расчетного количества. При этом происходила достаточная блокировка реакционноспособных метилольных групп, и в целом процесс стабилизировался и легче управлялся. Выпадения нерастворимого в воде осадка не наблюдалось. Продолжительность первой стадии составляла 1 час 10 минут. В традиционной технологии эта стадия длится 2 часа.

Вторая стадия заключалась в получении модифицированной изопропиловым спиртом комбинированной меламино-карбамидо-формальдегидной смолы МКФС-ИПС. Реакцию конденсации, алкилирования и поликонденсации вели в кислой среде (рН 5-6) при температуре 70 °С в течение 30 минут. Конец процесса как на первой стадии, так и на второй контролировался по так называемой «водяной пробе» до начала помутнения реакционной массы от одной капли воды.

Суммарная продолжительность процесса получения смолы МКФС-ИПС составляет 100 минут, что в 2,4 раза меньше продолжительности процесса в традиционной технологии.

Синтезированная смола МКФС-ИПС после отгонки избытка растворителей до содержания сухого остатка 26...28 % легко смешивается с ацетоном. Хорошо растворяется в биполярных апротонных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО). Не растворяется в воде и высаживается диэтиловым эфиром (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

| Растворитель | Растворимость смолы МКФС-ИПС |
|-----------------|---|
| Диэтиловый эфир | Нерастворима |
| Ацетон | Раствор мутный, после взбалтывания становится прозрачным Растворяется в избытке растворителя |
| ДМФА | Легкорастворима |
| ДМСО | Легкорастворима |
| Вода | Нерастворима |
| Толуол | Нерастворима |

Схема получения модифицированной карбамидоформальдегидной смолы МКФС-ИПС приведена на рис. 1 ($m = 4$; $k = 8$; $n = 1$; $m = 4$ – звенья меламина, модифицированные изопропиловым спиртом; $k = 8$ – звенья карбамида, модифицированные изопропиловым спиртом; $n = 1$ – звенья симметричного диметилольного производного карбамида).

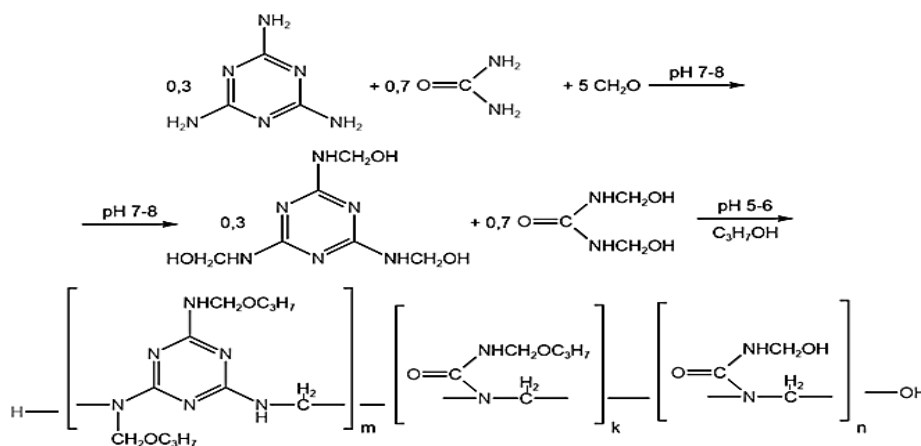


Рис. 1

Образец смолы, очищенный переосаждением из раствора в ацетоне водой и высушенный при комнатной температуре, был подвергнут ИК-спектрометрическому анализу. Как следует из ИК-спектра смолы МКФС-ИПС на рис. 2, в области $3580...3100\text{ см}^{-1}$ с максимумом 3381 см^{-1} наблюдается сильная широкая полоса по-

глощения, отвечающая колебаниям водородно-связанной ОН-группы. Согласно литературным данным [11] водородно-связанные ОН-группы проявляются в виде сильной широкой полосы поглощения в области $3550...3200\text{ см}^{-1}$. В этой же области проявляются симметричные и асимметричные валентные колебания NH_2 - и NH - групп.

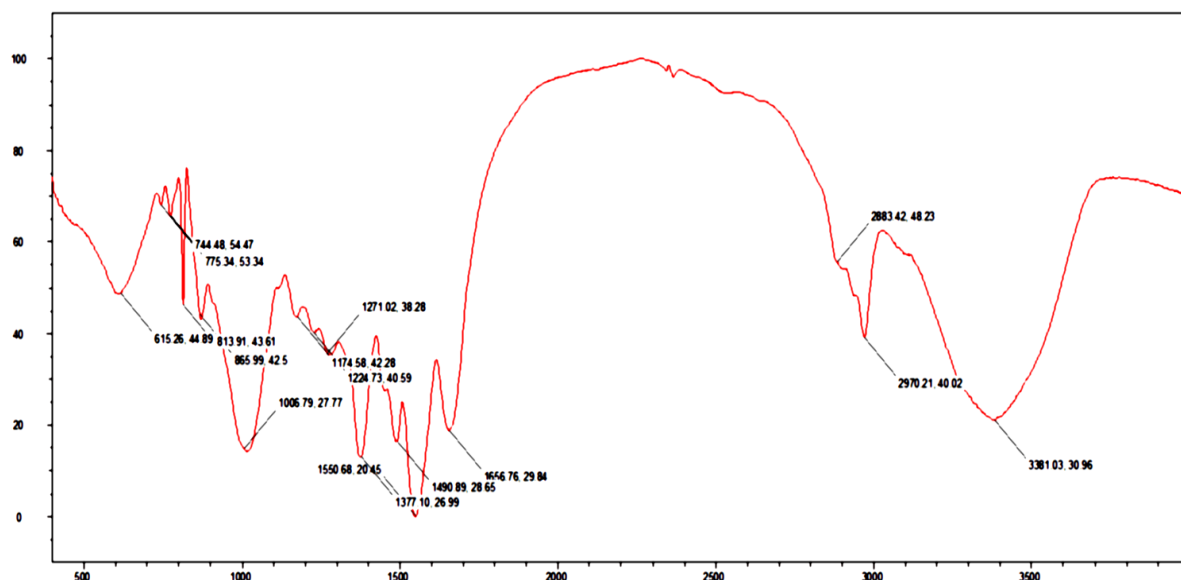


Рис. 2

Таким образом, наложение полос поглощения аминогрупп меламина и иминогрупп карбамида, а также гидроксильных групп приводит к появлению в ИК-спектре синтезированной смолы МКФС-ИПС сравнительно широкой полосы поглощения в

области $3580...3100\text{ см}^{-1}$, по форме заметно отличающейся от аналогичных полос поглощения в ИК-спектрах карбамида на рис. 3 и меламина на рис. 4.

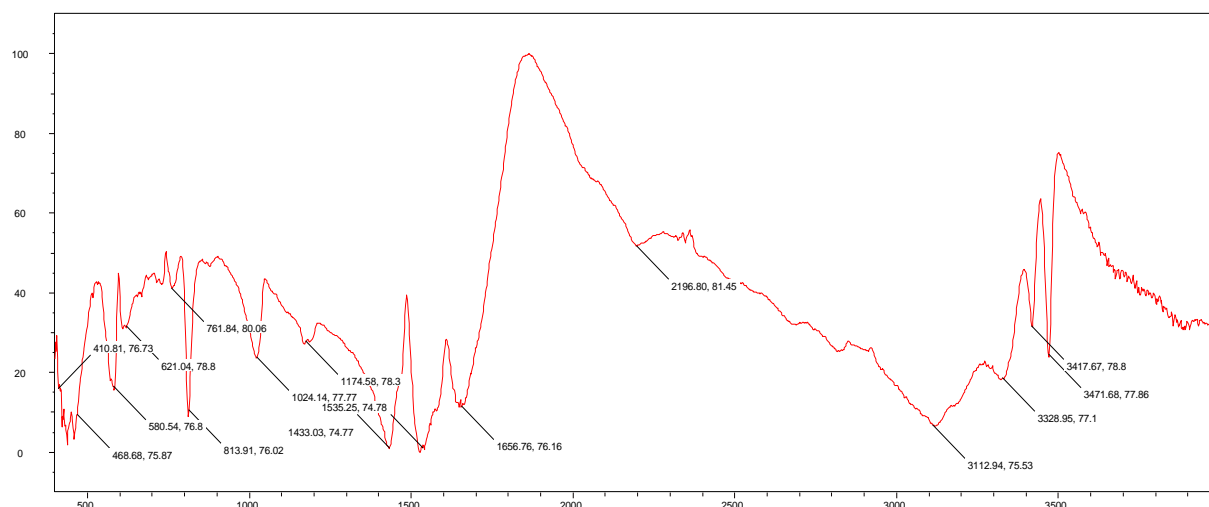


Рис. 3

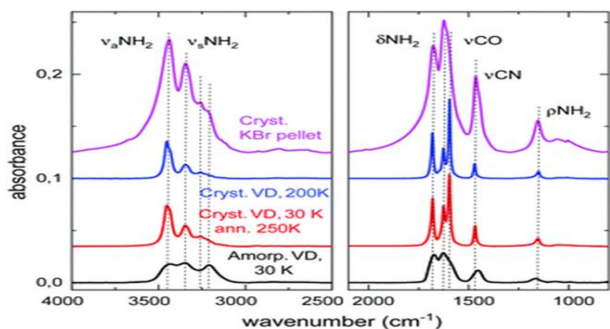


Рис. 4

Кроме этого в ИК-спектре МКФС-ИПС (рис. 2), в отличие от ИК-спектров карбамида и меламина, появляется полоса поглощения в области $2970...2883\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным и деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ - групп.

ИК-спектр МКФС-ИПС содержит также узкую полосу поглощения в области $813,9\text{ см}^{-1}$, а также полосу поглощения в области $1550,7\text{ см}^{-1}$ с плечом $1490,9\text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным и деформационным колебаниям триазинового кольца в меламинае. Широкая сильная полоса поглощения в области $930...1070\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям карбамидной группы $-(=\text{O})-\text{NH}-$ в мочеvine. Сравнительно интенсивная полоса поглощения в области 1377 см^{-1} отвечает асимметричным и симметричным валентным колебаниям групп $\text{Ar}-\text{Alk}$ простых эфиров, присутствующих в молекуле МКФС-ИПС. Полоса поглощения в области 1656 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в карбамиде. Разветвление цепи при углеродном атоме, соседнем с атомом кислорода, приводит к расщеплению полосы поглощения $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в спектре изопропилового эфира и проявляется в области $1271...1174\text{ см}^{-1}$ как триплетная структура с основным максимумом при 1271 см^{-1} .

Молекулярная масса синтезированной смолы МКФС-ИПС, определенная вискозиметрическим методом, составляет $2405...2406$ единиц.

По величине молекулярной массы, а также данным ИК-спектроскопии на рис. 1 представлена химическая структура смолы.

Молекулярная масса синтезированной смолы МКФС-ИПС, рассчитанная по при-

веденной химической структуре, составляет 2404 единицы, что практически соответствует значению молекулярной массы, найденной вискозиметрическим методом ($2405...2406$ единиц). Расчет выполнялся по формуле:

$$283m + 144k + 102n + M, \quad (1)$$

где $m = 4$ – звенья меламина, модифицированные изопропиловым спиртом; $k = 8$ – звенья карбамида, модифицированные изопропиловым спиртом; $n = 1$ – звенья симметричного диметилольного производного карбамида; M – молекулярная масса концевых групп.

Найденная молекулярная масса смолы МКФС-ИПС позволяет отнести ее к классу олигомеров.

Синтезированная смола МКФС-ИПС испытана в качестве реагента, укрепляющего кожуемую ткань шкурок зайца при их выделке. Добавление смолы МКФС-ИПС в количестве 6% от массы сырья на стадии отмоки позволяет укрепить кожуемую ткань шкурок зайца. Об этом свидетельствует как органолептический анализ, так и повышение температуры сваривания опытного образца по сравнению с контрольным практически на всех этапах обработки (табл. 2).

Таблица 2

| Стадия процесса | Контрольный образец | Опытный образец |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| Отмока | 60 | 64 |
| Дубление | 71 | 78 |

ВЫВОДЫ

Синтезирована меламино-карбамидоформальдегидная смола, модифицированная изопропиловым спиртом. Найденны условия ее синтеза. Существенным отличием от ранее разработанных методик является добавление в реакционную смесь на первой стадии 50% ИПС от расчетного количества. В результате предотвращается преждевременная конденсация и поликонденсация исходных реагентов и в целом сокращается продолжительность процесса

получения смолы МКФС-ИПС в 2,4 раза по сравнению с традиционной методикой.

Состав и строение синтезированной смолы МКФС-ИПС подтверждены данными ИК-спектроскопии. Определена молекулярная масса. Установлена химическая структура синтезированной смолы, которая содержит как модифицированные изопропиловым спиртом звенья, так и немодифицированные.

Установлено, что добавление синтезированной смолы МКФС-ИПС в состав для отмоки при выделке шкурок зайца позволяет укрепить кожную ткань за счет дополнительного ее структурирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Virpsha Z., Brzesinski J.* Аминопласты. М.: Химия, 1972. 344 с.
2. *Pizzi A., Mittal K.L.* Handbook of Adhesive Technology. 3rd Edition. CRC Press – 2017. P. 658.
3. *Кулезнев В.Н., Шершнева В.А.* Химия и физика полимеров: учеб. пособие. 3-е изд., испр. СПб.: Лань, 2014. 368 с.
4. *Тугов И.И., Костыркина Г.И.* Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
5. *Guo M.* Synthesis of Low-Viscosity Melamine-Urea-Formaldehyde Resins for Wood Adhesives // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2018, 85. P. 247...254.
6. Urea Formaldehyde Resin Market Report: Price Trends and Forecast. ChemAnalyst. 2023. URL: <https://www.chemanalyst.com> (дата обращения: 01.04.2025).
7. *Азаров В.И., Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Дроздова В.С.* Влияние модификаторов на технологические параметры модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров // Вестник МГУЛ. Лесной вестник. 2009. Т. 65. №2. С. 129...130.
8. *Островская А.В., Шагивалиева Р.Р.* Особенности получения комбинированной аминсмола для пушно-мехового производства // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2024. Т. 66. № 2. С. 47...50.
9. *Худойназарова Г.А., Юсупова М.Н., Хайдаров А.А.* Экспериментальное определение молекулярной массы полимера в лабораторном практикуме по химии // Universum: химия и биология: электрон.

научн. журн. 2020. 11(77). – <https://universum.com/ru/nature/archive/item/10836> (дата обращения: 01.04.2025).

10. <http://www.infraspek.ru/produktsiya/spektrometrii> (дата обращения 01.04.2025).

11. *Сильверштейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.

REFERENCES

1. *Virpsha Z., Brzesinski J.* Aminoplastics. M.: Chemistry, 1972. 344 p.
 2. *Pizzi A., Mittal K.L.* Handbook of Adhesive Technology. 3rd Edition. CRC Press – 2017. P. 658.
 3. *Kuleznev V.N., Shershnev V.A.* Chemistry and Physics of Polymers: a tutorial. 3rd ed., corrected. St. Petersburg: Lan, 2014. 368 p.
 4. *Tugov I.I., Kostyrkina G.I.* Chemistry and Physics of Polymers. M.: Chemistry, 1989. 432 p.
 5. *Guo M.* Synthesis of Low-Viscosity Melamine-Urea-Formaldehyde Resins for Wood Adhesives // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2018, 85. P. 247...254.
 6. Urea Formaldehyde Resin Market Report: Price Trends and Forecast. ChemAnalyst. 2023. URL: <https://www.chemanalyst.com> (дата обращения: 01.04.2025).
 7. *Azarov V. I., Kononov G.N., Verevkin A.N., Drozdova V.S.* Influence of modifiers on the technological parameters of modified urea-formaldehyde oligomers // Bulletin of the Moscow State University of Forestry. 2009, V. 65. No. 2. P. 129 ... 130.
 8. *Ostrovskaya A.V., Shagivalieva R.R.* Features of obtaining a combined amino resin for fur production // News of higher educational institutions. Technology of light industry. 2024. V. 66. No. 2. P. 47...50.
 9. *Khudoynazarova G.A., Yusupova M.N., Khaidarov A.A.* Experimental determination of the molecular weight of the polymer in a laboratory practical course on chemistry // Universum: chemistry and biology: electronic. scientific journal. 2020. 11 (77). – <https://universum.com/ru/nature/archive/item/10836> (date of access: 01/07/2025).
 10. <http://www.infraspek.ru/produktsiya/spektrometrii> (date of access 01.04.2025).
 11. *Silverstein R., Bassler G., Morrill T.* Spectrometric identification of organic compounds. M.: Mir, 1977. 592 p.
- Рекомендована кафедрой плазмохимических технологий наноматериалов и покрытий КНИТУ. Поступила 17.04.25.