

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 6

УДК 547.98 : 675.024

СИНТЕЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

[Я. П. Беркман]

В обзоре приведены данные, в основном отечественных исследований по получению и применению синтетических дубящеих веществ — вспомогательных синтанов и заменителей растительных танидов. Подробно изложены процессы, применяющиеся при синтезе советских синтанов тяжелого типа и некоторые данные по получению синтанов — заменителей за границей. Библиография — 83 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

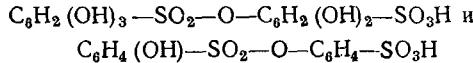
I. Введение	1136
II. Вспомогательные синтаны	1137
А. Вспомогательные синтаны для комбинирования с растительными дубителями	1138
Б. Вспомогательные синтаны специального назначения	1140
III. Синтаны-заменители растительных танидов	1144
А. Разработка способов получения синтанов-заменителей в СССР	1144
Б. Процессы, применяемые при синтезе советских синтанов тяжелого типа	1146
В. Способы получения синтанов-заменителей за рубежом	1151
IV. Новые виды синтетических дубящеих веществ	1154

I. ВВЕДЕНИЕ

С древнейших времен для выработки кожи применяли дубящеие вещества, находящиеся в коре, древесине, листьях и корнях различных растений. Строение этих веществ, носящих общее название «танидов», было выяснено в результате большого количества работ, проведенных во второй половине XIX и начале XX века. Все природные дубящеие вещества являются производными полифенолов и делятся на две группы: гидролизуемых и негидролизуемых. У первых основной структурной единицей является дигалловая кислота, образующая эфиры с гексозами. В основе молекулы вторых лежат пирокатехиновые ядра, связанные между собой непосредственно или через углеродные атомы¹.

Одновременно с изучением строения растительных танидов, и в непосредственной связи с ним, проводили также работы по синтезу дубящеих веществ, исходя из их основных ядер. Таковы синтезы Шиффа, Байера, Фишера, Мелау и др., получавших различными способами продукты конденсации полифенолов и фенолкарбоновых кислот.

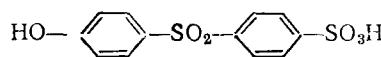
Особенный интерес для истории синтетических дубителей представляют работы Шиффа. Получив из галловой кислоты дигалловую при действии хлорокиси фосфора, он применил этот способ к пирогаллолсульфокислоте и фенолсульфокислоте². Полученным соединениям Шифф дал формулы:



Отличаясь от дигалловой кислоты по составу, эти соединения имели некоторое сходство с ней по строению молекулы: фенольные ядра, связанные эфирными группами ($-\text{CO}\cdot\text{O}-$ или $-\text{SO}_2\cdot\text{O}-$) и наличие в

одном из ядер кислотной группы ($-\text{COOH}$ или $-\text{SO}_3\text{H}$). Оба вещества обладали дубящей способностью и обнаруживали все реакции, характерные для растительных танинов.

Дегидратацией фенолсульфокислоты при высокой температуре Шифф тоже получил дубящее вещество³, по-видимому, оксидафенилсульфонсульфокислоту:



Эти соединения Шиффа следует считать прямыми предшественниками современных синтетических дубителей.

История современных промышленных синтетических дубителей называемых обычно синтанами (синтетические танины), начинается с 1911 г., когда Стансым была сделана патентная заявка на получение дубящих веществ типа конденсированных с формальдегидом фенолсульфокислот^{4, 5}. Синтетические дубители прошли большой путь. На способы их получения выдано более 1000 патентов, а общее количество марок, выпускаемых в различных странах, достигает двухсот.

По кожевенно-технологическим свойствам синтетические дубители можно разделить на две основных группы: «легкие» и «тяжелые». Дубители первой группы обладают слабой формирующей и наполняющей способностью. Они не придают коже требуемых товарных свойств, но их применение совместно с растительными экстрактами или минеральными солями оказывает существенное влияние на процесс дубления и на свойства кожи. В соответствии с этим их называют обычно вспомогательными.

Синтетические дубители второй группы по дубящему действию приближаются к растительным танинам, а некоторые даже превосходят их. Поэтому «тяжелые» синтаны пригодны для полной замены растительных экстрактов или для замены их в значительной мере. Отсюда название: синтаны-заменители.

Лишь очень немногие синтетические дубители представляют собой индивидуальные соединения. В большинстве — это полидисперсные смеси олигомеров. Их дубящая способность зависит и от химического типа, и от физико-химической характеристики продукта (степень поликонденсации, степень дисперсности). Диапазон возможного варьирования физико-химической характеристики в пределах разных химических типов различен, вследствие этого различен и диапазон возможного для них варьирования кожевенно-технологических свойств (уровня дубящей способности). Например, в пределах сульфокислот ароматических углеводородов можно получить только дубители вспомогательной группы, а фенолсульфокислоты позволяют получить синтаны с любыми свойствами: от легких вспомогательных до полноценных заменителей.

II. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СИНТАНЫ

Группа вспомогательных синтетических дубителей была первой по времени появления, оставалась единственной на протяжении 20 лет, и до сих пор наиболее разносторонне и широко используется в зарубежных странах.

Относящиеся к ней марки применяют для двух основных назначений: 1) для комбинирования с растительными экстрактами с целью их лучшего растворения, ускорения дубления, осветления кожи, предохранения дубильных растворов от брожения и гнилостных процессов, частичная замена растительных танинов играет при этом второстепенную роль;

2) для комбинирования с минеральным дублением (главным образом, хромовым) с целью уплотнения кожи, повышения пластичности лицевого слоя, отбелки, подготовки к крашению и отделочным операциям.

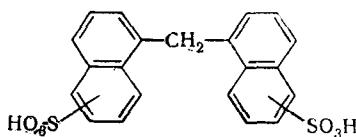
А. Вспомогательные синтаны для комбинирования с растительными дубителями

Эта категория была впервые реализована в производстве в виде синтетического дубителя «Нерадоль D», выпущенного Баденской анилиновой и содовой фабрикой по патенту Стясного. Идея способа заключалась в том, чтобы получить экономически приемлемый продукт, обладающий тремя основными химическими и физико-химическими признаками растительных танидов: фенольной природой, укрупненной молекулой и растворимостью в воде. Наиболее доступным исходным сырьем был фенол и его гомологи, укрупнение молекулы достигалось конденсацией с формальдегидом, а растворимость можно было обеспечить введением сульфогруппы.

Нерадоль D представлял собой диоксидисульфодифенилметан. Он осаждал желатину из раствора, и по качественным реакциям обнаруживал сходство с растительными танинами, однако по дубящей способности он резко от них отличался. Это был не аналог растительных дубителей, а представитель нового вида дубящих веществ, дававший кожу особого типа: легкую, плоскую и неплотную, непригодную для тех назначений, для которых используется кожа растительного дубления. Не будучи полноценным заменителем, Нерадоль D оказался, однако, полезным для комбинирования с растительными экстрактами. Он освещлял кому и предупреждал образование осадков в дубильных растворах, что давало экономию в расходе танинов.

Промышленная реализация патента Стясного стимулировала разработку аналогичных способов получения дубителей, в ближайшие годы было установлено, что наличие окси-группы не обязательно для дубящего действия ароматических сульфокислот, что им обладают также сульфокислоты углеводородов и некоторых гетероциклических соединений.

Первый патент на синтаны из углеводородов был выдан в 1916 г.⁶ Продукт представлял собой смесь α - и β -нафтилисульфокислот, конденсированных с формальдегидом. Он получил название «Нерадоль ND».



Нафтиловый синтан обладал худшей дубящей способностью, чем фенольный, но мало отличался от него по эффекту, достигшемуся при комбинировании с растительными экстрактами.

За Нерадолем ND последовал «Ордоваль» — продукт сульфирования смесей карбазола и антрацена, сырого антрацена, или «антраценовых остатков»⁷. Этот синтан, в отличие от Нерадолей, не обладал осветляющей способностью, но по дубящему действию даже несколько превосходил Нерадоль ND.

Отсутствие особых преимуществ у фенольного синтана и его относительная дороговизна отодвинули его на второй план.

Блокада Германии в первую мировую войну привела к дефицитности дубильных материалов, и первые синтетаны широко употреблять для их замены. Применение синтетанов в большой доле и незнание их специфических особенностей и отличий от натуральных дубителей привело к массовой порче кожи, вызванной гидролизом коллагена.

Последствия этого были очень неблагоприятными для синтетанов. К 1923 г. выпуск Нарадолей и Ордоваля опустился до самого низкого уровня. Использование искусственных дубителей с целью замены растительных почти прекратилось на Западе более, чем на десятилетие⁸.

В этот период резкого падения интереса к синтетическим дубителям на Западе, автором совместно с Киприановым и Толкачевым были начаты исследовательские работы в данной области в Украинском институте прикладной химии в Харькове. В СССР в то время импортировалось большое количество дубильных экстрактов из-за границы, поэтому, хотя бы частичная замена растительных дубителей искусственными имела большое народно-хозяйственное значение. Наряду с этим производственный выпуск новых химических продуктов был тогда связан с серьезными трудностями, и возможность его осуществления зависела от выбора сырья и необходимого аппаратурного оформления.

Вскоре были расшифрованы германские товарные марки и получены данные, которые могли служить контролем при наших опытах⁹.

Как наиболее доступное исходное сырье был избран сырой антрацен — техническая смесь многоядерных ароматических углеводородов и гетероциклических соединений, которая выделяется при охлаждении из антраценового масла. Состав сырого антрацена непостоянен; ~70% составляет твердая часть, которая содержит, в среднем, 60% фенантрена, 20% карбазола и 15% антрацена¹⁰. Для получения дубителей большую ценность представляют первые два компонента. Они значительно легче сульфируются и дают более светлые растворы. Повышение содержания антрацена в смеси затрудняет получение продукта удовлетворительного качества. Обогащенный антрацен для синтеза дубителей следует считать вообще непригодным.

Сырой антрацен сульфировали 92%-ной серной кислотой, взягой в количестве 150% при 120° в течение 5 час., образуя смесь сульфокислот с эквивалентным весом 210—220, что соответствует приблизительно равному соотношению моно- и дисульфокислот. Сульфирование сопровождается некоторым осмолением продукта и выделением сернистого газа. Добавка небольшого количества нафталина облегчала достижение устойчивой растворимости¹¹. Конденсация сульфомассы с формальдегидом, необходимая для фенол- или нафталинсульфокислот, оказалась здесь необязательной, сульфокислоты трехъядерных соединений проявляли достаточное дубящее действие и без конденсации. Однако этот прием приводил к некоторому улучшению свойств дубителя, ускорению прокраса кожи и значительному осветлению. Оптимальный эффект достигался при небольшом количестве формальдегида — 0,1—0,2 г·моль на 1,0 г·моль антрацена (вместо 0,5 моля альдегида на 1 моль фенола или нафталина). Для уменьшения кислотности продукт частично усреднялся содой. В конечном виде он представлял собой смесь сульфокислот, их натриевых солей и сульфата натрия.

Описанный способ был реализован на Рубежанском химзаводе в виде двух марок дубителей, под обозначением АН — антраценовый нормальный и АК — антраценовый конденсированный*. Они широко исполь-

* Название «антраценовый» является, конечно, условным, указывающим на его получение из сырого антрацена.

зовались в кожевенной промышленности, особенно АН, которым пользовались до конца 50-х годов при выработке подошвенной кожи.

Для улучшения цвета кожи, получаемой при дублении антраценовыми синтанами, было применено окисление сульфомассы гипохлоритом натрия, хлором, хромпиком. Окисление значительно осветляло растворы дубителей, но мало сказывалось на цвете кожи. Однако при условии предварительной конденсации сульфомассы с формальдегидом, окисление давало очень благоприятный эффект¹². Получение дубителя АКО (антраценовый конденсированный, окисленный) включало следующие операции: сульфирование сырого антрацена, конденсацию с небольшим количеством формальдегида, нейтрализацию, кристаллизацию сульфата натрия, подщелачивание едким натром, окисление хлором, подкисление серной кислотой. Этот дубитель давал кожу светлой натуральной окраски, но сложность методики помешала ввести его в производство.

Значительно проще был способ получения дубителя при окислении хромпиком. К сульфомассе после конденсации с формальдегидом добавляли небольшое количество воды для снижения вязкости и на $\frac{3}{4}$ усредняли содой. Затем окисляли продукт концентрированным раствором двухромокислого натрия, взятого в таком количестве, чтобы вся оставшаяся кислота была усреднена основаниями, образовавшимися при восстановлении хромпика¹³. Сухое вещество дубителя состояло из 30% сульфокислого хрома, 40% сульфокислого натрия и 30% сульфата натрия¹⁴.

Дубящее действие этого синтана («Бестан АС») было значительно выше, чем у антраценовых марок, так как оно осуществлялось не только за счет аниона сульфокислоты, но и за счет хромового катиона. Кожа получалась хорошо сформированной и устойчивой к температуре. Но наибольшее значение имела безопасность применения Бестана АС. В отличие от антраценовых марок, этот дубитель не содержал свободных сульфокислот. Кислотность его растворов обусловливалась только гидролизом хромовых солей. Это поддерживало активную кислотность на относительно невысоком уровне и придавало растворам буферную устойчивость, предупреждая тем самым возможность гидролиза коллагена и ослабления прочности волокна¹⁴.

С 1930 г. Бестан начал выпускать Рубежанский химзавод, и производство его вскоре достигло нескольких тысяч тонн в год.

В 1934 г. закончилась постройка завода синтетических дубителей в Константиновке (Донецкая область). Ассортимент этого завода включал 5 марок синтанов и вспомогательного типа: Бестан АС, Бестан Н (из нафтилина), антраценовые АН и АК, нафтиловый НК.

Из этих синтанов АК и Бестан АС использовались для ускоренного дубления юфти синтано-растительным способом, при котором значительная часть растительных танинов заменялась синтетическими. Практическое значение марок АН и НК обусловливалось в основном их диспергирующей способностью по отношению к растительным танинам. Применение их при выработке подошвенной кожи значительно улучшало растворимость растительных экстрактов, стабилизировало растворы¹⁵ и ускоряло процесс дубления. Синтан НК и до настоящего времени широко используется для этой цели.

Б. Вспомогательные синтаны специального назначения

Другие условия для синтетических дубителей сложились в период после I-й мировой войны на Западе. Как уже было сказано, использование их для замены растительных экстрактов в Германии почти полностью

прекратилось. Однако специфические особенности этих продуктов поддерживали интерес к их использованию для специальных назначений в производстве кожи как растительного, так и хромового дубления. Вследствие этого на Западе продолжалась разработка новых способов получения синтетических дубителей. Эти способы сводились, по существу, к варьированию уже известных приемов. Их можно разделить на следующие группы: а) расширение круга исходных веществ: гомологи нафталина, тетралин, бензилнафталин, нафтолы, ароматические оксикарбоновые кислоты, эфиры фенола с алифатическими спиртами и с алифатическими кислотами; б) введение заместителей в ароматические ядра: хлор, нитро- и аминогруппы; в) применение различных веществ для конденсации с нафталин- и фенолсульфокислотами: уксусный альдегид, параальдегид, ацетон, углеводы, сера, однохлористая сера; г) изменения в последовательности или условиях проведения операций: конденсация под давлением, конденсация в момент образования альдегида (пропусканием ацетилена в сульфомассу в присутствии ртутной соли), конденсация ароматических соединений за счет входящей в одно из них альдегидной или спиртовой группы, конденсация до сульфирования, введение заместителей до или после сульфирования, сульфирование соединения, содержащего альдегидную или спиртовую группу, и его последующая конденсация с несульфирированным соединением.

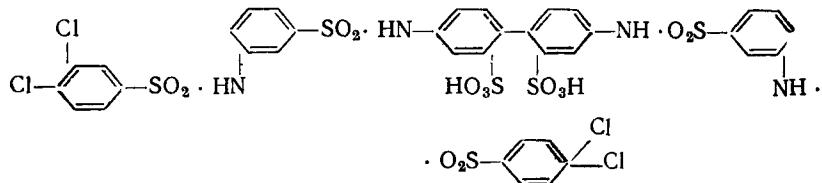
Эти и подобные варианты, описанные в европейских и американских патентах, сведены в энциклопедии кожевенного производства Бергмана и Грассмана¹⁶. Нужно сказать, что лишь немногие из них были использованы промышленностью.

В отличие от этого, при выпуске вспомогательных синтанов специального назначения на основе фенол- и нафталинсульфокислот широко вошли в практику различные второстепенные приемы, имеющие целью улучшение свойств дубителя, усиление какой-либо особенности применительно к определенному назначению или удобство использования. К таким приемам относятся: очистка от минеральной части, регулирование кислотности, усреднение летучими основаниями (беззольность), добавки различных солей (хлористого натрия, бисульфата натрия, алюминиевых или хромовых солей калийтитаноксалата), добавки органических кислот (уксусной, муравьиной, щавелевой, молочной), добавки препаратов, предупреждающих окрашивание ионами железа (трилон Б)¹⁷. Различия многих марок вспомогательных синтанов, выпускаемых и в настоящее время, сводятся к использованию тех или иных дополнительных приемов такого рода.

Особые трудности представлял синтез дубителей, которые давали бы возможность получения чисто белой светоустойчивой кожи, в частности кожи, которая сохраняла бы природный рисунок и окраску (например, кожа пресмыкающихся).

Большим успехом в этом направлении были предложенные в начале 30-х годов дубители, содержащие в молекуле несколько ароматических ядер, связанных сульфонамидными группами¹⁸. Оказалось, что группа $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ подобно оксигруппе в ароматическом ядре, является таннофорной, и, при наличии в молекуле 3—4 таких групп, соединение обладает активной дубящей способностью. Промышленный дубитель этого типа, выпущенный в Германии фирмой И. Г. Фарбениндустріи под маркой таниган LL был расшифрован и воспроизведен¹⁹. Он был получен на основе бензидин 2,2'-дисульфокислоты ацилированием ее *t*-нитробензолсульфохлоридом, последующего восстановления нитрогруппы и

повторного ацилирования дихлорбензолсульфохлоридом:



Этот синтан давал белую кожу с высокой светоустойчивостью и при этом обладал значительно большей формирующей способностью, чем все известные до того вспомогательные дубители. Он представлял интерес также с теоретической точки зрения, так как был первым индивидуальным, кристаллическим дубящем веществом. Марки дубителей полисульфонамидного типа выпускаются в ФРГ и в настоящее время.

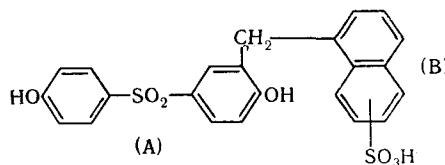
Были предложены также бесцветные и светоустойчивые синтаны на основе фенола. Особенностью способа их получения была замена метиленовой междуядерной связи, образующейся при конденсации с формальдегидом, на другие группы: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ или $-\text{SO}_2-$. При этом окисляемость продукта конденсации значительно уменьшалась по сравнению с диоксидифенилметаном, и при хранении кожа длительно сохраняла светлую окраску.

Связь через изопропильную группу образуется при конденсации фенольсульфокислот с ацетоном²⁰, а связь через диметилкарбамидную группу — одновременной конденсацией с формальдегидом и мочевиной²¹ или конденсацией с диметиломочевиной²². Применение мочевины для осветления кожи широко вошло в практику, и в настоящее время часто используется при синтезе дубителей различных химических типов.

Однако из указанных вариантов наибольшее значение приобрело использование ароматических окиссоединений с междуядерной связью через группу $-\text{SO}_2-$, в первую очередь 4,4'-диоксидифенилсульфона, который стал одним из главных промежуточных продуктов при синтезе дубителей.

Получение синтанов на основе диоксидифенилсульфона производится по трем способам: а) сульфирование и последующая конденсация с альдегидом²³; б) совместная конденсация с ароматическими сульфокислотами и формальдегидом²⁴; в) сульфометилирование и конденсация с формальдегидом²⁵. В производстве марок для белой кожи используются преимущественно два последних способа.

Целью совместной конденсации сульфона с нафталинсульфокислотой является связывание обеих молекул через метиленовую группу, ведущее к образованию водорастворимого продукта:

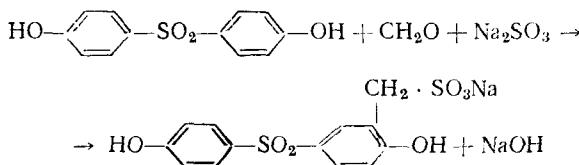


Фактически при этом происходит конденсация А и В в различных сочетаниях, поэтому конечный продукт представляет собой смесь А—CH₂—А, В—CH₂—В и А—CH₂—В, а также некоторого количества исходных А и В не вступивших в реакцию. В работе Райха²⁶, исследовав-

шего аналогичный продукт совместной конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона и 2-нафтоль-6-сульфокислоты с формальдегидом показало, что только 50% сульфона дает продукт смешанной конденсации, остальная часть коллоидно растворяется благодаря защитному действию сульфокислоты.

Дубители этого типа, полученные из чистых исходных продуктов (сульфона и нафталина), дают кожу белого цвета с пластичным лицевым слоем. Были изучены условия проведения синтеза и установлены зависимости между соотношением сульфон/нафталинсульфокислота и уровнем дубящего действия продукта — увеличением формирующей и наполняющей способности²⁷.

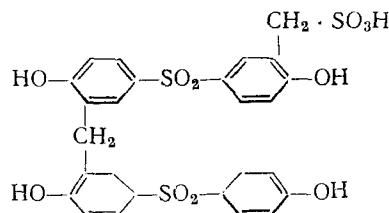
Способ сульфометилирования (или ω -сульфирования) сульфона заключается в совместной конденсации сульфона с формальдегидом и сульфитом натрия, или смесью сульфита и бисульфита. При этом происходит введение в ядро сульфометильной группы по следующей реакции:



При избыточном количестве альдегида, кроме ω -сульфирования, происходит также конденсация сульфона с альдегидом²⁸.

Как и при совместной конденсации диоксидифенилсульфонов с нафталинсульфокислотой и формальдегидом сульфометилирование приводит к получению продуктов, которые по дубящему действию превышают средний уровень синтетических вспомогательных групп. Растворимость продукта и его дубящее действие в сильной степени зависят от соотношения между количествами сульфона, сульфита и формальдегида.

Подробное исследование реакции конденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с формальдегидом опубликовано в работе²⁹. Удалось выделить в кристаллическом виде промежуточное метилольное производное и показать, что при соотношении сульфона, сульфита натрия и формальдегида 1,10 : 1, 0 : 0,5 г·моль, образуется в основном четырехядерное соединение с одной сульфометильной группой³⁰:



Была установлена также целесообразность двухступенчатого проведения процесса: а) конденсация сульфона с формальдегидом в присутствии небольших количеств сульфита как катализатора и б) сульфометилирование при эквимолекулярном соотношении формальдегида и сульфита³¹. По этому способу на опытной установке в течение нескольких выпускался дубитель СБ (сульфоновый белый), который использовался заводом как эгализатор при крашении хромовой кожи в светлые тона.

III. СИНТАНЫ-ЗАМЕНИТЕЛИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТАННИДОВ

A. Разработка способов получения синтанов-заменителей в СССР

В середине 30-х годов в Германии появились синтетические дубители нового типа под общим названием «Танниганы экстра». Кожа, получающаяся при дублении этими синтанами, по физическим свойствам, объемному и весовому выходу была близка к коже растительного дубления. Это позволяло использовать их как полноценные заменители природных дубящих веществ.

В патентной литературе тех лет не были отражены какие-либо принципиально новые приемы синтеза дубителей, и способы получения «Танниганов экстра» оставались неизвестными, но в журнальных статьях отмечалось, что новые синтаны отличаются от прежних (вспомогательных) по исходным продуктам, функциональным группам, определяющим их дубящую способность и уровню активной кислотности растворов³².

Отсюда следовало предположить, что германские таниганы экстра являются слабыми кислотами, т. е. не относятся к типу ароматических сульфокислот, как вспомогательные синтаны. Из этого исходили работы Коноваленко, Арбузова и Пищулиной по получению дубителя, не содержащего сульфогрупп путем конденсации резорцина с уксусным альдегидом³³. Полученный ими продукт, названный «Резотаном» обладал хорошей дубящей способностью, но его производственной реализации препятствовала высокая стоимость.

Одновременно с этим в Украинском институте прикладной химии исследована возможность получения синтанов-заменителей в пределах типа сульфокислот путем изменения условий проведения отдельных стадий и изменения количественных соотношений реагентов³⁴.

В основу этих работ легло наблюдение, сделанное при попытке повысить органическую часть в антраценовых марках введением в сульфомассу фенольной новолачной смолы. Предполагалось, что имеющаяся в сульфомассе избыточная серная кислота, несмотря на пониженную концентрацию, сможет просульфировать некоторое количество смолы вследствие чего снизится минеральная часть дубителя и возрастает так называемая доброкачественность — содержание адсорбируемой части.

Оказалось, что сульфирование смолы происходит в очень слабой степени, но размешивание ее с сульфомассой при нагревании приводит к получению однородного продукта, образующего достаточно устойчивые коллоидные растворы³⁵. Путем такого диспергирования удавалось перевести в растворимое состояние до 100% смолы от количества сырого антрацена в сульфомассе. По мере увеличения количества смолы снижалась устойчивость коллоидного раствора — возрастало количество смол, высыпаемых электролитами. Одновременно повышался объемный выход и коэффициент дубности кожи, т. е. она все более приближалась по свойствам к коже растительного дубления.

Аналогичный результат был получен для нафталинсульфокислот, конденсированных с формальдегидом. Таким образом, получение тяжелых синтетических дубителей, обладавших принципиально новыми кожевенно-технологическими свойствами, не требовало перехода к другим химическим типам, а оказалось осуществимым в пределах того же типа ароматических сульфокислот, как и получение легких, вспомогательных синтанов. Оно достигалось путем увеличения органической нагрузки на сульфогруппу в результате межмолекулярного связывания сульфокислоты с низкополимерной фенольной смолой.

Диспергирование фенольной смолы в сульфокислотах поднимало их дубящее действие на более высокий уровень, т. е. как бы «облагоражи-

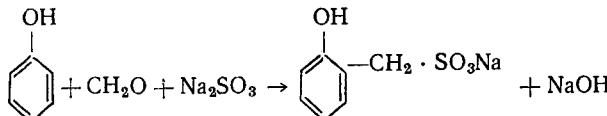
вало» дубитель. Отсюда данное нами обозначение для нового антраценового и нафталинового дубителя — АО и НО.

Очень благоприятный результат дало диспергирование фенольной смолы в лигносульфоновых кислот — концентратах отходных сульфитных щелоков при производстве целлюлозы³⁴. Эти щелока были предложены для использования в кожевенном производстве еще в конце прошлого столетия и применялись они в промышленности, после предварительной очистки, под названием сульфит-целлюлозных экстрактов. Однако очень слабо выраженная формирующая способность позволяла применять их только как вспомогательный продукт, преимущественно как наполнитель для увеличения плотности кожи и повышения весового выхода. Многочисленные попытки улучшения дубящей способности сульфит-целлюлозных экстрактов давали лишь очень незначительный эффект³⁷.

Диспергирование фенольной смолы в сульфитных концентратах приводило, как и в случае ароматических сульфокислот, к ряду синтанов, последние члены которого по дубящей способности не уступали растильным танинам. Этим облагороженным сульфит-целлюлозным экстрактам было дано обозначение ЛФ — лигнофенольные.

Очень существенными для дальнейших работ были результаты применения того же способа к конденсированным фенолсульфокислотам. При диспергировании в них новолачной фенольной смолы были получены чисто фенольные синтаны, у которых наблюдалось последовательное изменение дубящей способности от вспомогательного типа к резко выраженным полноценным заменителям³⁸. Это давало основание предполагать возможность получения такого же ряда фенольных синтанов не путем диспергирования, а непосредственным сульфированием фенольной смолы при пониженном количестве серной кислоты, с тем, чтобы сульфированию могла подвергнуться лишь часть фенольных ядер — все меньшая по мере снижения нормы серной кислоты на фенол. При этом часть смолы, не затронутая сульфированием, оказалась бы диспергированной в сульфопродукте. Это предположение подтвердилось. Растворимые продукты удалось получить даже при соотношении моногидрата и фенола в смоле 0,15 : 1,00 г·моль³⁹. Соответствующий ряд дубителей оказался наиболее широким по диапазону изменений кожевенно-технологических свойств. Он получил обозначение ФТ — фенольные тяжелые³⁵.

Уменьшение нормы сульфирующего агента на фенол, использованное для получения ряда синтанов ФТ, было применено также к другому способу получения синтетических дубителей — конденсации фенолов с формальдегидом и сульфитом натрия, приводящей к сульфометилированию фенола (называемому также ω -сульфированием).



Этот способ, известный еще с ранних лет появления промышленных синтанов^{40, 41}, не приобрел практического значения, так как приводил к получению дубителей того же легкого типа, что и конденсация фенол-сульфокислот с формальдегидом. При изменении количественных соот-

ТАБЛИЦА 1

Количество фенольной смолы (%) на сырой антрацен	Объемный выход кожи (%) на голевое вещество	Коэффициент дубости кожи
0	165	20
30	222	25
50	251	31
100	292	55

ношений в сторону снижения количества сульфита и увеличения количества альдегида, были получены продукты — типичные тяжелые синтаны (ФБ — фенольные с сульфогруппой в боковой цепи).

Таким образом, к предвоенному периоду были разработаны приемы синтеза, при помощи которых получен ряд отечественных марок синтетических дубителей, дававших возможность, в зависимости от вида кожевенной продукции, полностью или в значительной мере заменять растительные экстракты³⁵. С 1938 г. эти новые марки выпускаются опытными производственными партиями и испытываются на заводах для различных видов кожи с положительным результатом. Наиболее широкие возможности использования обнаружили чисто фенольные дубители ряда ФТ и облагороженные фенольной смолой лигносульфоновые концентраты (ряд ЛФ). Их комбинацией удалось получить без участия растительных экстрактов кожу жесткого и мягкого типа (подошву и юфтъ) с нормальными физико-механическими свойствами.

Б. Процессы, применяемые при синтезе советских синтанов тяжелого типа

1. Получение фенольной смолы

В исходном патенте Стясного было предложено два способа получения продуктов конденсации фенолсульфокислот с формальдегидом, отличающихся последовательностью проведения операций сульфирования и конденсации. Между ними в патенте не делается различия, и первый дубитель Нерадоль D получался путем сульфирования фенола и последующей конденсации с формальдегидом. Наличие особенностей продуктов, получаемых по этим вариантам было впоследствии отмечено Волесенским⁴², который указал, что второй вариант (предварительная конденсация фенола с альдегидом) дает более полную кожу, но сопряжен с трудностями при сульфировании и возможностью «обугливания» смолы.

При проведенном сравнительном изучении обоих вариантов, подтвердилось указанное Волесенским различие в свойствах кожи, но никаких трудностей в сульфировании не было обнаружено. Наоборот, предварительная конденсация имела решающее преимущество перед последующей и в отношении проведения синтеза. При стехиометрической норме серной кислоты устойчивая растворимость для смолы достигалась значительно быстрее и при менее высокой температуре. При пониженных количествах кислоты получить растворимый продукт конденсации, исходя из фенольной сульфомассы, вообще не удавалось. Поэтому при синтезе фенольных дубителей тяжелого типа очень существенное значение имеет предварительная конденсация фенола с альдегидом.

Реакция конденсации фенолов с формальдегидом хорошо изучена, механизм ее известен. Для получения синтетических дубителей необходима смола новолачного типа, т. е. конденсация должна проводиться в кислой среде. Смола щелочной конденсации, вследствие наличия в ней метилольных групп и связанной с этим термореактивностью, приводит к осложнениям при последующем сульфировании. В присутствии концентрированной серной кислоты и при высокой температуре такая смола легко образует соединения, которые не переходят в растворимое состояние, уменьшают выход танинов и снижают качество продукта.

Соотношение между альдегидом и фенолом отражается на количестве свободного фенола в смоле и на среднем молекулярном весе олигомера. Последующая реакция сульфирования не ставит особых ограничений.

ний для уровня конденсации. Вплоть до 0,8 г. моль альдегида на 1 моль фенола достигается устойчивая растворимость продукта даже при малых количествах серной кислоты. Что же касается зависимости между уровнем конденсации и дубящей способностью, то, вопреки ожиданиям, оказалось, что от стехиометрической нормы и выше заметного изменения дубящих свойств не наблюдается. Оптимальным соотношением можно считать 0,6 г. моль альдегида на 1,0 г. моль фенола. Продукт конденсации представляет собой смесь молекул с различным количеством ядер, связанных через метиленовые группы. По данным анализов, содержание свободного фенола, при указанном соотношении реагентов, равно 15%, а средний молекулярный вес полимера — около пятисот.

2. Сульфирование фенольной смолы

Сульфирование является стадией синтеза, которая определяет основные дубящие показатели продукта. Из той же фенольной смолы можно получить дубители с различным уровнем формирующей и наполняющей способности, начиная от самых легких до полноценных заменителей, только путем изменения нормы кислоты на смолу. По мере уменьшения этой нормы достижение устойчиво растворимого продукта затрудняется: требует предварительного снижения влаги в смоле, повышенной концентрации кислоты, повышения температуры, удлинения процесса.

Фенольная смола, после отделения от воды, содержит 15—20% влаги. Она легко сульфируется концентрированной серной кислотой при соотношении, близком к стехиометрическому (1,0 г. моль моногидрата на 1,0 г. моль фенола), как это требуется для получения легких синтанов. Для тяжелых синтанов количество кислоты должно быть уменьшено вдвое, и здесь необходимо довести содержание влаги в смоле до 3—4%. При дальнейшем снижении нормы кислоты растворение достигается только при применении олеума.

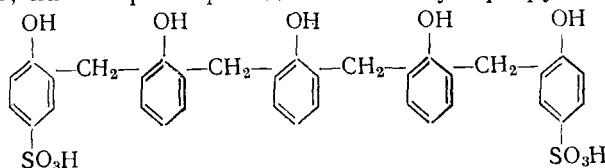
Полученные данные о зависимости между дубящим действием продукта и соотношением реагентов при сульфировании смолы представлены в табл. 2³⁵.

ТАБЛИЦА 2

Количество кислоты (г. моль) моногидрата на 1,0 г. моль фенола	Доброточастственность (отношение адсорбируемых к сухому веществу)	Оъемный выход кожи	Коэффициент дубости кожи
0,9	49,5	220	34
0,5	65,9	301	56
0,4	79,0	322	60
0,3	84,6	378	87

При сульфировании малыми количествами кислоты большая часть ее вступает в реакцию. Так, при 0,5 г. моль кислоты на фенол, в сульфомассе остается не более 10% свободной кислоты от взятого количества⁴³. Согласно расчету, эквивалентный вес сульфокислоты в данном случае ~300.

При указанном выше молекулярном весе полимера нормальной фенольной смолы ($M=500$), молекула дубителя состоит в среднем из 5 фенольных ядер, на которые приходится 2—3 сульфогруппы:



3. Вторичная конденсация

Особенностью всего ряда дубителей, получаемых сульфированием фенольной смолы, является замедленное проникновение в кожу по сравнению с дубителями первого варианта, т. е. продуктами, получаемыми при конденсации фенолсульфокислот. Однако у первых членов ряда с высокой нормой серной кислоты на смолу это замедление незначительно. По мере уменьшения количества кислоты увеличивается склонность растворов дубителя к коагуляции, параллельно с которой все более затрудняется проникновение его в кожу, что приводит к очень серьезным трудностям при практическом использовании.

Этот недостаток удалось преодолеть введением дополнительной конденсации сульфомассы с небольшими количествами формальдегида⁴⁴, которую проводят после предварительного разбавления сульфомассы водой, при низкой температуре (не выше 50°). Повышение температуры ведет к появлению нерастворимых, или даже к полной нерастворимости продукта. В результате вторичной конденсации повышается устойчивость растворов, увеличивается содержание дубящих, значительно ускоряется проникновение в кожу и улучшается ее цвет вследствие того, что темно окрашенные, осмоленные частицы не задерживаются теперь на поверхности, а проникают в толщу кожи. Таким образом, вторичная конденсация является очень существенным приемом для всех вариантов данного ряда дубителей, а для более тяжелых (практически наиболее ценных) ее можно считать необходимой.

Протекание процесса в значительной степени зависит от реакции среды. Уменьшение кислотности (частичная или полная нейтрализация сульфомассы) снижает скорость реакции, и конденсацию можно без осложнений проводить при температуре до 75°⁴⁵. Существенное влияние на свойства дубителя оказывает количество альдегида, введенное при вторичной конденсации. Было установлено, что по мере увеличения количества формальдегида, дубящие свойства проходят через некоторый оптимум, претерпевая далее значительное ухудшение. Для нормальной смолы (см. выше) такой оптимум лежит при соотношении формальдегида и фенола ~0,1 : 1,0 г. моль.

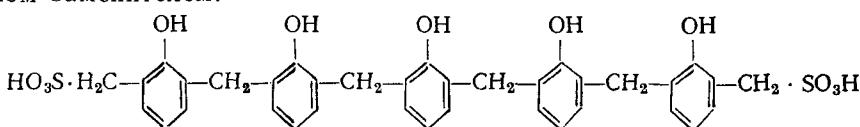
Наличие максимума на кривой изменения дубящих свойств фенольных синтанов по мере увеличения количества формальдегида относится только к конденсации после сульфирования. Для предварительной конденсации такой максимум не наблюдается. Следовательно причиной этой закономерности нельзя считать укрупнение молекулы. По-видимому, ее следует отнести за счет введения в фенольные ядра метилольных групп, которое происходит при мягких условиях вторичной конденсации. В небольшом количестве метилольные группы могут оказывать благоприятное влияние, повышая гидрофильность продукта и содействуя проникновению укрупненных частиц дубителя в фибрillлярную структуру кожи. Однако усиление этой особенности приводит к уменьшению связывания и отражается на протекании осмотических процессов, связанных с формированием структуры кожи.

4. Сульфометилирование фенола

При взаимодействии фенола с формальдегидом и сульфитом натрия протекают одновременно две реакции: обычная конденсация с альдегидом и сульфометилирование — введение в фенольное ядро группы $-\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Степень конденсации и глубина сульфометилирования (средний эквивалентный вес сульфокислоты) зависят от соотношения

реагентов, а также от условий проведения процесса. При его изучении было установлено, что лучшие результаты в отношении качества продукта и воспроизводимости дает ступенчатое проведение процесса. Первая ступень — предварительная конденсация фенола с формальдегидом — проводится в тех же условиях, что и для дубителей типа сульфокислот; в кислой среде при норме альдегида 0,5—0,6 г. моль на фенол. Вторая ступень — сульфометилирование, согласно уравнению реакции, требует эквимолекулярных количеств формальдегида и сульфита; таким образом, норма сульфита на фенольную смолу предопределяет и норму формальдегида. Однако соотношение сульфит: фенол можно изменять в широких пределах. В зависимости от этого изменяются дубящие свойства синтанов данного типа, подобно тому как дубящие свойства для типа конденсированных фенолсульфокислот изменяются от соотношения кислота/фенол, принятого при сульфировании смолы.

Уменьшая норму сульфита на исходный фенол смолы, можно получить ряд дубителей (ФБ), с повышающимся уровнем дубящей способности подобно ряду ФТ, получаемому сульфированием фенольной смолы. Молекула дубителя ФБ из нормальной смолы при соотношении сульфит: фенол 0,5:1,0 г. моль содержит в среднем 2 сульфометильных группы на 5 фенольных ядер. Этот продукт является полноценным синтаном заменителем:



При сульфометилировании часть альдегида расходуется на дополнительную конденсацию с фенольной смолой, поэтому сульфит входит в конденсацию не полностью. При малых количествах сульфита это может привести к недостаточной растворимости продукта, для предотвращения чего целесообразно увеличивать норму формальдегида, т. е. вводить его в эквимолекулярном, а в несколько повышенном количестве по сравнению с сульфитом. Применяя повышенную норму альдегида, можно получить растворимый продукт даже при 0,25 г. моль сульфита натрия на исходный фенол. При этом, как и при дополнительной концентрации после сульфирования смолы, изменение дубящих свойств проходит через оптимум по мере увеличения количества формальдегида.

По сравнению с аналогичными дубителями ряда ФТ, синтаны ФБ, получаемые сульфометилированием фенольной смолы, отличаются повышенной наполняющей способностью и меньшей чувствительностью к изменениям активной кислотности растворов³⁵.

5. Диспергирование фенольной смолы в сульфокислотах

Перевод фенольной смолы в коллоидно-растворимое состояние достигается путем продолжительного размешивания ее с раствором сульфокислоты при 80—100°. Благоприятствующим условием является высокая концентрация раствора. Разбавление значительно удлиняет процесс и снижает количество смолы, поддающееся диспергированию.

До придачи фенольной смолы сульфокислоты должны быть доведены до нормального для них уровня дубящей способности конденсацией с альдегидом. Диспергирование смолы в неконденсированных нафталин- или фенолсульфокислотах дает дубитель низкого качества, и оно не может быть существенно улучшено путем последующей конденсации продукта диспергирования с формальдегидом.

Активная диспергирующая способность проявляется сульфокислотами только в свободном состоянии. Соли сульфокислот, даже в концентрированных растворах этой способностью не обладают, однако нормально облагороженные фенольной смолой сульфокислоты, в концентрированном состоянии или в растворах, могут быть усреднены или подвергнуты другим химическим воздействиям без разрушения коллоидной системы.

Как уже было сказано, количество смолы, которое может быть введено в сульфокислоту, зависит от концентрации раствора. Поэтому предварительная конденсация сульфокислот, связанная с введением значительного объема формалина, является в этом отношении неблагоприятным фактором. Варианты, где предварительная конденсация не требуется, или ограничивается малым количеством альдегида, допускают более высокий уровень облагораживания (например, сульфокислоты из сырого антрацена). Диспергирующая способность связана также с природой кислоты. Сульфокислоты трехъядерных углеводородов, в этом отношении, выше двухъядерных. Но особенно активными диспергаторами фенольной смолы являются лигносульфоновые кислоты (сульфитные щелока), которые, даже в нейтрализованном состоянии при концентрации не выше 50%, могут перевести в коллоидно-растворимое состояние до 30% смолы на сухое вещество.

Дубящие свойства продуктов диспергирования фенольной смолы в любых сульфокислотах улучшаются при дополнительной конденсации с небольшими количествами формальдегида.

6. Установка на нормальную кислотность

Заключительной стадией является установка дубителя на кислотность, требуемую для практического применения. Для продуктов сульфирования смолы или диспергирования смолы в ароматических сульфокислотах нужна нейтрализация, которая производится содой или аммиаком до слабо кислого состояния. При сульфометилировании образуется значительное количество щелочи, и продукт нуждается в подкислении серной кислотой. Диспергирование фенольной смолы в концентратах сульфитных щелоков протекает в слабо кислой среде, и корректировка для этих дубителей не требуется.

В послевоенный период дефицитность фенола побудила перейти к использованию более доступных видов исходного сырья — техническим смесям фенолов, экстрагируемых из подсмольных вод, которые образуются при термической переработке горючих сланцев и при низкотемпературном коксовании углей. Работы в этом направлении проводились в Центральном научно-исследовательском институте кожевенной промышленности Коноваленко, Хадыком, Курайтисом, Голубевой, Филипповой.

При помощи ранее разработанных приемов (конденсации с формальдегидом и последующего сульфометилирования или диспергирования в сульфокислотах) на основе экстрактивных фенолов оказалось возможным получить ряд марок синтетических заменителей, которые нашли себе довольно широкое практическое применение под обозначениями: № 5, № 12, СЛ, СПС^{46, 47, 48}.

Наибольший интерес из этих дубителей представляет СПС, получаемый по способу, предложенному Коноваленко⁴⁹. Экстрактивные сланцевые фенолы (преимущественно гомологи резорцина) конденсируют по этому способу с лигносульфоновыми кислотами и формальдегидом, а продукт конденсации диспергируют в барде после сбраживания на спирт

сульфит-целлюлозных щелоков. По уровню дубящей способности СПС не может быть отнесен к полноценным заменителям, но он сообщает коже светлую натуральную окраску и хорошо сочетается с другими видами дубителей.

Синтаны, получаемые сульфометилированием полифенольной смолы, обладают существенными недостатками; темной окраской и неприятным запахом, который они сообщают коже, а также недостаточной стандартностью продукта, обусловленной непостоянством состава исходного сырья. Это дает основание полагать, что такие марки не сохранятся в ассортименте и уже в ближайшее время будут заменены синтанами на кристаллическом феноле. Производство марок на чистом феноле по способам, которые описаны выше, быстро возрастает в последние годы. К числу этих марок относятся № 2⁵⁰ — аналог ФТ-50, отличающийся от него использованием для нейтрализации амиака, № 3 — тождественный с ЛФ, ФБ-2⁵¹ — вариант ФБ, в котором фенол заменен фенольной фракцией каменноугольной смолы.

В. Способы получения синтанов-заменителей за рубежом

По окончании войны были опубликованы данные немецких материалов⁵² и литературные обзоры¹⁷, относящиеся к производству германских марок синтетических дубителей, и появилась возможность сопоставить развитие идей и практических приемов для получения синтанов-заменителей в СССР и в Германии.

Выяснилось, что особенности, которые указывались в иностранной предвоенной литературе (см. выше) касались второстепенных признаков. Германские танниганы экстра не принадлежали к каким-либо новым химическим типам, а представляли собой те же сульфокислоты, облагороженные фенолами или их производными. Таким образом, общее направление германских и советских работ по созданию синтанов-заменителей было одинаковым, однако существенно различными были исходные позиции и методы, которыми осуществлялось облагораживание. Та же задача — укрупнение частицы и увеличение фенольной нагрузки на сульфогруппу понималась германскими химиками и нами различно. Советские исследователи исходили из обнаруженной возможности диспергирования фенольной смолы и видели решение задачи в получении укрупненной коллоидной частицы за счет межмолекулярного взаимодействия между фенольным олигомером и конденсированными сульфокислотами. Германские химики считали необходимым укрупнение молекулы дубителя, т. е. химическое связывание фенольной и сульфокислотной составляющей путем совместной конденсации их с альдегидами («смешанная» конденсация)⁵³.

Несмотря на принципиальное различие, эти приемы приводят к продуктам, аналогичным в химическом отношении и близким по кожевенно-технологическим свойствам. Вследствие этого между германскими танниганами экстра и относящимися к одинаковым типам советскими марками тяжелых синтанов имеется значительное сходство.

Следует отметить, что смешанная конденсация является более сложным приемом, чем диспергирование. Она распадается на несколько отдельных реакций конденсации исходных соединений в различных сочетаниях и приводит к образованию смеси веществ, различающихся по химическому составу и строению, тогда как при диспергировании конечный результат однозначно определяется количественными соотношениями компонентов. Благодаря этому, коллоидное облагораживание создает

более благоприятные предпосылки для изучения теоретических вопросов, относящихся к взаимосвязи между строением и дубящими свойствами синтетических дубителей. Можно думать, что это было причиной, по которой исследования, проведенные при создании советских синтанов-заменителей привели к более широким обобщениям, чем иностранные работы. К числу таких обобщений относятся: а) отсутствие непосредственной связи между химическим типом дубителя и его кожевенно-технологическими свойствами; б) понятие о химическом типе дубителя, как своего рода «гомологическом ряде», с последовательным изменением дубящей способности; в) различие в соотношении между показателями формирующей и наполняющей способности для различных химических типов («гомологических рядов» дубителей); г) возможность рациональной кожевенно-технологической классификации синтанов на основе соотношения показателей формирующей и наполняющей способности⁵⁴.

Рассмотрение довоенных германских способов получения синтанов-заменителей и сопоставление их с послевоенными способами, описанными в иностранных патентах, показывает, что основа, заложенная в этой области в 30-е годы, полностью сохранилась. В послевоенное время появляются некоторые новые специализированные марки синтетических дубителей, но в методы синтеза заменителей не вносится чего-либо принципиально нового. Современный ассортимент синтанов-заменителей за рубежом состоит из марок, относящихся к тем же самым химическим типам, которые были разработаны в Германии и в СССР в предвоенный период.

1. Облагороженные сульфокислоты ароматических углеводородов

Дубители этого типа получаются связыванием ароматических сульфокислот с фенольными ядрами через метиленовую группу. Такая связь может осуществляться совместной конденсацией сульфокислот и фенолов с формальдегидом, конденсацией сульфокислот с фенолоспиртами или резольными смолами⁵⁵. Описаны также способы связывания через серу (конденсацией с однохлористой серой) или через группу $-\text{SO}_2-$ (нагреванием до высокой температуры нафталинсульфокислот с фенолсульфокислотами), причем образуются сульфокислоты смешанных нафталин-фенольных сульфонов⁵⁶. В качестве кислотной составляющей используются нафталин- или бензил-нафталинсульфокислоты, в качестве фенольной составляющей — обычный фенол, трикрезол, полифенолы, диоксидифенилсульфон.

Совместная конденсация углеводородов с фенолами затрудняется резким различием их реакционной способности по отношению к формальдегиду. Вследствие этого продукты конденсации очень разнородны по составу и содержат значительное количество нерастворимых соединений, диспергированных в сульфокислотах.

Дубители этого типа по формирующей и наполняющей способности не превышают среднего уровня, и их нельзя считать заменителями в полном смысле слова. Скорее следует отнести их к промежуточной группе синтанов, предназначающихся для выработки легких видов кожи или для комбинирования с растительными экстрактами в сравнительно небольшой доле.

Лучшим среди вариантов этого типа является продукт смешанной конденсации нафталинсульфокислот с диоксидифенилсульфоном. При высоком соотношении сульфон: нафталин он достигает по дубящему действию уровня полноценных заменителей²⁷.

2. Облагороженные фенолсульфокислоты

Этот тип дубителей представлен наиболее широко, и для него предложен ряд способов получения: смешанной конденсацией фенолсульфокислот с фенолами и альдегидами; конденсацией фенолсульфокислот с фенолоспиртами и др.

В качестве исходных соединений, содержащих фенольные гидроксили, используются: фенол, трикрезол, нафтолы, окси- и диоксидифенил, полифенолы, диоксидифенил- или диоксидикрезилсульфоны. Кроме обычного смешения компонентов, смесь их иногда получают из того же исходного сырья путем незавершенного промежуточного процесса. Например, смесь фенолсульфокислоты и диоксидифенилсульфона получают из фенола нагреванием его до высокой температуры с недостаточным для сульфирования количеством серной кислоты⁵⁷. Предварительная или смешанная конденсация фенолсульфокислот с формальдегидом и фенолами часто проводится при участии мочевины, которая улучшает окраску кожи⁵⁸.

Практически наиболее ценным вариантом является сульфирование новолачной фенольной смолы до полной растворимости и последующая конденсация с формальдегидом⁵⁹. Получаемый таким способом дубитель «экстра В» по дубящим свойствам очень сходен с нашим ФТ-50⁶⁰.

Для дубителей этого типа характерно превалирование формирующей способности над наполняющей. Поэтому их основным назначением является дубление юфти, а также менее стойких видов кожи для низа обуви и технических назначений.

3. Продукты сульфометилирования (ω -сульфирования) фенолов

Сульфометилирование является одним из употребительных приемов при получении синтетических заменителей, и применяется в различных вариантах. Как исходные соединения используются: фенол и его гомологи, полифенолы, диоксидифенил, диоксидифенилсульфон или продукты их предварительной конденсации с формальдегидом в кислой и щелочной среде. Однако в иностранной практике этот прием используется, по-видимому, преимущественно для получения дубителей смешанных типов. Сам по себе тип ω -сульфокислот имеет второстепенное практическое значение. Это можно объяснить меньшей растворяющей способностью таких сульфокислот по отношению к растительным экстрактам по сравнению с обычными фенол-сульфокислотами.

Самостоятельное применение находят главным образом продукты сульфометилирования диоксидифенилсульфонов⁶¹.

4. Облагороженные фенолами лигносульфоновые кислоты

Особенностью синтетических заменителей, получаемых путем облагораживания лигносульфоновых кислот, является хорошая наполняющая способность и придание коже повышенной стойкости, что обусловливает их особую ценность для выработки подошвенной кожи. По месту, занимаемому в иностранном ассортименте, дубители этого типа не уступают облагороженным фенолсульфокислотам.

Исходным сырьем для их получения являются отходные щелока от производства сульфитной целлюлозы, или барда, остающаяся после сбраживания их на спирт. Щелока или барда обычно очищаются от кальциевых солей; иногда подвергаются другим видам предварительной обработки, например нагреванию со щелочами под давлением для снижения количества связанной сернистой кислоты.

Общим приемом облагораживания является смешанная конденсация сульфитных концентратов с фенолами, или их производными в кислой или щелочной среде⁶². Основной маркой этого вида, сохраняющейся в германском ассортименте на протяжении 30 лет, является продукт конденсации с диоксидифенилсульфоном («Экстра А»), который по дубящим свойствам сходен с нашим ЛФ⁶⁰.

В патентах приводятся различные варианты использования смешанной конденсации для облагораживания лигносульфоновых кислот. Практическое значение из них имеет двухступенчатое проведение процесса: а) предварительная конденсация фенола или сульфона с формальдегидом и последующая смешанная конденсация продукта с сульфитным щелоком, б) смешанная конденсация щелока с фенолом или сульфоном, выделение продукта из раствора и диспергирование его в новой порции щелока. Облагороженные фенолами лигносульфоновые кислоты легко высылаются из раствора электролитами. Это позволяет получать дубители данного типа в виде твердых продуктов с высоким содержанием дубящих⁶³.

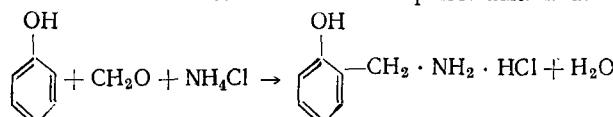
Наряду с дубителями, принадлежащими к отдельным, описанным выше, химическим типам, в иностранном ассортименте имеется большое количество марок смешанных типов, т. е. получаемых комбинированием двух и более приемов облагораживания, или представляющих собой просто смесь готовых дубителей разных типов. Например, фенол (крезол) конденсируется со смесью фенол- и нафталинсульфокислот⁶⁴; фенол или диоксидифенилсульфон конденсируется со смесью лигносульфоновых и ароматических сульфокислот⁶⁵; фенол- или нафтольсульфокислоты, после совместной конденсации с фенолом и альдегидом, смешиваются с лигносульфоновыми кислотами, предварительно облагороженными конденсацией с фенолом и формальдегидом⁶⁶; продукт сульфометилирования диоксидифенилсульфона подвергается смешанной конденсации с крезол-сульфокислотой, диоксидифенилпропаном и формальдегидом и др.⁶⁷

В многочисленных вариантах такого рода, встречающихся в патентах военного и послевоенного периода, обращает на себя внимание одна особенность. В них совершенно не отражена установка на дальнейшую специализацию дубителей по кожевенно-технологическим признакам, в частности, установка на усиление особенностей синтетиков-заменителей. Наоборот, эти варианты направлены на получение дубителей промежуточного кожевенно-технологического типа, у которых формирующая и наполняющая способность регулируется на том уровне, который необходим для решения дополнительных задач, непосредственно не связанных с заменой растительных экстрактов.

IV. НОВЫЕ ВИДЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

1. Амфотерные дубители

Все способы получения синтетических дубителей, реализованные в производстве или только описанные в литературе до конца 40-х годов, приводили к получению продуктов, у которых дубящей частью является анион. В начале прошлого десятилетия в ФРГ появляются дубители нового химического типа с дубящим катионом. Способ их получения, разработанный Мауте и Фарбером⁶⁸, заключался в совместной конденсации аммониевых солей или солей аминов с фенолами и альдегидами:

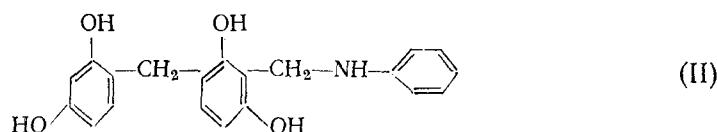
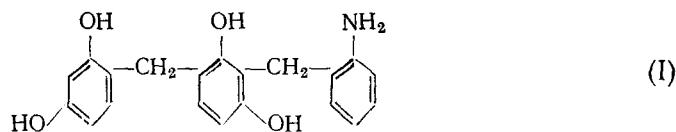


Соединения этого типа хорошо растворимы в кислой среде как замещенные аммониевые соли, и в щелочной среде как феноляты. Таннофорные группы — фенольные гидроксилы — в первом случае находятся в катионе, а во втором — в анионе. Это дало повод присвоить им название амфотерных синтетических дубителей^{69, 70}, которое, по существу, неправильно, так как дубящей способностью они обладают только в кислой среде. В отличие от обычных синтетических дубителей, дубящая способность амфотерных синтанов (связывание их с белком) увеличивается по мере снижения кислотности. У изоэлектрической точки они выпадают из раствора. Характерным свойством новых дубителей является образование нерастворимых солей с анионными соединениями: дубителями, красителями, жидающими сульфопродуктами. Благодаря этому они могут быть использованы и как дубители и как фиксаторы, закрепляющие в коже анионные продукты. Это второе назначение, требующее лишь относительно небольшого количества синтана, представляет гораздо больший практический интерес, чем первое. Однако одновременное дубящее действие дает существенный дополнительный эффект, который является их ценной отличительной особенностью от других видов фиксаторов.

Уровень дубящего действия амфотерных синтанов зависит от природы исходных соединений и от их количественных соотношений. В этом они сходны с анионными синтанами. У облагороженных фенолами сульфокислот дубящая способность возрастает по мере увеличения фенольной нагрузки на сульфогруппу, у амфотерных дубителей аналогичное влияние оказывает фенольная нагрузка на аминогруппу. По мере увеличения количества фенола на амин, дубитель все более приближается к тяжелому типу.

Продукты, получаемые по реакции Манніха на основе фенолов, обладают очень слабым дубящим действием, так как устойчивая растворимость достигается для них только при высоком соотношении амин : фенол. Продукты с дубящим действием на уровне заменителей можно получить только путем совместной конденсации полифенолов с формальдегидом и ароматическими аминами, например при конденсации резорцина с формальдегидом и анилином при соотношении амин : фенол не более 0,5 : 1,0 в грамм-молях.

Реакция в этом случае может протекать по двум направлениям с образованием:



Конденсация приводит преимущественно к продукту типа (I).

Были разработаны варианты получения амфотерных дубителей на основе технических смесей полифенолов из подсмольной воды низкотемпературного коксования углей. По первому варианту процесс проводят ступенчато — амин вводят в реакцию в два приема с промежуточным охлаждением⁷¹. Это облегчает достижение растворимости и позволяет использовать смеси полифенолов сmonoфенолами. По второму варианту

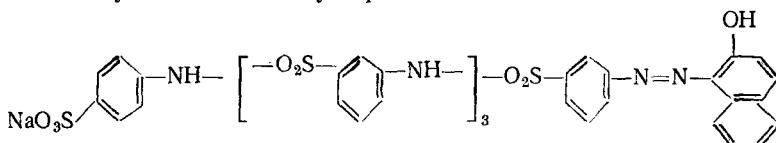
формальдегид заменяют диметилолмочевиной⁷². Это снижает тепловой эффект реакции и облегчает ее протекание.

Полученный нами амфотерный дубитель ЛАФ при испытании в производственном масштабе обнаружил высокую дубящую способность.

2. Красители с дубящей способностью

Кислотные и прямые красители по своему строению имеют некоторое сходство с синтетическими дубителями. Этим объясняется наличие у кислотных и прямых красителей дубящей способности, которая проявляется в различной степени в зависимости от величины молекулярного веса и особенностей строения⁷³. При обычном крашении кожи, несмотря на малый расход красителя, дубящее действие некоторых из них заметно оказывается на физических свойствах лицевого слоя. Сравнительно с синтетиками дубящая способность красителей конечно невелика, и по уровню не превышает низших степеней вспомогательного типа. Ее можно было бы, однако значительно усилить, увеличив органическую нагрузку на сульфогруппу и введя в молекулу таннофорные группы, при условии, что при этом не будет нарушена хромофорная система.

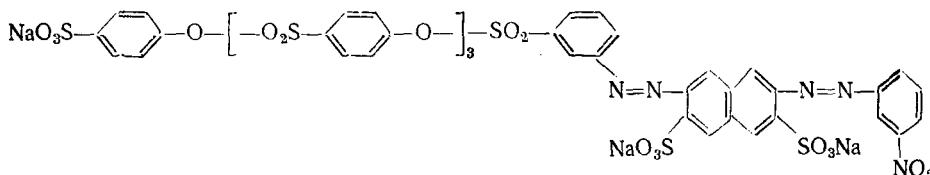
Красители такого рода были впервые получены Беркманом и Гординским⁷⁴. Это — азокрасители, у которых в молекуле диазосоставляющих вводили многоядерную полисульфонамидную цепочку, обычную для синтетических дубителей полисульфонамидного типа^{75, 76}:



Синтез полисульфонамидных азокрасителей и их свойства изучены также в дальнейших работах^{77, 78}. Были получены аналогичные соединения с сульфонамидными группами в азосоставляющей, симметричные и несимметричные *цис*- и полиазокрасители с хромофорами, разобщенными многоядерной полисульфонамидной цепью.

Общими для всех этих красителей были высокая дубящая способность, равномерность окраски и устойчивость к мокрому трению. Интересным представляется увеличение равняющей способности, которая обычно ухудшается при увеличении молекулы красителя. В данном случае на окраску благоприятно влияет, по-видимому, одновременная дифференциация волокнистой структуры наружного слоя кожи, содействующая равномерному распределению красителя.

Аналогичные по свойствам азокрасители были получены⁷⁹ при введении в молекулу полисульфонэфирной цепи или смешанной цепи с сульфонэфирными и сульфонамидными группами^{80, 81}:

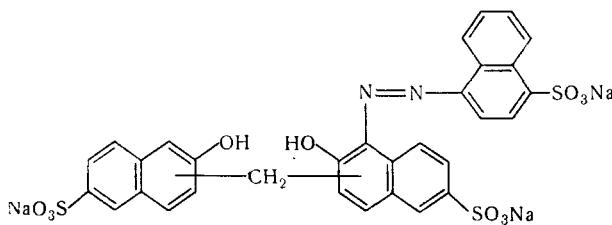


Полисульфонамидные и полисульфонэфирные красители представляют собой индивидуальные соединения, и могут быть получены в кристаллическом виде. Изменяя длину цепи, для каждого красителя можно получить ряд соединений с той же хромофорной системой, но с различным молекулярным весом и различным количеством таннофорных групп в

молекуле. Это дает возможность изучения некоторых вопросов, относящихся к зависимости между строением молекулы и физико-химической, или технологической характеристикой красителей. Результаты исследований такого рода приведены в наших работах^{75, 77, 78, 81}.

Красителям, которые уже имеют в молекуле таннофорные группы (фенольные гидроксили), но обладают лишь небольшой дубящей способностью, может быть придано активное дубящее действие путем укрупнения молекулы. Оно достигается конденсацией диазо- или азосоставляющей с альдегидами или кетонами, подобно аналогичной конденсации сульфокислот при получении синтетических дубителей.

По способу⁸² были получены различные красители такого типа, обладавшие высокой формирующей и наполняющей способностью:



Аналогичный прием был одновременно предложен в ГДР для получения дубителей с красящей способностью путем сочетания обычных диазосоставляющих с фенольными синтанами разных типов⁸³.

Красители с дубящей способностью могут представлять значительный интерес в производстве кожи для верха обуви и в особенности для специальных видов кожи: галантерейной, одежной, перчаточной.

* * *

Производство синтетических дубителей является в настоящее время оформленвшейся отраслью тонкого органического синтеза с широким ассортиментом продуктов, предназначенных для замены растительных дубильных экстрактов и для ряда назначений вспомогательного или специального характера. Развитие этой отрасли в отдельных странах определяется экономическими условиями, которые существенно различны.

На мировом рынке растительные дубильные материалы, поступающие преимущественно из бывших колоний или полуколоний, значительно дешевле искусственных дубителей. Поэтому в капиталистических странах (особенно Англии и США) использование синтанов-заменителей в крупном масштабе пока еще не оправдывается. Практический интерес представляет главным образом применение их для специальных назначений.

Положение в СССР совершенно иное. Хотя потенциальные сырьевые ресурсы для производства дубильных экстрактов у нас довольно велики, само это сырье отличается низким содержанием танинов и расположено, большей частью, в отдаленных, слабо освоенных районах. Его заготовка и транспорт связаны с большими организационными трудностями и большими расходами. Поэтому в СССР растительные дубители по себестоимости почти вдвое выше синтетических. При таком положении важнейшей для нас задачей является использование синтанов для замены растительных экстрактов в возможно большем объеме. При годовой потребности кожевенной промышленности ~ 150 000 тонн сухих дубильных экстрактов, это создает предпосылки для развития производства синтанов, до уровня крупной и экономически очень эффективной отрасли химической промышленности.

Следует сказать, что возможности использования искусственных дубящих веществ не ограничиваются кожевенным производством.

По своему строению и физико-химическим особенностям они относятся к полимерным водорастворимым соединениям, и, в качестве особой группы веществ такого рода, могут найти себе различное применение. То направление синтеза, которое развивается в последнее время: получение продуктов, совмещающих дубящую способность с другими функциями — фиксирующей, красящей, эмульгирующей — открывает перед синтетическими дубящими веществами новые перспективы, представляющие теоретический и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Михайлов, Химия дубящих веществ и процессов дубления, Гизлэгпром, М., 1953.
2. Н. Schiff, Ber., 5, 437 (1872).
3. Н. Schiff, Ber., 5, 640 (1872).
4. Австр. пат. 58405 (1913); Leder, 13, 254 (1962).
5. E. Stiasny, Collegium, 1913; 142, 165, 458.
6. Герм. пат. 292531 (1916); С., 87, II, 207 (1916).
7. Франц. пат. 523266 (1921); С., 92, IV, 1028 (1921).
8. G. Otto, Leder, 13, 253 (1962).
9. Я. Беркман, А. Киргялoff, Collegium, 1928, 387.
10. Я. Беркман, И. Гурджи, Кокс и химия, 1934, 69.
11. А. Киприанов, Я. Беркман, Пат. СССР 11157 (1927).
12. Я. Беркман, Д. Толкачев, Авт. свид. СССР 23541 (1929).
13. Я. Беркман, А. Киприанов, Пат. СССР 12219 (1927).
14. Синт. дубители (сб. эксперим. работ) под ред. Я. Беркмана, Укргизмвестпром Киев, 1935.
15. Я. Беркман, В. Бабун, Кожев. пр-сть, 1933, 120.
16. М. Вегтман, W. Grassman, Handbuch d. Gerbereichemie, Br. II, 512; Wien, 1939.
17. В. Кубелка, И. Бинко, Синтетич. дубители, Гизлэгпром, 1959 (гл. из кн. Растил. дубители и их заменители, Прага, 1951).
18. Англ. пат. 353046 (1931); С., 102, II, 3710 (1931).
19. Я. Беркман, И. Гурджи, Пром. орг. химии, 5, 251 (1938).
20. Ам. пат. 1801461 (1931); С., 102, II, 1805 (1931).
21. Англ. пат. 305013 (1928); С., 100, II, 1122 (1929).
22. Франц. пат. 720712; С., 103, II, 815 (1932).
23. Франц. пат. 842610 (1939); С., 110, II, 3368 (1932).
24. Франц. пат. 723883 (1932); С., 103, II, 1263 (1932).
25. Франц. пат. 776027 (1935); С., 106, II, 1484 (1935).
26. G. Reich, Leder, 10, 261 (1959).
27. Я. Беркман, И. Гурджи, ЖПХ, 12, 451 (1939).
28. Я. Беркман, Ю. Шевченко, Научно-иссл. тр. Укр. иссл. ин-та кожев. пр-сти, Гизлэгпром, М., сб. 1954, 6, 52.
29. Л. Шутер, Кандид. диссерт. Львовский полит. ин-т, Львов, 1958.
30. Л. Шутер, ДАН УССР, 4, 402 (1958).
31. Я. Беркман, Л. Шутер, Авт. свид. СССР 98198 (1954).
32. G. Otto, Collegium, 1937, 49.
33. П. Коноваленко, Г. Арбузов, А. Пищулина, Кожев.-обув. пр-сть, 1937, № 9, 33.
34. Я. Беркман, Там же, 1938, № 7, 26.
35. Я. Беркман, Легкая пр-сть, 1945, № 6, 23.
36. Я. Беркман, Д. Толкачев, Авт. свид. СССР 57349 (1938).
37. Дубильные материалы СССР, Гизлэгпром, 1936, вып. 4, 201.
38. Я. Беркман, Д. Толкачев, Авт. свид. СССР 54203 (1938).
39. Я. Беркман, Д. Толкачев, Авт. свид. СССР 66866 (1945).
40. Н. Ватвегег, Chem. Ztg., 43, 318 (1919).
41. Англ. пат. 154153 (1920); С., 92, II, 680 (1921).
42. E. Wolesensky, Techn. Papers Bureau Stand., USA, 1925, № 302.
43. Я. Беркман, Б. Гординский, Научно-иссл. тр. Укр. иссл. ин-та кожев. пр-сти, Гизлэгпром, Сб. 1954, 6, 45.
44. Я. Беркман, Д. Толкачев, Авт. свид. СССР 59368 (1938).
45. Я. Беркман, Авт. свид. СССР 66863 (1945).

46. Н. Филиппова, Изв. вузов, технол. легкой пр-сти, **1959**, № 6, 58.
47. С. Голубева, С. Куратис, И. Вайсберг, Сб. трудов ЦНИИКП, Гизлег-пром, 1959, № 29, 56.
48. П. Коноваленко, Легкая пр-сть, **1952**, № 2, 33.
49. П. Коноваленко, Авт. свид. СССР 91557 (1950).
50. С. Куратис, С. Голубева, Кожев.-обув. пр-сть, **1962**, № 9, 24.
51. Н. Казарина, А. Пономарев, В. Шкляр, Там же, **1962**, № 5, 21.
52. M. Valfe, T. Redfearn, C. Tigran, S. Wise, Manuf. and Pract. Appl. of germ. Synt. Tanning. Mater. N. Y. Hobart Pub. Co., 1947; C. A., **42**, 5250 (1948).
53. G. Reich, Leder, **9**, 8 (1958).
54. Я. Беркман, ВНИТО Кож. пром. Труды конф. по кож. техн. (теория процессов), 1947, стр. 81.
55. Герм. пат. 744824 (1943); С. А., **39**, 2900 (1945).
56. Герм. пат. 689217 (1940); Collegium, **1940**, 513.
57. Герм. пат. 676116 (1939); С. А., **33**, 6643 (1939).
58. Герм. пат. 701563 (1940); С. А., **34**, 8350 (1940).
59. Герм. пат. 693923 (1939); Collegium, **1940**, 520.
60. J. Vegkamp, J. Am. Leather chem. Ass., **42**, 409 (1947).
61. Герм. пат. 696581 (1940); С. А., **35**, 6144 (1941).
62. Герм. пат. 675775 (1939); С. А., **33**, 7145 (1939).
63. Герм. пат. 726076 (1942); С. А., **37**, 6490 (1943).
64. Герм. пат. 696869 (1940); С. А., **34**, 6144 (1940).
65. Швед. пат. 88823 (1937); С., **108**, II, 713 (1937).
66. Англ. пат. 491817 (1938); С., **109**, II, 4349 (1938).
67. Герм. пат. 685034 (1939); С. А., **34**, 3944 (1940).
68. Англ. пат. 752875 (1956); С. А., **51**, 2316 (1957).
69. G. Mauthé, Leder, **4**, 49 (1953).
70. K. Rosembach, Там же, **6**, 58, 80 (1955).
71. Я. Беркман, Н. Яремчук, Л. Шутер, Авт. свид. СССР 149786 (1962); Бюлл. изобр. 1962, № 17.
72. Я. Беркман, Н. Яремчук, Л. Шутер, Авт. свид. СССР 141622 (1961); Бюлл. изобр., 1961, № 19.
73. G. Otto, Leder, **9**, 202 (1958).
74. Я. Беркман, Б. Гординский, Авт. свид. СССР 102591 (1956).
75. Б. Гординский, Кандид. диссерт., Львовский полит. ин-т, 1954.
76. Я. Беркман, Б. Гординский, ДАН, **106**, 693 (1956).
77. М. Ромашкин, Канд. диссерт., Львовский полит. ин-т, 1956.
78. М. Шевченко, Канд. диссерт. Львовский полит. ин-т, 1958.
79. Я. Беркман, Л. Лукавская, Авт. свид. СССР 154339 (1963); Бюл. изобр. 1963, № 9.
80. Я. Беркман, Л. Лукавская, Изв. вузов, химия, **6**, 1963, 471.
81. Л. Лукавская, Кандид. диссерт., Львовский полит. ин-т, 1956.
82. Я. Беркман, Н. Яремчук, Авт. свид. СССР 149842 (1961); Бюл. изобр., 1962, № 16.
83. Пат. ГДР 21148 (1961); С., **133**, 6274 (1962).

Львовский политехнический
институт, Львов

Исправление

В вып. 3 за 1968 г. на стр. 419 допущена опечатка. В разд. 2 второй абзац следует читать:

δ-Еноллактоны с двойной связью в цикле (3,4-дигидропироны-2) восстанавливаются до ε-кетоспиртов (VII), которые далее легко дегидратируются в дигидропираны¹¹²: