

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68010

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁵,23/18

Zgłoszono: 04.VI.1968 (P 127 344)

Pierwszeństwo: 12.VI.1967 Czechosłowacja

MKP C08g 23/18

Opublikowano: 30.III.1974

CZYTAŁNIA

Twórca wynalazku: Eduard Spousta

Właściciel patentu: Chemopetrol, Praga (Czechosłowacja)

Sposób utleniania fenoli do chinonów lub polifenylenoeterów

1

Wynalazek dotyczy sposobu utleniania jednowodorotlenowych fenoli tlenem w obecności katalizatorów, przy czym powstają chinony lub polifenylenoetery.

Wyniki prac nad działaniem pierwszorzędowych, drugorzędowych i trzeciorzędowych amin przy utlenianiu jednopierścieniowych i dwupierścieniowych fenoli tlenem w obecności dwuwartościowej miedzi opublikowali Brackmann i współpracownicy. W obecności pierwszorzędowych i drugorzędowych amin jednopierścieniowych i dwupierścieniowych fenole dają się utleniać na związki chemiczne, w których używana amina związana jest chemicznie. W obecności aminy trzeciorzędowej mogą być utlenione tylko fenole dwupierścieniowe. Brackmann i współpracownicy sformułowali tezę, że powstają regularnie proste związki, które są złożone z dwóch lub trzech cząsteczek podstawowych, i że w obecności aminy trzeciorzędowej i związków miedzi dwuwartościowej nie dochodzi w ogóle do utlenienia jednopierścieniowych fenoli.

Jest rzeczą znaną, że utlenianie podstawionych fenoli tlenem powietrza pod katalitycznym wpływem związków jednowartościowej miedzi i trzeciorzędowej aminy prowadzi do utworzenia wysokocząsteczkowego politlenku fenylu. W wyniku reakcji ubocznej, w szczególności przy niskim stosunku zasady azotowej do związku miedzi jednowartościowej powstają związki chinonowe. Ponadto znane jest utlenianie fenoli pod wpływem katalitycznym innych związków jak np. kompleksu CuCl z aminami drugorzędowymi i kompleksów związków manganu z aminami. Również były utleniane tlenem ele-

2

mentarnym w obecności związków kobaltu fenole podstawione zasadą azotową.

Obecnie stwierdzono, że utlenianie fenoli tlenem powietrza do nisko- lub wysokocząsteczkowych związków może być przeprowadzone w obecności miedzi elementarnej lub jej stopów oraz jednej lub więcej zasad azotowych i ewentualnie modyfikatora. Zasadami tymi są: amoniak, aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe lub ich sole.

Sposób według wynalazku pozwala na prostą regulację procesu, rozwiązuje szereg trudnych problemów chemiczno-technicznych i konstrukcyjnych związanych z dozowaniem katalizatora. Istnieje możliwość automatycznej kontroli szybkości reakcji tylko przez proste regulowanie łącznej powierzchni miedzi (albo materiału zawierającego miedź) w czasie reakcji, np. przez zanurzenie blachy miedzianej w reaktorze. Otrzymane polifenylenoetery są przeważnie mało zabarwione i posiadają wyższy ciężar cząsteczkowy niż polimery otrzymane w tych samych warunkach, lecz przy zastosowaniu innych układów katalitycznych.

Szczególne znaczenie ma jednak fakt, że przy zastosowaniu miedzi elementarnej jako katalizatora wszystkie cząsteczki polimeru są zakończone grupami — OH, a więc w procesie tym nie przebiega żadna reakcja zakończenia łańcucha. Fakt ten rozszerza możliwości stosowania polimeru. Tak więc np. można zastosować te polimery jako fragmenty zakończenia łańcucha w polimeryzacji anionowej jak i kationowej, w celu przygotowa-

nia polimerów blokowych do syntezy poliuretanów, epoksydów i innych.

Opisany sposób można zastosować do utleniania jednowodorotlenowych, jednopierścieniowych fenoli. Powstałe przy tym produkty nie zawierają ani azotu ani miedzi, tak, że w odróżnieniu od produktów, które otrzymali Brackmann i współpracownicy użyta zasada azotowa nie ulega wbudowaniu w powstające produkty. Tak więc miedź elementarna i zasada azotowa stanowią układ rzeczywiście katalityczny.

Właściwości produktów otrzymanych przy pomocy układu katalitycznego „miedź elementarna — zasada azotowa” w warunkach podanych dalej, zależą od użytego fenolu lub mieszaniny fenoli, od zasady zawierającej azot, użytego modyfikatora oraz warunków reakcji. Zależnie od wyboru przytoczonych czynników można otrzymać albo proste związki chinonowe albo polimery o małym lub dużym stopniu polimeryzacji, które posiadają strukturę polifenyleneoeterów z jednym powtarzającym się merem, zależnym od fenolu wyjściowego. Przez odpowiedni wybór, jak to będzie podane później w przykładach, można otrzymać w jednym cyklu polimeryzacji mieszaninę mało- lub wielkocząsteczkowych związków. Związki chinonowe, które powstają w omówionej reakcji, mogą być stosowane jako składniki podstawowe do przygotowywania barwników lub stabilizatorów. Wielkocząsteczkowe polifenyleneoetery są tworzywami termoplastycznymi o cennych właściwościach szczególnie pod względem wytrzymałości elektrycznej.

Małocząsteczkowe polifenyleneoetery mogą być stosowane do syntezy innych związków wielkocząsteczkowych np. poliuretanów. Polifenyleneoetery można również w inny sposób stosować, jak to ma miejsce w przypadku pospolitych tworzyw wielkocząsteczkowych np. w postaci lakierów, włókien itp.

Przybliżony obraz przebiegu reakcji utleniania fenolu według wynalazku podaje schemat 1. Ogólnie można powiedzieć, że w trakcie utleniania fenolu tlenem w obecności miedzi elementarnej i zasady azotowej ulega odszczepieniu w jednej cząsteczce fenolu atom H— grupy fenolowej (hydroksylowej), w drugiej zaś atom H—, Cl—, Br— lub J— będący w położeniu para (4) lub orto (2), przy jednoczesnej reakcji z tlenem, podczas której powstają cząsteczki wody, jak to podano w schemacie 1.

W schemacie 1 oznaczono cyframi podstawniki, zaś n oznacza stosunek stechiometryczny lub stopień polimeryzacji. Symbolem Cu oznaczono obecność miedzi elementarnej, zaś symbolem $N \equiv$ zasadę azotową wyżej wymienionego typu.

Sposób utleniania fenoli jest bardzo prosty i polega na wprowadzeniu tlenu lub gazu zawierającego tlen do mieszaniny polimeryzacyjnej, która zawiera następujące składniki: fenol lub więcej typów fenoli albo małowcząsteczkowe polimery fenoli (małowcząsteczkowe polifenyleneoetery) lub polifenyleneoeteru z jednym lub więcej typami fenoli, zasadę azotową lub mieszaninę zasad azotowych oraz miedź elementarną.

Miedź zwykłej czystości jest odpowiednia dla układu katalitycznego. Można również stosować niektóre stopy miedzi. Skuteczność tych stopów spada przeważnie z liczbą cykli polimeryzacji, w której zostały zastosowane, jak również ich katalityczna aktywność obniża się ze spadkiem zawartości miedzi w stopie, o ile te nie są w specjalny sposób aktywowane. Z typowych stopów miedzi do utleniania fenoli według wynalazku mogą być stosowane: miedź — cynk, miedź — srebro, miedź — beryl, miedź — mangan, miedź — kobalt, miedź — nikiel.

Wszystkie stopy odznaczają się mniejszą aktywnością w porównaniu z czystą miedzią. Kształt geometryczny stosowanej miedzi lub jej stopów nie ma znaczenia z punktu widzenia mechanizmu reakcji. Można używać na przykład wióry, śrut, blachę itp. Stosowanie blachy jest bardzo korzystne, gdyż pozwala na łatwą kontrolę szybkości reakcji przez regulację powierzchni biorącej udział w reakcji, tj. przez zwykłe zanurzanie lub wynurzanie blachy do reaktora lub z reaktora.

W opisanym procesie utleniania fenoli można stosować większość znanych zasad zawierających azot albo ich soli. Zależnie od ich charakteru należy tak dobrać środowisko reakcji, by zasada azotowa lub jej sól była co najmniej częściowo rozpuszczona, o ile w ogóle nie jest w stanie ciekłym w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu i nie ma zdolności rozpuszczania używanego fenolu i części produktów utlenienia.

Fenole, dające się utleniać sposobem według wynalazku, można określić wzorem 1, w którym symbole R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 przedstawiają proste podstawniki.

Tablica I
Zależność produktów utlenienia fenoli od rodzaju podstawnika

Proces utleniania	A_1	R_2	R_3, R_4	R_5	Produkty utleniania
1	A	C, E, F	A, B, B ₁ , C, C, D, E, F	A, B	polimer >> chinony
2	A	D	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A, B	polimer > chinony
3	B	C, F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A	polimer < chinony
4	B	D, E, F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A	polimer < chinony
5	C	C, D, E, F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A, B	polimer > chinony
6	D	D, E, F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A, B	polimer <<< chinony
7	B, B ₁	B, B ₁	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	nie polimeryzuje
8	E	E	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A	polimery, chinony *)
9	F	F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A	polimery, chinony **)
10	A	B	A, B, B ₁ , C, D, E, F	A, B, B ₁ , C, D, E, F	polimery, fenole*)

W tablicy I podano przegląd kombinacji tych prostych podstawników przy pierścieniu aromatycznym, a jednocześnie zaznaczono jaki związek przeważa w produktach końcowych reakcji utlenienia.

Uwagi do tablicy I:

*) Stosunek wzajemny produktów reakcji jest zależny od warunków polimeryzacji.

**) Stosunek wzajemny produktów reakcji jest zależny od warunków polimeryzacji, zaś substraty polimeryzują z trudnością i z małymi wydajnościami.

Znaczenie symboli w tablicy I jest następujące:

A: H—

B: —Cl; —Br; —J

B₁: —F

C: —CH₃; —CH₂CH₃; —(CH₂)_n ≥ 2 —CH₃

D: wzór 2, wzór 3, w którym P₁, P₂, P₃ oznaczają albo wodór albo liniową, jednowartościową resztę węglowodorową, np.: —CH₃; —C₂H₅; —C₃H₇ itd.

E: —OCH₃; —OCH₂CH₃; —O(CH₂)_n > 2 —CH₃

F: —CH₂CH₂Cl; —(CH₂)_m > 2 —Cl

Jest rzeczą interesującą, że w przypadku podstawienia obu położen orto (R₁, R₂) jednowartościowym podstawnikiem grupy C, zaś położenia para chlorowcem (a więc podstawnikiem grupy B) utlenienie takiego fenolu przebiega początkowo wolniej, niż gdyby podstawnikiem w położeniu para był wodór, jednakże z postępem konwersji reakcja ulega przyspieszeniu i po około 60%-wej konwersji szybkość jej jest porównywalna jak w przypadku fenolu o wolnym położeniu para.

Fenolu, którego oba położenia orto są podstawione chlorowcem lub inną silnie elektroujemną grupą, nie można utlenić (patrz tablica I, wiersz 7). W przypadku, gdy jedno położenie orto zajęte jest przez chlorowiec, a drugie razem z położeniem para przez alkil, to taki fenol daje się utleniać. Podczas utleniania chlorowiec ulega odsczepieniu. Przy tego rodzaju związkach zauważa się również przyspieszenie reakcji w czasie przebiegu procesu. Przyspieszenie jest bardzo wyraźne a szczególnie rzuca się w oczy skrócenie okresu indukcji.

Dalej podane są fenole, które ulegają utlenieniu zgodnie z naszym wynalazkiem. Z tablicy I można przewidzieć jakie powstaną produkty utlenienia, tj. polimery lub chinony.

Sposobem według wynalazku dają się utlenić następujące związki:

fenol, 2-chlorofenol, 2-bromofenol, 2-metylofenol, 2-etylofenol, 2-butylofenol, 2-cykloheksylofenol, 2-chlorocykloheksylofenol, 2-benzylofenol, 2-fenylfenol, 2-naftylofenol, 2-chlorofenylfenol, 2-metoksyfenol, 2-etoksyfenol, 2-butoksyfenol, 2-fenoksyfenol, 2-naftoksyfenol, 2-chloroetoksyfenol, 2-tolilofenol, 3-chlorofenol, 3-metylofenol, 3-etylofenol, 3-allilofenol, 3-butylofenol, 3-laurylofenol, 3-fenylfenol, 3-naftylofenol, 3-tolilofenol, 3-metoksyfenol, 3-etoksyfenol, 3-butoksyfenol, 3-fenoksyfenol, 3-naftoksyfenol, 3-bromofenoksyfenol, 4-bromofenol, 4-metylofenol, 4-etylofenol, 4-butylofenol, 4-fenylfenol, 4-allilofenol, 4-chloro-allilofenol, 4-metoksyfenol, 4-etoksyfenol, 4-butoksyfenol, 4-chlorooktadekoksyfenol, 4-fenoksyfenol, 2,4-dwu(chlorofenoksy)-fenol, 2,4-dwufenoksyfenol, 2,4-dwumetylofenol, 2,4-dwuetylofenol, 2,4-dwucykloheksylofenol, 2,4-metylo-4-etylo-fenol, 2,4-dwumetylo-3-chlorofenol, 2-metylo-4-etylo-3-chlorofenol, 2,4-dwumetylo-5-bromofenol, 2,4-dwumetylo-3-bromo-5-chlorofenol, 2,4-dwuchlorobutylofenol, 2-metylo-4-etoksyfe-

noł, 2,4-dwabbenzylofenol, 2,4-dwufenylfenol, 2-metylo-4-chlorofenol, 2-metylo-6-bromofenol, 2-metylo-4,6-dwubromofenol, 2,3,5-trójmetylofenol, 2,3,5-trójetylofenol, 2,3,5-trójmetylo-6-chlorofenol, 2-fenyl-3-metylofenol, 2,5-dwumetoksyfenol, 2,5-dwuetylofenol, 2-metoksy-5-etoksyfenol, 2-metoksy-3,5-dwumetylofenol, 2-chloroetoksyfenol, 3,5-dwuchlorofenol, 3,4,5-trójmetylofenol, 2,6-dwumetylofenol, 2,6-dwuetylofenol, 2,6-dwupropylofenol, 2,6-dwubutylofenol, 2,6-dwufenylfenol, 2,6-dwumetoksyfenol, 2,6-dwuetylofenol, 2,6-dwu(chlorofenoksy)-fenol, 2,6-dwuchloroetylofenol, 2,6-dwuchloropropylofenol, 2,3,6-trójetylofenol, 2,3-dwumetylo-6-etylofenol, 2,3,5,6-czterometylofenol, 2,3-dwumetylo-5,6-dwuetylofenol, 2,6-dwumetylo-3-chlorofenol, 2,3-dwumetylo-4-chlorofenol, 2,3-dwumetylo-4-chlorofenol, 2-metylo-3-etylo-4-chlorofenol, 2-chloro-4-bromofenol, 2,3,5-trójchlorofenol, 2,3,4,5-czterochlorofenol, 2-chloro-3-metylofenol, 3-metylo-4-chlorofenol, 2-chloro-4-bromo-3-metylofenol, 3,5-dwumetylofenol, 2-chloro-3,5-dwumetylofenol, 3,5-dwubenzylofenol i inne.

Używane zasady zawierające azot wywierają wpływ nie tylko na szybkość reakcji, lecz również na charakter produktu (np. na barwę i ciężar cząsteczkowy). Można powiedzieć, że skuteczność zasad zawierających azot maleje w następującym porządku: NH₃, związki czteroalkilaminowe, pierwszorzędowe aminy, trzeciorzędowe aminy, drugorzędowe aminy.

Podany porządek nie jest jednak absolutny dla wszystkich warunków polimeryzacji, a szczególnie w przypadku, gdy się pracuje w środowisku o stałej dielektrycznej (DK) wyższej od 5,2, porządek ten może być trochę inny. Również obecność modyfikatorów w środowisku reakcji, które mają wpływ na ciężar cząsteczkowy i barwę produktu, zmienia trochę porządek skuteczności podanych zasad. Zasady azotowe, mające podstawnik arylowy przy azocie są przeważnie mało aktywne. Bardziej korzystny jest w zastosowaniu amoniak lub aminy alifatyczne w kolejności: pierwszo-, trzecio- i drugorzędowe. Oprócz małej aktywności zasady azotowe z podstawnikami aryłowymi są charakterystyczne tym, że powodują przedłużenie okresu indukcji, który zależnie od warunków polimeryzacji i bez zastosowania odpowiedniego modyfikatora zwykle trwa wiele godzin.

Przykłady zasad azotowych, które mogą być użyte przy utlenianiu poprzednio podanych fenoli:

amoniak, wodorotlenek czterometyloamoniowy, jodek czterometyloamoniowy, etyloamina, dwuetyloamina, trójetyloamina, metyloamina, dwumetyloamina, trójmetyloamina, butyloamina, cykloheksyloamina, II-rz. butyloamina, benzyloamina, metyloizopropyloamina, dwualliloamina, dwumetylowinyloamina, gamma-chloroalkilamina, etylodwuamina, sześciometylenoimina, N,N'-dwumetylo-trójmetylenodwuamina, N,N'-dwuetylotrójmetylenodwuamina, czterometylenoimina, sześciometylenoimina, N-metylo-pięćmetylenoimina, metyloanilina, alfa-naftyloamina, beta-naftyloamina, dwumetylo-beta-naftyloamina, p-fenylodwuamina, o-toluidyna, pirol, 3-pirolina, inden, karbazol, pirydyna, pirydazyna, pirymidyna, pirazyna, chinolina, izochinolina, akrydyna, fenazyna, 9,10-dwuhydroakrydyna, morfolina, piperidyna, piperazyna, N-alkilopirol (np. metylopirol), N-alkilopirolidyna, N-alkilomorfolina i inne.

Utlenienie fenoli według wynalazku daje się przeprowadzić, jak to już wspomniano wyżej, w bardzo prosty sposób, a mianowicie przez wprowadzenie tlenu lub ga-

zu zawierającego tlen do mieszaniny fenolu lub więcej fenoli, które wybrano zależnie od wymagań odnośnie ostatecznego charakteru produktu, z katalitycznie działającą miedzią lub jej stopami i z zasadą azotową lub mieszaniną tego rodzaju zasad.

Utlenczenie fenolu na produkty o dużym ciężarze cząsteczkowym zachodzi tylko w roztworze. Do mieszaniny polimeryzacyjnej można również dodać jeden lub więcej modyfikatorów w celu przyspieszenia procesu utlenienia, regulacji ciężaru cząsteczkowego i barwy produktu końcowego, a wreszcie w celu wywołania zmiany stosunku produktów w przypadku, gdy w jednym procesie utlenienia mają być otrzymywane nie tylko polimery, lecz również związki chinonowe. Ten ostatni proces otrzymywania obu produktów nie jest jednak korzystny z uwagi na trudności związane z rozdzieleniem powstałych produktów. Jako medium polimeryzacji może służyć, oprócz pospolitych organicznych rozpuszczalników, również sama zasada azotowa, w przypadku gdy ta w wybranych warunkach reakcji znajduje się w postaci cieczy jak np. pirydyna, morfolina itp. Rozpuszczalniki mają wpływ na produkt, a razem z modyfikatorami również na szybkość reakcji, długość okresu indukcyjnego, wydajność i ciężar cząsteczkowy.

Następujące związki i ich mieszaniny mogą znaleźć zastosowanie jako rozpuszczalniki: aromatyczne i alifatyczne węglowodory, chlorowane i nitrowane węglowodory, alkohole, ketony, eter, estry, sulfoksydy, nityle, laktamy, acetale, aminy, dwumetyloformamid, aldehydy i ich ciekłe polimery oraz bezwodniki kwasów organicznych.

Modyfikatory procesu można podzielić na cztery grupy, a mianowicie: modyfikatory, które podwyższają ciężar cząsteczkowy produktu, jak halogenki alkaliczne, halogenki amonowe oraz sole i związki addycyjne chlorowców kwasów i zasad zawierających azot; modyfikatory, które poprawiają barwę polimerycznego produktu końcowego, jak np. związki nitroaromatyczne i nitroalifatyczne, nitroguanidyna, azotany metali alkalicznych, mocznik, alifatyczne i cykloalifatyczne związki nienasycone, TiO_2 , ZnO , BaO , BaCO_3 , ZnCO_3 , PbO , tiomocznik, dwusiarczek węgla, tiofen, tionafteń, 3,4-benzo-1,2,5-tiodiazol; modyfikatory, które zmieniają stosunek produktów końcowych typu polimerów i chinonów: sole metali przejściowych, kwas nikotynowy, kwas winowy, uracyl, uretany 3,4-benzo-1,2,5-tiodiazol, fluoreń, KHSO_4 , sole kwasów polikarboksylowych i metyli alkalicznych; modyfikatory wpływające na wydajność: związki zasad azotowych z kwasami chlorowcowodorowymi, kwasem siarkowym i kwasami organicznymi, TiO_2 , nitroguanidyna, MgSO_4 , CaCl_2 , CaO , K_2CO_3 , KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, Na_2SO_4 .

Poniżej w celu lepszego objaśnienia podano przykłady, które ilustrują technikę utleniania, wpływ fenolu na produkt końcowy, funkcję modyfikatorów i znaczenie rozpuszczalnika. Większość doświadczeń (przykłady I—XXXVI) przeprowadza się w przedziale temperatur od 0°C do 60°C , w bardzo prostej aparaturze, składającej się z naczynia o pojemności 1,5 l z płaszczem w celu utrzymania temperatury zawartości z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$. Naczynie zaopatrzone jest w mieszadło i w sprawną chłodnicę, w celu skondensowania i nie dopuszczenia do ulatniania się na zewnątrz rur unoszonych przez strumień niezwytytego tlenu, czy też innego gazu zawierającego tlen. Ponieważ jednak składnik gazowy

unoszą ze sobą nie tylko parę rozpuszczalnika, fenolu i zasady azotowej, lecz również wydzielającą się w reakcji wodę, celowym jest zawracanie kondensatu do środowiska reakcji dopiero po oddzieleniu z niego wody. Często usuwa się wodę za pomocą bezwodnych soli nieorganicznych, żelu krzemionkowego, lateksu S lub sit molekularnych.

W naczyniu reakcyjnym oprócz dwóch termometrów do kontroli temperatury cieczy termostatującej i reaktora wbudowana jest rura sięgająca dna, która służy do wprowadzania tlenu lub gazu zawierającego tlen. U pokryw naczynia zawieszonych jest 10 sztuk blach miedzianych 0,5 mm grubości o wymiarach 5 cm $\times$ 5 cm. Głębokość zanurzenia blach można regulować. W poniższych przykładach (I—XXXVI) głębokość zanurzenia ustala się tak, aby blachy sięgały 10 mm poniżej powierzchni mieszaniny polimeryzacyjnej składającej się z rozpuszczalnika, zasady azotowej, danego fenolu i ewentualnego modyfikatora.

W dolnej części naczynia reakcyjnego mieści się otwór spustowy. Ponieważ w środowisku niektórych związków organicznych (np. mieszaninie heptanu i pirydyny) polimeryzacja przebiega bardzo wolno, szczególnie w fazie końcowej, przelewa się mieszaninę z reaktora polimeryzacyjnego do zbiornika zapasowego, w którym pozostaje w miarę potrzeby kilka godzin mieszana słabym strumieniem tlenu. Ze zbiornika zapasowego mieszaninę spuszcza się na filtr lub na wirówkę (1 cykl). Fazę ciekłą po wysuszeniu np. za pomocą sita molekularnego zawraca się z powrotem do naczynia reakcyjnego i powtarza polimeryzację z nową dawką fenolu (2 cykl). Polimer wydzielony w 1 i 2 cyklu łączy się i przemienia ciepłą wodą o temperaturze 40°C , zawierającą 1%-wy NH_4Cl (500 ml), a następnie 500 ml metanolu o temperaturze 30°C . W końcu polimer suszy się w suszarce próżniowej o temperaturze 60°C .

Przykład I. Do naczynia reakcyjnego, wyposażonego w urządzenia jak wyżej, ładuje się 500 ml bezwodnego benzenu, 100 ml pirydyny, 500 ml metanolu i 12 g 2,6-dwumetylofenolu i nastawia głębokość zanurzenia blach miedzianych na 10 mm. Przy ciągłym mieszanu podnosi się temperaturę mieszaniny do 40°C i w tej temperaturze wprowadza, mieszając dalej, tlen. Po 4 godzinach mieszaninę przelewa się do zbiornika zapasowego i w temperaturze 45°C miesza się dalsze 2 godziny słabym strumieniem powietrza. Następnie mieszaninę reakcyjną odwirowuje się, a fazę ciekłą zawraca poprzez sito molekularne A 3 (prędkość przepływu 1 mm (min) z powrotem do naczynia reakcyjnego) 1 cykl.

Do mieszaniny dodaje się dalsze 12 g 2,6-dwumetylofenolu i proces powtarza od nowa dokładnie jak za pierwszym razem. Po odwirowaniu oba złączone produkty przemawia się i suszy w sposób podany wyżej. Wydajność politenku fenylu, zbudowanego z powtarzających się merów o wzorze 4, wynosi 23,1 g. Produkt posiada liczbę lepkościową $\eta = 0,77$ i punkt mięknięcia 260°C . Polimer jest zabarwiony na kolor lekko beżowy i rozpuszcza się dobrze w chloroformie, benzenie i toluenie. Roztwory polimeru dają po naniesieniu na podłoże i ulotnieniu się rozpuszczalnika elastyczną, twardą błonę o dobrych właściwościach mechanicznych. Polimer, który w tej przedstawionej syntezie otrzymuje się w formie proszku, można prasować w temperaturze $240\text{--}260^\circ\text{C}$ na elastyczne folie.

Tablica II

Fenol	Przykład	Skład fazy ciekłej ml (g)	Ilość monometru		Cykl 1 Czas /minut/ Temperatura °C		Cykl 2 Czas /minut/ Temperatura °C		Wydajność		Własność PPO	
			cykl 1	cykl 2	w reaktorze	w zbiorniku zapasowym	w reaktorze	w zbiorniku zapasowym	PPO g	uwinonu g ^x	barwa	punkt mięknienia
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2,6-dwumetylofenol	II	benzen 100 metanol 300 pirydyna 100	12	8	20/30	300/30	20/30	300/30	18,5	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	III	benzen 500 dioksan 500 morfolina 100	20	12	100/30	120/30	50/30	100/30	12,7	0,7	beżowa	
2,6-dwumetylofenol	IV	propanol 800 nitroben- do nasycenia zen NH ₃ 200	6	3	15/10	120/20	15/20	100/20	9,3		biała	
2,6-dwumetylofenol	V	o-dwu chloro benzen 900 cykloheksy- loamina 100	19	10	90/60	300/40	30/60	30/40	12,3	6,9	brąz.	
2,6-dwumetylofenol	VI	metylo- tetrahy drofuran 700 pirydyna 100	6	6	6/40	120/20	10/40	30/20	10,2	0,1	szara	310
2,6-dwumetylofenol	VII	octan etylu 1000 pirydyna 100	8	9	70/25	120/20	10/25	30/20	16,2	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	VIII	chloroform 800 metanol 100 pirydyna 100	15	10	160/20	360/15	100/20	300/20	9,1	1,1	żółty	310
2,6-dwumetylofenol	IX	chloro- heksanol 500 chinolina 200 toluen 500	60	20	30/40	260/20	20/40	300/20	70	3,2	biała	240
2,6-dwumetylofenol	X	ksylen 600 pirydyna 200 amina 200	30	10	45/40	200/20	45/40	200/20	25,9	0,1	biała	
2,6-dwumetylofenol	XI	eteri dwuety- heptan 100 pirydyna 300 600	10	10	30/30	60/20	30/30	60/20	06	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	XII	aceton 700 piperydyna 500 pirydyna 100	15	30	10/20	50/20	10/20	10/20	1,4	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	XIII	etanol 600 dwubutylo- pirydyna 100 200	30	30	60/20	60/20	60/20	60/20	48,2	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	XIV	pirydyna 500 metoksy- etanol 500 100	10	10	60/20	300/20	30/20	100/25	19,0	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	XV	benzoni- tryl 400 morfolina 400	30	10	50/50	30/50	20/50	10/25	26,3	6,2	pomar.	
2,6-dwumetylofenol	XVI	dwumety- loformamid 800 pirydyna 100 morfolina 100	50	10	30/20	30/20	20/30	20/30	58,7	–	biała	
2,6-dwumetylofenol	XVII	dwufeny- loamid 30 octan etylu do nasycenia 300	30	60	360/20	600/20	100/25	300/25	84,3	–	biała	

c.d. tablicy II

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2,6-dwumetylofenol	XVIII	anizol 700	morfolina 200	30	15	20/20	30/20	20/25	30/25	44,9	biała	
2,6-dwumetylofenol	XIX	dioksolan 500	chinolina 200	6	10	3/30	20/25	10/20	10/25	14,7	biała	
2,6-dwumetylofenol	XX	piperazyna 50	tetrahydro- morfolina 300	5	5	7/30	30/25	10/20	20/20	9,7	biała	
2,6-dwumetylofenol	XXI	dioksan 700	inden 100	30	30	14/50	30/25	10/30	20/20	48,0	pomar.	250
o-krezol	XXII	benzen	dwutylo- 700 amina 50	10	—	300/25	300/25	—	—	8,0	brązowa	170
2-metylo-6-izopropyllofenol	XXIII	nitrobenzen	etylopropylo- 700 amina 30	20	—	300/25	300/25	—	—	11,0	brązowa	240
2-allylo-6-metylofenol	XXIV	nitrobenzen	cykloheksa- piperazyna 200 nol 50	5	5	150/25	100/25	150/25	100/25	6,3	żółta	310
2-chlorobenzyllofenol	XXV	cykloheksan	4-benzyllopi- 600 rydyna 50	12	6	900/30	600/30	900/30	600/30	0,8	czerwona	310
2-chloro-6-etylofenol	XXVI	nitrobenzen	N-propylopi- 900 perydyna 50	10	—	10/25	30/25	10/25	30/25	6,4	różowa	310
2,6,5-trójmetylofenol	XXVII	dioksan	dwuheksylo- 900 amina 50	8	8	5/15	30/25	5/15	100/25	4,1	brązowa	260
2,3,5,6-czterometylofenol	XXVIII	cykloheksanon	cykloheksan 50	8	8	10/25	30/25	5/25	10/25	9,4	brązowa	260
2,3-dwumetylo-6-III rz. butylofenol	XXIX	aceton	900 perydyna 50	6	6	30/15	30/25	30/15	30/25	1,6	pomar.	250
2,6-dwumetoksylofenol	XXX	pirydyna	500 metylu 400	10	—	60/30	30/30	60/30	10/30	2,8	pomar.	250
2,6-dwubenzyllofenol	XXXI	aceton	1000 pirydyna 500	15	10	50/20	100/20	100/20	200/20	0,3	czerw.	310

U w a g i :

*) chinony oznacza się przez ekstrakcję metanolem w temp. wrzenia na aparacie do ekstrakcji ciągłej i tylko wtedy, gdy η jest większe od 0,7; przy η większych jak 0,7 dwufenylchinony oznacza się za pomocą analizy spektralnej.

N — nie był oznaczany

— wartość lepkości zredukowanej oznacza się przez pomiar czasu przepływu rozpuszczalnika (chloroformu) i roztworu PPO w chloroformie w temperaturze 25°C i oblicza ze wzoru:

$$\eta = \frac{1 \cdot t - t_0}{g \cdot t_0} \quad [\text{dl. g}^{-1}]$$

w którym: t — czas przepływu roztworu PPO w chloroformie,
 t_0 — czas przepływu chloroformu,
 g — stężenie polimeru, na ogół 0,3 g/dl

Uzupełnienie tabeli II

Przykład	x)	Przykład	x)	Przykład	x)
II	0,82	XII	0,90	XXII	—
III	1,10	XIII	0,59	XXIII	—
IV	0,44	XIV	0,66	XXIV	0,99
V	0,98	XV	0,80	XXV	—
VI	1,48	XVI	0,80	XXVI	—
VII	1,02	XVII	0,27	XXVII	—
VIII	0,99	XVIII	0,97	XXVIII	—
IX	—	XIX	—	XXIX	—
X	0,67	XX	1,29	XXX	—
XI	0,67	XXI	—	XXXI	—

Tablica III
Cykl 1 i 2

Przykład	Faza ciekła (ml)			H ₂ O (ml)	2,6-dwumetylo- fenol		Czas (minut) Temperatura (°C)		Wydaj- ność PPO (g)	Lepkość zreduko- (dl/g)
	benzen	metanol	pirydyna		I dawka (g)	II dawka (g)	w reak- torze	w zbior- niku zapaso- wym		
II	500	500	100	—	12	8	20/30	300/30	18,5	0,82
XXXII	500	500	100	—	6	6	20/30	300/30	11,8	0,96
XXXIII	500	500	100	—	25	25	20/30	300/30	41	0,61
XXXIV	500	500	100	0,5	6	6	20/30	300/30	11,2	0,92
XXXV	500	500	100	15	6	6	20/30	300/30	9,4	0,71
XXXVI	500	500	100	10	6	6	20/30	300/30	6,6	0,55

W ten sam sposób i na tych samych urządzeniach jak w przykładzie I przeprowadza się serię polimeryzacji (przykłady II — XXXI, tablica II), przy czym stwierdzono, że mogą mieć zastosowanie również inne rozpuszczalniki i inne stosunki składników mieszaniny polimeryzacyjnej.

Z przykładów widać, że wyższe temperatury prowadzą do wyższych ciężarów cząsteczkowych, lecz jednocześnie do wyższych zawartości chinonów o wzorze 5.

Przykłady XXXII — XXXVI. Z podwyższeniem stężenia monomeru, przy zachowaniu pozostałych warunków, obniża się ciężar cząsteczkowy i wydajność, mimo, że szybkość reakcji w pierwszej fazie polimeryzacji jest większa. Powstająca w czasie kondensacji cząsteczek monomeru większa ilość wody (patrz schemat 1) zakłóca przy wyższych stężeniach monomeru przebieg reakcji.

Świadczą o tym nie tylko próby z wyższym stężeniem fenolu, lecz również polimeryzacja przy niskim stężeniu monomeru i przy jednocześnie wyższej zawartości wody w pierwotnej mieszaninie polimeryzacyjnej.

Technika pracy i urządzenia w czasie wykonywania dalszych przykładów są takie same jak w przykładzie I. Stężenia i rodzaje składników podano w tablicy III. Temperatury i czasy przebywania mieszaniny reakcyjnej w naczyniu reakcyjnym i zbiorniku zapasowym w pierwszym i drugim cyklu są takie same.

Jeśli w mieszaninie polimeryzacyjnej są obecne substancje wiążące wodę powstającą w czasie reakcji, to wydajność oraz ciężar cząsteczkowy wzrastają. Korzystne są nie reagujące z pozostałymi składnikami mieszaniny związków, które dają się przez łatwe zabiegi oddzielić (np. przemycie wodą lub metanolem).

Jako dowód takiego korzystnego wpływu podano przykłady XXXVII — XL.

Przykład XXXVII. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i sięgająca do dna kolby rurę do wprowadzenia powietrza polimeryzuje się 2,6-dwumetylofenol. Kolbę zanurza się w łaźni o temperaturze 40°C i dozjuje do niej następujące składniki:

100 ml o-dwuchlorobenzenu, 100 ml izopropanolu, 100 ml pirydyny, 26 ml morfoliny, 10 g 2,6-dwumetylo-

fenolu i 6 g kuleczek miedzianych o średnicy 3 mm. Do roztworu wdmuchuje się w ciągu 180 minut powietrze z szybkością okło 3 l/godzinę. Po tym czasie całą zawartość kolby wlewa się do 800 ml metanolu, zaś miedź oddziela się od zawiesiny za pomocą sita o średnicy oczek 0,15 mm. Wolną od miedzi zawiesinę polimeru odsacza się na płótnie filtracyjnym i przemywa dokładnie 300 ml metanolu, następnie 500 ml gorącej wody zawierającej 1% NH₄Cl, a w końcu ponownie 300 ml metanolu. Przemyty polimer suszy się w normalnej temperaturze na powietrzu. Wydajność procesu wynosi 6,7 g polimeru o lepkości $\eta = 0,66$.

Przykłady XXXVIII — XL. Proces prowadzi się według przykładu XXXVII z tym, że do mieszaniny polimeryzacyjnej dodaje się jeszcze środki wiążące wodę powstającą w wyniku reakcji. W poniższej tablicy IV podano ilości tych środków oraz wyniki doświadczeń z przykładów XXXVIII — XL, tj. wydajność i lepkość zredukowaną.

Tablica IV

Przykład	Środek wiążący wodę		Wydaj- ność polime- ru (g)	Lepkość zreduko- wana (dl/g)
	rodzaj	ilość (g)		
XXXVII	—	—	6,7	0,66
XXXVIII	MgSO ₄	5	7,2	0,73
XXXIX	MgSO ₄	30	8,9	0,93
XL	MgSO ₄	30	8,8	0,90

Przykład XLI. Halogenki alkaliów, halogenki amonowe, związki addycyjne kwasów i zasad zawierających azot podwyższają w małym stopniu ciężar cząsteczkowy produktów otrzymywanych przez polimeryzację oksydacyjną fenoli według wynalazku. Fakt ten potwierdzają następujące próby:

W aparaturze opisanej w przykładzie XXXVII polimeryzuje się 2,6-metoksyfenol w mieszaninie reakcyjnej o składzie: 2,3 g 2,6-metoksymetylofenolu, 100 g pirydyny, 100 g tetrahydrofuranu, 50 g metanolu, 30 g blachy miedzianej w paskach o wymiarach 0,3 mm × 10 mm × 25 mm. Do mieszaniny w temperaturze 30°C wdmuchuje się w ciągu 6 godzin tlen. Po tym okresie dekan-

tuje się z nad miedzi ciekłą fazę zawierającą zawieszinę polimeru i wlewa ją do 500 ml etanolu. Polimer sączy się, przemywa 500 ml 5%-owego amoniaku i około 200 ml gorącej wody, a następnie suszy pod próżnią w 60°C. Wydajność polimeru wynosi 1,6 g, a lepkość zredukowana $\eta = 0,34$ dl/g. Doświadczenie to powtarza się dodając środki podane w tablicy V (przykłady XVIa — XLIf).

Tablica V

Nr przykła-du	Modyfikator	Wydaj-ność g	Lepkość zreduko-wana poli-meru dl/g
XLI	—	1,6	0,34
XLIfa	0,4 g KJ	1,9	0,54
XLIfb	0,1 g NH ₄ Cl	2,1	0,73
XLIfc	wzór 7	2,0	0,81
XLIfd	chlorowodorek 1-fenilo-2-metylo-aminopropanolu 0,6 g	1,9	0,60
XLIfe	dwuchlorowodorek 1,10-dwu-guanidynodekanu 0,3 g	2,1	0,81
XLIf	dwuchlorowodorek 1,10-dwu-guanidynodekanu 0,6 g	1,9	0,81

Przykład XLII. Polimery otrzymywane w procesie utlenienia według wynalazku są często zabarwione. Niekorzystny wpływ na barwę produktu ma temperatura i niska wartość stałej dielektrycznej środowiska.

Niektóre związki działają w tych warunkach jako skuteczne modyfikatory, które poprawiają barwy produktu końcowego. Ich wpływ widoczny jest z następującego przykładu:

Polimeryzację prowadzi się na urządzeniu opisanym w przykładzie XXXVII. Do mieszaniny 30 ml akrylonitrylu, 250 ml n-heptanu, 1,4 g 2,6-etylometylofenolu, 5 ml pirydyny i 6 g pasków miedzianych o grubości 0,2 mm, wdmuchuje się w 45°C powietrze tak energicznie, aby zachodziło dobre przemieszanie całej zawartości. Początkowo przezroczysty, słabo żółty roztwór zabarwia się po 30 minutach na ciemnobrązowo i powstaje ciemnobrązowy osad. Po dalszych 70 minutach roztwór zmienia swoją barwę na brudnozieloną. Teraz wyciąga się paski miedzi z roztworu, a zawieszinę wlewa do 300 ml etanolu.

Polimer wydziela się przez odsączenie na tkaninie szklanej i przemywa kilkakrotnie etanolem zawierającym 1% HCl. Zabarwiony na brązowo polimer przemywa się gorącą wodą aż do zaniku kwaśnego odczynu i suszy w 60°C do stałej wagi. W tablicy VI podano wynik tego doświadczenia (Przykład XLII) razem z wynikami przeprowadzonych dokładnie według tego przykładu innych doświadczeń z tym wyjątkiem doświadczenia XLIIa ÷ XLIIg przeprowadzonego z obecnością substancji mających wpływ na barwę, jako modyfikatora.

Przykłady XLIIa ÷ XLIIg. Przykład ten pokazuje wpływ niektórych składników na stosunek końco-

Tablica VI

Przykład	Modyfikator		Wydaj-(g)	Polimer	
	Rodzaj	Ilość (g)		temperatura topnienia (°C)	barwa
XLII	—	—	1,1	255	brąz.
XLIIa	nitroguanidyna	0,6	1,0	250	beż.
XLIIb	NaNO ₃	0,1	1,1	255	beż.
XLIIc	cykloheksan	2,0	1,2	260	żół.
XLIIId	tiomocznik	1,0	1,2	260	biała
XLIIe	tlenek baru	0,1	1,2	260	biała
			(-0,1)	260	biała
XLIIIf	3,4-benzo-1,2,5-tio-diazol	0,2	1,3	260	biała
XLIIg	nitropropan	0,1	1,1	260	biała

wych produktów utlenienia (odpowiedniego politlenku fenylu do dwufenochinonu).

Na aparaturze opisanej w przykładzie XXXVII polimeryzuje się 1,5 g 2,6-dwuetylofenolu w środowisku 100 ml dwumetyloformamidu oraz amoniaku, który przez cały czas trwania doświadczenia dodaje się w ilości około 0,1% objętościowych do powietrza wdmuchiwanego do mieszaniny polimeryzacyjnej. W kolbie znajduje się prócz tego 10 g drobnych wiórów mosiężnych, które uprzednio odtłuszczono przez ekstrakcję eterem. Temperaturę kąpeli kolby reakcyjnej utrzymuje się na poziomie 60°C.

Polimeryzacja przebiega bardzo szybko. Koniec reakcji można bardzo łatwo poznać po zmianie barwy mieszaniny reakcyjnej z brązowo-zielonej na jasno turkusowo-zieloną. W momencie zmiany barwy całą zawartość kolby wlewa się do 500 ml 30%-owego metanolu, zawierającego 1% HCl. Osad sączy się i przemywa gorącą wodą. Zawartość 3,3', 5,5'-czteroetyldwufenochinonu oznacza się przez ciągłą 6-godzinną ekstrakcję wrzącym etanolem. Dowodu na to, że niektóre związki regulują stosunek polimer/chinon, dostarczają przykłady XLIIb ÷ XLIIh, które przeprowadza się w ten sam sposób jak w przykładzie tylko że w obecności modyfikatorów. Wyniki podano w tablicy VII.

Przykłady XLIV ÷ XLVII. Ciężar cząsteczkowy produktów utlenienia fenolu można regulować przede wszystkim dwoma czynnikami: przez wybór rozpuszczalnika i ilości tlenu wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej. Druga metoda jest kłopotliwa i wymaga skomplikowanych urządzeń i kontroli. Pierwsza natomiast metoda jest bardzo prosta i pozwala regulować ciężar cząsteczkowy przez zmianę na przykład stosunku składników tworzących środowisko polimeryzacji. Stwierdzenie to poświadczają polimeryzacje podane w poniższych przykładach XLIV ÷ XLVII.

W aparaturze z przykładu XXXVII polimeryzuje się 1,5 g 2,6-dwuetylofenol w obecności 250 ml metanolu, 10 ml octanu etylu, 50 ml pirydyny, 10 g pasków blachy miedzianej grubości 0,15 mm, 0,1 g NH₄Cl i 5 g MgSO₄ przez przepuszczanie przez mieszaninę tlenu w

temperaturze 30°C. Już po kilku minutach od momentu wdmuchiwania tlenu zaczyna się wytrącać polimer.

Po 300 minutach jasnozieloną mieszaninę przelewa się przez ciekłą tkaninę szklaną do gorącej wody, zawierającej 3% NH_4Cl , a następnie po kilkakrotnej dekantacji gorącą wodą osad polimeru wyodrębnia przez odwirowanie. Po wysuszeniu polimeru oznacza się jego lepkość zredukowaną $\eta = 0,28$ dl/g. Przytoczone doświadczenie powtarza się dokładnie tak samo, z tym, że do mieszaniny dodaje się coraz to większą ilość octanu etylu, który wykazuje większą zdolność rozpuszczania produktów polimerizacji. Wyniki i ilości składników podano w tablicy VIII.

Tablica VII

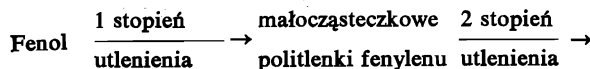
Przykład	Modyfikator		Wydajność	
	Rodzaj	Ilość (g)	Poli (2,6-dwuetyl- fenol) (g)	3,3',5,5'-czteroe- tyl-dwufenochinon (g)
XLIIIa	—	—	0,5	0,4
XLIIIb	kwas nikotynowy	0,1	0,9	0,3
XLIIIc	kwas winowy	0,1	0,8	—
XLIIId	uracyl	0,1	0,8	0,1
XLIIIe	3,4-benzo-1,2,5-tio-diazol	0,1	1,3	—
XLIIIf	fluorenon	0,1	1,1	0,2
XLIIIg	KHSO_4	0,1	0,6	0,7
XLIIIfh	kwaśny winian potasu $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HK}$	0,1	0,8	0,6

Tablica VIII

Przykład	Środowisko polimeryzacji			Polimer		
	Metanol ml	Octan etylu ml	Pirydyna ml	Lepkość zredukowana dl/g	Wydajność g	Barwa
XLIV	250	10	50	0,28	1,32	biała
XLV	200	60	50	0,35	1,25	żółta
XLVI	150	110	50	0,55	1,20	beż
XLVII	125	135	50	0,71	1,11	brazowa

Przykład XLVIII. Utlenianie fenoli w silnie polarnym środowisku przebiega praktycznie w kierunku tworzenia się polimerów i nie towarzyszy mu tworzenie się związków dwufenochinonowych. Produkty mają przeważnie mały ciężar cząsteczkowy. Te mało cząsteczkowe związki można z korzyścią zastosować do syntezy wielkocząsteczkowych politlenków fenylu.

Ta, w gruncie rzeczy dwustopniowa synteza:



5 jest bardzo dokrzystna, gdyż w fazie końcowej można otrzymać bez dodatku modyfikatorów całkowicie bezbarwne polimery ze znaczną wydajnością. Spowodowane jest to tym, że w drugim stopniu reakcji nie ma już monomeru, z którego mogłyby powstać barwne związki chinonowe, zaś reakcja nie jest hamowana przez większe ilości wody reakcyjnej, ponieważ ulegają powiązaniu przez utlenienie tylko wielkie cząsteczki, zaś większa część wody została wydzielona już w stopniu pierwszym.

15 W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i sięgająca do dna kolby rurę wlotową utlenia się białe małocząsteczkowe produkty utlenienia z przykładu XLIV (1,32 g o $\eta = 0,28$ dl/g) w środowisku 50 ml dioksanu, 2 ml pirydyny i 3 g pasków blachy miedzianej o grubości 0,3 mm, wprowadzając strumień tlenu w temperaturze 50°C w ciągu 300 minut. Po tym czasie zawieszinę polimeru oddziela się od pasków blachy miedzianej i wlewa do 200 ml metanolu zawierającego 5 ml stężonego HCl , polimer odsącza się i przemycia 500 ml metanolu. Wydajność polimeru o czystej białej barwie i $\eta = 1,5$ dl/g wynosi 1,18 g.

30 **Przykład XLIX.** Jeśli utlenia się mieszaninę dwóch lub więcej fenoli, powstaje obok kopolimerów również mieszanina chinonów. Poszczególne związki chinonowe są trudne do wzajemnego rozdzielania klasycznymi metodami. Od kopolimerów dają się jednak łatwo oddzielić przez ekstrakcję gorącym metanolem.

35 Jako dowód przydatności układu katalitycznego: miedź elementarna/zasada azotowa do otrzymywania kopolimerów i mieszanych chinonów utlenia się mieszaninę fenoli w następujący sposób: Wszystkie składniki mieszaniny reakcyjnej (patrz tablica IX) umieszcza się w 40 1 kolbie, do której włożono 3 g pasków blachy miedzianej grubości 0,2 mm i całość pozostawia w temperaturze pokojowej na 24 godziny, wstrząsając od czasu do czasu. Po tym czasie dekantuje się mieszaninę polimerizacyjną z nad miedzi i wlewa do mieszaniny 200 ml octanu etylu i 30 ml morfoliny. Mieszaninę pozostawia się przez 4 godziny na powietrzu, a następnie sączy. Stałą fazę przemycia się kilkakrotnie mieszaniną octanu etylu z morfoliną (100:5) i po wysuszeniu ekstrahuje metanolem. Ekstrakcję kończy się, gdy związki chinonowe przestaną zabarwiać metanol.

55 Ekstrahowane kopolimery, z wyjątkiem kopolimerów nr 5 i 6 z tablicy IX rozpuszcza się w 150 ml chloroformu i zadaje 10 g ziemi okrzemkowej. Po czterogodzinnym odstaniu się roztwór kopolimeru oddziela się od ziemi okrzemkowej przez przesączenie, zaś kopolimery wytrąca z roztworu pięciokrotną objętością metanolu, suszy i charakteryzuje przez oznaczenie punktu mięknięcia. Wszystkie kopolimery, oprócz nr 5 i 6 (tablica IX) dają po wyschnięciu roztworu chloroformowego elastyczne folie. Preparaty nr 5 i 6 nie rozpuszczają się ani w chloroformie ani w innych rozpuszczalnikach takich jak dioksan, tetrahydrofuran, nitrobenzen, bezwodnik octowy, etanol i aceton. Preparaty te ekstrahuje się jedynie przez 2 godziny gorącym metanolem.

Tablica IX

Nr pre-para-tu	Składnik fenolowy (g)	Środowisko (ml)	Zasada	Modyfikator (g)	Wydajność kopolimeru %	Analiza elementarna		Temperatura topnienia °C	Uwagi
						C%	H%		
1	2,6-dwumetylofenol 0,3	octan	pirydyna	NH ₄ 0,1	68	80,55	7,43	260	
2	2,6-dwuetylofenol 0,2	etylu 40	10ml						
	2,6-dwumetylo	octan	pirydyna	Bezwodnik					
	-4-bromofenol 0,2	etylu 40	10ml	octowy 0,1	36	84,11	5,94	300	
	2-metylo-6-benzylofenol 0,2	dioksan 20							
3	2,3,5-trójetylofenol 0,1	benzen 40	izochinolina 10ml	NH ₄ NO ₃ 0,05	82	80,76	7,99	260	
	2,3,5-trójmetylofenol 0,3								
4	2-metylo-6-benzylofenol 0,2	morfolina 50	morfolina	KNO ₃ 0,1	27	82,66	7,55	300	
	2,3,5,6-czterometylofenol 0,3								
5	2-metoksyfenol 0,5	cykloheksanon 50	NH ₃	CH ₃ NO ₂ 0,25	29	71,23	5,11	–	Rozkład w 320 °C
	2-metylofenol 0,2	propanol-1 20							
6	2-metylofenol 0,7	octan etylu 50	trójetyloa-	CH ₃ NO ₂ 0,25	76	80,12	6,84	–	Rozkład w 350 °C
	2,3,6-trójmetylofenol 0,2								
7	2-propylo-3,6-dwumetylofenol 0,2	pirydyna 50	pirydyna	Mocznik 0,2	83	83,83	6,62	220	
	2,6-dwubenzylofenol 0,2								

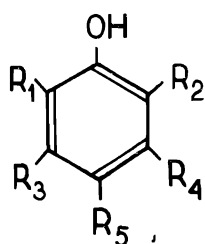
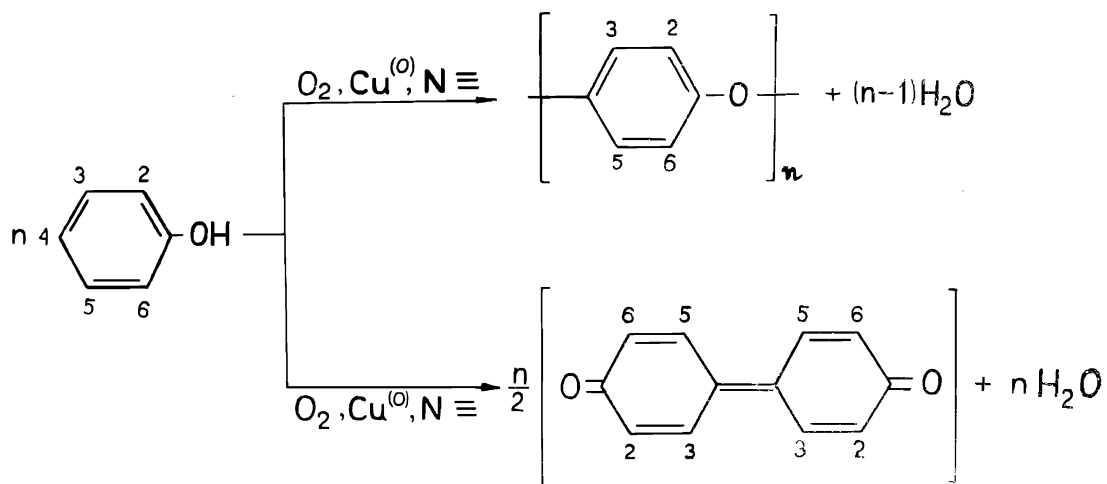
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utlenienia fenoli o ogólnym wzorze 6, w którym X oznacza wodór, chlor, brom lub jod, R₁, R₂, R₃ oznaczają wodór, alkil, aryl, chlorowcoalkil, alkoksyl lub chlorowcoalkoksyl, R₄ oznacza alkil, chlorowcoalkil, alkoksyl, chlorowcoalkoksyl lub X, w fazie ciekłej tlenem do polifenylenoeterów i chinonów, **znamienny tym**, że utlenianie fenoli lub ich mieszanin prowadzi się w obecności katalizatora złożonego z miedzi elementar-

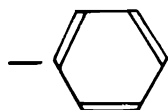
nej, lub jej stopów, oraz zasady zawierającej azot i ewentualnie modyfikator.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik katalizatora stosuje się miedź elementarną i/lub jej stopy z cynkiem, srebrem, berylem, manganem, kobaltem lub niklem.

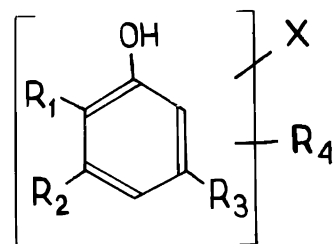
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasady zawierające azot stosuje się amoniak, pierwszorzędową, drugorzędową, trzeciorzędową aminę, ich sole lub ich mieszaniny.



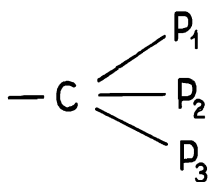
WZÓR 1



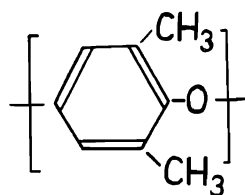
WZÓR 2



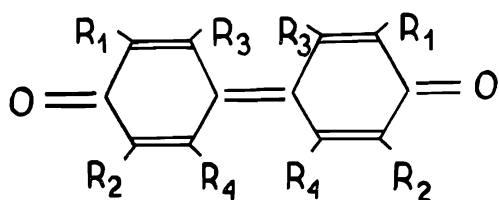
WZÓR 6



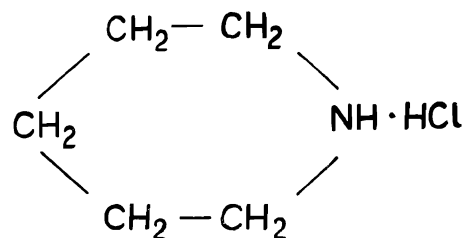
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 7