

**40. G. V. Schulz: Zur Klassifizierung der Inhibitor- und Reglerwirkungen bei Polymerisationsreaktionen\*).**  
**(Experimentell bearbeitet von M. Straßberger.)**

[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.]  
 (Eingegangen am 14. November 1946.)

Es wird gezeigt, daß zwischen starken und schwachen Inhibitoren kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Ihrer Wirkung nach lassen sich die Inhibitoren und damit auch die Regler in 4 Klassen einteilen, je nachdem, ob sie in den Primärakt, oder den Kettenabbruch, oder in beide Teilreaktionen zugleich eingreifen. Bei der Einwirkung auf den Primärakt ist eine Hemmung oder Beschleunigung zu unterscheiden.

Durch gleichzeitige Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades kann man für jeden Inhibitor leicht entscheiden, welcher Klasse er angehört, und seine charakteristischen Reaktionskonstanten bestimmen.

### I. Einleitung.

Ebenso wie andere Kettenreaktionen lassen sich Polymerisationsvorgänge durch in geringen Mengen zugesetzte Stoffe sehr stark hemmen. Wird die Polymerisation vollständig unterdrückt, so spricht man von Inhibitoren im eigentlichen Sinne. Diese werden, wie Arbeiten von J. W. Breitenbach und Mitarbeitern<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> sowie H. G. Foord<sup>3)</sup> zeigten, während des Inhibierungsprozesses verbraucht, so daß bei Zusatz einer bestimmten Menge eines derartigen Stoffes die Polymerisation nur während eines bestimmten Zeitraumes — der Induktionsperiode — unterdrückt wird, welcher um so größer ist, je mehr Inhibitor zugesetzt wird. Nach Ablauf der Induktionsperiode tritt Polymerisation ein und erreicht in der Regel bald die gleiche Geschwindigkeit, wie wenn von vornherein kein Inhibitor zugesetzt worden wäre.

Andere Stoffe setzen die Geschwindigkeit von Polymerisationsvorgängen herab, ohne daß eine eigentliche Induktionsperiode auftritt. Foord<sup>3)</sup> schlägt vor, derartige Stoffe nicht als Inhibitoren sondern als Verzögerer (retarder) zu bezeichnen. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß zwischen den beiden Gruppen wirksamer Stoffe keine grundsätzlichen Unterschiede bestehen, sondern nur solche quantitativer Art. Wir werden daher die beiden Stoffgruppen, zwischen denen mannigfaltige Übergänge bestehen, als starke und schwache Inhibitoren bezeichnen<sup>4)</sup>. Zur letzterwähnten Gruppe gehören viele in der Technik als Regler verwendete Stoffe.

Gewöhnlich nimmt man an, daß der Inhibitor das Wachstum der in Ent-

\* ) 16. Mitteil. über die Kinetik der Polymerisationsprozesse; 15. Mitteil.: G. V. Schulz und G. Harborth, Angew. Chem. **59**, 90 [1947].

<sup>1)</sup> J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, B. **71**, 1438 [1938].

<sup>2)</sup> J. W. Breitenbach und H. L. Breitenbach, Ztschr. physik. Chem. [A] **190**, 361 [1942].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1940**, 48.

<sup>4)</sup> Vergl. G. V. Schulz, Reaktionskinetik der Polymerisationsvorgänge in R. Houben, Chemie und Technologie der Kunststoffe (2. Aufl. Leipzig 1942).

stehung befindlichen Kettenmoleküle unterbricht. Seine Wirkung besteht dann darin, daß die Reaktion verlangsamt und gleichzeitig die Kettenlänge der entstehenden Polymeren herabgesetzt wird. Diese Vorstellung ist besonders von K. K. Jeu und H. N. Alyea<sup>5)</sup> zu einer reaktionskinetischen Analyse ausgebaut worden, bei welcher die Reaktionskonstanten einer Reihe von Inhibitoren erstmals bestimmt wurden. Allerdings ist die Analyse der amerikanischen Autoren insofern unvollständig, als sie keine Kettenlängenbestimmungen ausführten. Breitenbach und Horeyshy zeigten dann für das Chinon, einen sehr starken Inhibitor, daß er die Kettenlänge des Polystyrols herabsetzt.

Allgemein ist jedoch ein derartiger Mechanismus noch nicht nachgewiesen, und sein Zutreffen ist wegen des Charakters der Polymerisationsvorgänge als zusammengesetzter Reaktionen auch nicht immer anzunehmen. Es ist z. B. denkbar, daß der Inhibitor bereits den Primärakt der Polymerisation unterdrückt oder hemmt<sup>6)</sup>. In solchen Fällen wird der Start der Ketten verlangsamt, und dieses sollte sich so auswirken, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion verringert, dagegen der Polymerisationsgrad der entstehenden Moleküle erhalten bleibt, oder sogar vergrößert wird. Es ist aber auch denkbar, daß ein Stoff zugleich den Start und den Abbruch beschleunigt, wie es beispielsweise freie Radikale tun<sup>7)</sup>. Es hängt dann vom gegenseitigen Geschwindigkeitsverhältnis dieser beiden Reaktionen ab, ob der betreffende Stoff eine Beschleunigung oder Hemmung der Bruttoreaktion bewirkt.

Für die Beherrschung der Inhibitor- und Reglerwirkungen wäre es wichtig, für jeden Einzelfall angeben zu können, in welchen Teilvorgang der Inhibitor eingreift. Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist dieses möglich, wenn man gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad der entstehenden Polymeren unter dem Einfluß des zugesetzten Inhibitors bestimmt.

Die weitere Frage des chemischen Mechanismus der Inhibitorvorgänge wird erst mit Erfolg bearbeitet werden können, wenn eine genaue reaktionskinetische Analyse dieser Vorgänge durchgeführt worden ist. Man muß hierbei bedenken, daß sowohl das monomere Ausgangsmaterial als auch der zugesetzte Inhibitor sehr reaktionsfähige Stoffe sind, die Anlaß zu zahlreichen Nebenreaktionen geben können. Wenn man daher aus dem Reaktionsgemisch bestimmte chemische Verbindungen isoliert, wie es W. Kern und K. Feuerstein<sup>8)</sup> in einer schönen Untersuchung taten, so kann doch erst eine genauere kinetische Analyse Aufschluß darüber geben, bei welchem Teilprozeß diese Verbindungen entstanden sind, insbesondere ob man in ihnen Produkte des eigentlichen Inhibierungsvorganges vor sich hat.

Im folgenden versuchen wir eine Systematik der Inhibitorwirkungen vom Standpunkt der Reaktionskinetik aus zu geben. Die Überlegungen stützen

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2527 [1931].

<sup>6)</sup> Vergl. W. Kern, Fortschr. d. Chemie, Physik und Technologie der makromolekularen Stoffe, Bd. **2**, (1942).

<sup>7)</sup> Vergl. G. V. Schulz, Ztschr. Elektrochemie **47**, 265, 618 [1941].

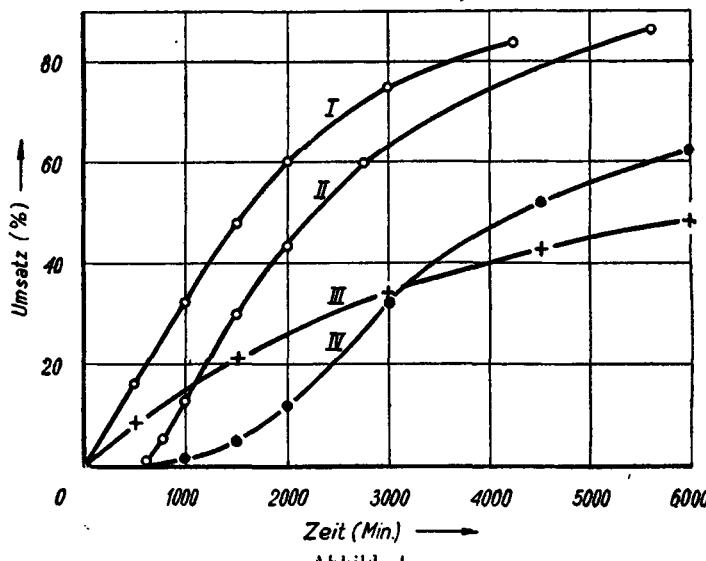
<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **158**, 186 [1941].

sich auf ein umfangreiches Versuchsmaterial, das wir in den Jahren 1943—1945 im Rostocker Institut für physikalische Chemie gewonnen haben, und von dem wir hier nur einige charakteristische Beispiele wiedergeben<sup>9)</sup>. Als „Substrat“ haben wir hauptsächlich Styrol gewählt, weil es sich rein thermisch, d. h. ohne Zusatz eines weiteren Stoffes polymerisieren lässt, und weil ferner die Reaktionskinetik der thermischen Styrolpolymerisation aus früheren Untersuchungen gut bekannt ist<sup>10)</sup>.

Experimentelles: Die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelten wir in Dilatometern, die eine rasch und genaue Bestimmung erlauben<sup>11)</sup>. Den Polymerisationsgrad bestimmten wir durch Viscositätsmessungen, nachdem wir uns durch vergleichende viscosimetrische und osmometrische Messungen über den Zusammenhang zwischen Viscositätszahl und mittlerem (osmometrischem) Molekulargewicht unterrichtet hatten.

## II. Quantitative Unterschiede in der Wirkung von Inhibitoren.

Nimmt man Zeit-Umsatz-Kurven von Polymerisationsvorgängen bei Zusatz inhibierender Stoffe auf, so erhält man, wie schon Foord<sup>3)</sup> berichtet, sehr verschiedene Kurventypen. In der Abbild. 1 sind einige charakteristi-



Abbild. 1

Zeit-Umsatz-Kurven von Styrol bei Zusatz verschiedener Inhibitoren (100%)

- I. Styrol allein, thermisch,
- II. Zusatz von 0.1% Chinon (starker Inhibitor),
- III. Zusatz von 0.5% Nitrobenzol (schwacher Inhibitor),
- IV. Zusatz von 0.2% Nitrosobenzol (stärkerer Inhibitor mit Nachwirkung).

sche Zeitläufe dargestellt. Bei Zusatz von Chinon (Kurve II) tritt eine

<sup>9)</sup> Über die nachfolgend mitgeteilte Einteilung der Inhibitorwirkungen habe ich im Jahre 1944 im IG.-Farben-Werk Höchst und auf einer Tagung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg vorgetragen.

<sup>10)</sup> G. V. Schulz und E. Husemann, Ztschr. physik. Chem. [B] 34, 187 [1936]; 36, 184 [1937]; G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, obenda 48, 385 [1939]; 45, 105 [1939]. <sup>11)</sup> G. V. Schulz u. G. Harborth, Angew. Chem. 59, 90 [1947].

ausgesprochene Induktionsperiode<sup>12)</sup> auf. Das wirkt sich so aus, als ob der Nullpunkt der Kurve, ohne daß deren Gestalt sich wesentlich ändert, um ein bestimmtes Zeitintervall (die Induktionsperiode) nach rechts verschoben wird. Ganz anders äußert sich die Wirkung von Nitrobenzol. Durch dieses wird, ohne daß eine Induktionsperiode auftritt, die Geschwindigkeit der Reaktion um einen bestimmten und während der Reaktion annähernd konstanten Bruchteil herabgesetzt (Kurve III). Bei Nitrosobenzol endlich scheinen die beiden Wirkungsarten kombiniert zu sein (Kurve IV).

Die Kurven II und III gehören zu Stoffgruppen, welche Foord als Inhibitoren und Verzögerer (retarder) unterscheidet. Es läßt sich indessen leicht zeigen, daß es sich hier nicht um grundsätzlich verschiedene Wirkungsarten handelt, sondern nur um quantitative Unterschiede einer gleichartigen Wirkung. Wenn keine speziellen Komplikationen auftreten, setzt ein Inhibitor die Bruttogeschwindigkeit  $v_{Br}$  nach folgender Gleichung herab:

$$v_{Br} = \frac{v_{Br(0)}}{1 + k_i c_i} \quad (1)$$

Hierbei ist  $v_{Br(0)}$  die Polymerisationsgeschwindigkeit ohne Zusatz,  $c_i$  die Konzentration des Inhibitoren und  $k_i$  eine für jeden Inhibitor charakteristische Reaktionskonstante, die Inhibierungskonstante. Letztere berechnet man nach der Gleichung

$$k_i = \frac{q_v - 1}{c_i}, \quad (2)$$

wobei

$$q_v = v_{Br(0)}/v_{Br} \quad (3)$$

ist.

Wir können nun 2 Grenzfälle unterscheiden: Ist  $k_i$  sehr groß, so ist auch, schon bei kleinen Inhibitorkonzentrationen der Nenner in Gleichung 1 so groß, daß die Bruttogeschwindigkeit praktisch auf den Wert 0 herabgesetzt wird. Nach einer bestimmten Zeit ist jedoch der Inhibitor verbraucht. Der Nenner wird dann gleich 1, und die Polymerisation setzt mit der Geschwindigkeit  $v_{Br(0)}$  ein.

Der andere Grenzfall tritt dann ein, wenn  $k_i$  klein ist. Man muß dann von vornherein  $c_i$  ziemlich hoch ansetzen, um eine merkliche Wirkung zu erhalten. Da der Verbrauch an Inhibitor aber nur durch die Geschwindigkeit des Primäraktes bestimmt wird, wird daher während der Reaktion nur ein geringer Bruchteil des Inhibitoren verbraucht, so daß  $c_i$  annähernd konstant bleibt. Der Nenner verändert sich dann während der ganzen Reaktion nur wenig, so daß wir eine auf einen konstanten Bruchteil von  $v_{Br(0)}$  herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit erhalten, wie z. B. Kurve III in Abbild. 1 zeigt.

<sup>12)</sup> Im allgemeinen versteht man unter Induktionsperiode einen Zeitraum, während dessen sich die für die eigentliche Reaktion vorbereitenden Vorgänge abspielen (z. B. Bildung aktiver Zwischenprodukte). Wir fassen hier die Induktionsperiode rein phänomenologisch auf als einen Zeitabschnitt verminderter oder unterdrückter Polymerisationsgeschwindigkeit, der der eigentlichen Reaktion vorangeht.

In der Terminologie von Foord<sup>3)</sup> ist Chinon ein Inhibitor im eigentlichen Sinn, dagegen Nitrobenzol nur ein Verzögerer (retarder). In der Art, wie wir den Vorgang bisher betrachtet haben, unterscheiden sich die beiden Zusatzstoffe jedoch nur quantitativ, d. h. beider Wirkung läßt sich durch dieselbe Geschwindigkeitsgleichung erfassen. Die nach 2 berechnete Inhibierungs- konstante ist für Chinon  $1.4 \times 10^4$ , für Nitrobenzol  $1.9 \times 10$ , sie unterscheiden sich also um 3 Größenordnungen. Wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, sind aber zwischen verschiedenen Inhibitoren Unterschiede von wesentlich tiefgreifenderer Art möglich.

Das Nitrosobenzol scheint beide Wirkungen zu vereinigen, indem eine Induktions- periode auftritt, nach deren Ablauf jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt bleibt. Möglicherweise beruht das darauf, daß bei der eigentlichen Inhibierung aus Nitro- benzol eine Verbindung entsteht, welche noch als schwacher Inhibitor weiterwirkt.

### III. Unterschiede im Wirkungsmechanismus von Inhibitoren.

Stellt man Überlegungen darüber an, in welcher Weise ein Inhibitor den Polymerisationsvorgang beeinflussen kann, so zeigen sich Unterschiede der Wirkungsart, welche unabhängig davon sind, ob es sich um einen starken oder schwachen Inhibitor handelt. Da die Polymerisationsvorgänge Kettenreaktionen sind<sup>13)</sup>, kann der Inhibitor entweder in den Kettenstart, das Kettenwachstum oder den Kettenabbruch eingreifen. Eine unmittelbare Beeinflus- sung der Geschwindigkeit, mit welcher eine Kette wächst, ist allerdings ziem- lich unwahrscheinlich, da der Wachstumsvorgang über radikalartige Zwischen- stufen verläuft<sup>7)</sup>, und daher speziellen chemischen Einwirkungen nur wenig zugänglich sein dürfte. Dagegen sind Einwirkungen auf den Primärakt und den Kettenabbruch möglich, und diese beiden Einflüsse lassen sich, wie im folgenden gezeigt wird, leicht experimentell unterscheiden.

Auf Grund der üblichen Auffassung beschleunigt der Inhibitor den Ketten- abbruch. Man hat sich das so vorzustellen, daß der Inhibitor mit der wach- senden Kette in der Weise reagiert, daß die Aktivierung verschwindet und er selbst dabei verbraucht wird. Es tritt also zu dem normalen thermischen Kettenabbruch noch ein Abbruch durch den Inhibitor hinzu, wodurch die durchschnittliche Länge der Makromoleküle herabgesetzt wird. Bleibt der Primärakt vom zugesetzten Stoff unbeeinflußt, so wird im gleichen Verhältnis wie der Polymerisationsgrad die Bruttogeschwindigkeit herabgesetzt, denn es gilt<sup>10) 14)</sup>

$$v_{Br} = v_A \cdot \bar{P},$$

worin  $v_A$  die Geschwindigkeit des Primäraktes und  $\bar{P}$  der mittlere Polymeri-

<sup>13)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer (Ber- lin), 1932, S. 149. Vergl. auch die Diskussion anschließend an die Arbeit von G.V. Schulz und F. Blaschke, Ztschr. Elektrochem. **47**, 749 [1941].

<sup>14)</sup> Das gilt nur dann, wenn keine „Übertragungsreaktion“ stattfindet, d. h. wenn die reaktionskinetische gleich der molekularen Kettenlänge ist. Das ist für Styrol an- nähernd der Fall<sup>7)</sup>. Beim Methacrylsäureester kann man nicht in dieser einfachen Weise rechnen (G. V. Schulz u. F. Blaschke, Ztschr. physik. Chem. [B] **51**, 75 [1942] sowie unveröffentlichte Versuche mit G. Harborth).

sationsgrad ist. Um zu prüfen, ob eine derartige Wirkung vorliegt, muß man also gleichzeitig die Polymerisationsgeschwindigkeit und den mittleren Polymerisationsgrad messen. Rechnet man dann nach der Gleichung

$$v_A = v_{Br}/\bar{P} \quad (4)$$

die Geschwindigkeit des Primärvorganges aus, so muß diese von der Menge des zugesetzten Inhibitors unabhängig sein und den gleichen Wert haben wie ohne Zusatz von Inhibitor.

Die Tafel 1 zeigt ein derartiges Beispiel. Man sieht, wie durch steigende Mengen des zugesetzten Nitroanilins die Bruttogeschwindigkeit<sup>15)</sup> (Spalte 2) und der mittlere Polymerisationsgrad (Spalte 4) etwa im gleichen Verhältnis herabgesetzt werden. Der Primärakt nach Gleichung 4 bleibt daher innerhalb der Fehlergrenzen unbeeinflußt (letzte Spalte). Bezeichnen wir das Verhältnis der Polymerisationsgrade ohne und mit Inhibitor mit

$$q_p = \bar{P}_0/\bar{P}, \quad (5)$$

so muß also bei dieser Art von Inhibierung

$$q_v = q_p$$

sein. Das ist, wie man sieht, beim Nitroanilin annähernd der Fall.

Tafel 1.  
Inhibierende Wirkung von *p*-Nitro-anilin auf die Polymerisation  
des Styrols (100%).

$c_i \cdot 10^3$ Mol/l	$v_{Br} \cdot 10^2$ % pro Min.	$q_v$	$\bar{P}$	$q_p$	$k_i$	$v_A \cdot 10^5$ nach (4)
0	3.85	—	2330	—	—	1.64
3.6	3.20	1.20	1975	1.18	53	1.65
7.2	2.95	1.31	1770	1.37	48	1.73
14.5	2.15	1.79	1440	1.62	49	1.50

Die eben charakterisierte Art der Einwirkung ist jedoch durchaus nicht die Regel. Das in der Tafel 1 gezeigte Beispiel ist fast das einzige, welches wir unter einer großen Anzahl untersuchter Inhibitoren auffanden. Im allgemeinen findet auch eine mehr oder weniger beträchtliche Einwirkung auf den Primär-vorgang statt, welche hemmend oder beschleunigend sein kann. In der Tafel 2 ist die Wirkung einiger Inhibitoren gezeigt, welche die Geschwindigkeit des Primäraktes herabsetzen. Man kann sich das so vorstellen, daß der Inhibitor eine starke Reaktionsfähigkeit mit dem im Primärakt entstandenen Produkt hat, so daß er von diesem einen gewissen Anteil abfängt und es dadurch daran hindert, zu einem Kettenmolekül auszuwachsen<sup>16)</sup>.

<sup>15)</sup> Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion wird in dieser Arbeit in Umsatz-% pro Min. gemessen.  $v_{Br} = 10^{-2}$  bedeutet also, daß sich in 100 Min. 1% umsetzt.

<sup>16)</sup> Bei katalytischen Umsetzungen kann auch der Inhibitor den Katalysator oder ein sich zwischen diesem und dem Monomeren bildendes aktives Zwischenprodukt abfangen bzw. unwirksam machen. Das trifft aber bei den hier am Styrol untersuchten Vorgängen nicht zu, da dieses rein thermisch polymerisiert<sup>10)</sup>.

Bei dieser Art von Inhibitoren ist offenbar

$$q_v > q_p.$$

Tafel 2.

Einige Startabbruch-Inhibitoren<sup>17).</sup>

$c_i \cdot 10^3$	$v_{Br} \cdot 10^2$	$q_v$	$\bar{P}$	$q_p$	$k_i \cdot 10^2$	$v_A \cdot 10^5$
1.8-Dinitro-naphthalin						
0	3.85	—	2330	—	—	1.64
4.6	1.43	2.70	1345	1.74	2.5	1.07
9.2	0.84	5.3	1050	2.65	2.6	0.80
23.0	0.40	11.1	745	3.13	2.1	0.54
Hydrazobenzol						
5.5	1.41	2.72	835	2.79	3.18	1.69
10.9	0.64	6.00	594	3.92	3.52	1.08
27.2	0.28	13.7	368	6.35	3.07	0.76
Tetraphenyl-oktatetraen <sup>18).</sup>						
2.4	2.02	1.91	1850	1.26	2.3	1.09
4.9	1.32	2.82	1355	1.72	2.45	0.97
9.7	0.87	4.43	1090	2.13	2.15	0.80

Im Falle des Phenylnitroäthylens findet man, wie die Tafel 3 zeigt, die umgekehrte Wirkung. Dieser Stoff beschleunigt den Primärakt, setzt aber gleichzeitig den Polymerisationsgrad so stark herab, daß die erstgenannte Wirkung überkompenziert wird, und im ganzen eine Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit eintritt. Wie in einer weiteren Arbeit gezeigt werden wird, kann auch ein sehr starker Inhibitor wie das Chinon nach diesem Schema reagieren. Bei dieser Art von Inhibitoren muß offenbar

$$q_v < q_p$$

sein.

Tafel 3.  
Wirkung von Phenylnitroäthylen (Nitrostyrol)<sup>18).</sup>

$c_i \cdot 10^3$	$v_{Br} \cdot 10^2$	$q_v$	$\bar{P}$	$q_p$	$k_i \cdot 10^2$	$v_A \cdot 10^5$
0	3.85	—	2330	—	—	1.64
6.7	1.77	2.18	553	4.21	3.0	3.2
13.4	1.22	3.15	345	6.75	2.7	3.5
26.8	0.70	5.50	215	10.9	2.5	3.3

<sup>17)</sup> Die Inhibitionskonstante wurde bei diesen Inhibitoren nach der Gleichung

$$k_i = \frac{\sqrt{q_v q_p} - 1}{c_i}$$

berechnet. Die genauere Begründung hierfür wird an anderer Stelle gegeben werden.

<sup>18)</sup> Das Tetraphenyl-oktatetraen und das Phenylnitroäthylen wurden uns freundlicherweise von Hrn. Prof. G. Wittig zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

#### IV. Systematik der Inhibitoren bzw. Regler.

Auf Grund der geschilderten Versuchsergebnisse können wir die Inhibitoren und damit auch die Regler ihrer Wirkung nach in folgende 4 Klassen eintheilen:

I. Abbruchregler: Der Regler beschleunigt allein den Kettenabbruch. Die Kettenlänge und die Polymerisationsgeschwindigkeit werden daher im gleichen Verhältnis herabgesetzt; es ist  $q_v = q_p$ . Der Quotient  $v_{Br}/\bar{P}$  ist, da die Geschwindigkeit des Primäraktes vom Inhibitor unbeeinflußt bleibt, unabhängig von der Inhibitorkonzentration.

II. Startregler: Der Regler setzt die Geschwindigkeit des Primäraktes herab, ohne in den Kettenabbruch einzutreten. In solchen Fällen wird die Bruttogeschwindigkeit verringert, dagegen bleibt der Polymerisationsgrad konstant oder wird vergrößert. Es ist dann  $q_p \leq 1$ . Wir haben Regler dieses Typus bei unseren Versuchen am Styrol bisher nicht gefunden. Derartige Wirkungen sind besonders bei katalytisch ausgelösten Polymerisationen zu erwarten. Diese haben meist einen aus mehreren Teilreaktionen zusammengesetzten Primärakt, bei welchem aktive Stoffe auftreten, welche chemisch von anderer Art sind als die wirksame Gruppe am Ende der wachsenden Kette<sup>19)</sup>. Daher sind in solchen Fällen Inhibitoren denkbar, welche einen aktiven Zwischenstoff ausschalten, aber eine einmal im Wachstum befindliche Kette nicht mehr angreifen.

III. Startabbruchregler: Die Wirkung der beiden erstgenannten Typen ist hier vereinigt. Es wird gleichzeitig die Kettenlänge und die Geschwindigkeit des Primäraktes herabgesetzt. Der Quotient  $v_{Br}/\bar{P}$  nimmt also mit steigender Inhibitorkonzentration ab, und ferner gilt  $q_v > q_p$ .

Diese Reglerklasse scheint die häufigste zu sein. Das ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß das beim Primärakt entstehende Produkt von ähnlicher chemischer Beschaffenheit ist wie die reaktionsfähige Gruppe am Ende einer wachsenden Kette, was besonders leicht mit der Radikalkettentheorie vereinbar ist. Man hat dann nur anzunehmen, daß die wachsende Kette in ihren allerersten Stadien besonders reaktionsfähig gegenüber dem Inhibitor ist.

IV. Kompensationsregler: Es wird zwar der Primärakt beschleunigt (Anstieg von  $v_{Br}/\bar{P}$  mit der Inhibitorkonzentration), jedoch die Kettenlänge gleichzeitig so stark herabgesetzt, daß dadurch die erste Wirkung überkompenziert wird. Es gilt dann  $q_v < q_p$ . Diese Wirkung scheint bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht selten vorzukommen.

Man kann aus Beobachtungen der hier geschilderten Art nicht erkennen, ob der zugesetzte Stoff zuerst den Start beschleunigt und dann durch die gestarteten Ketten als Inhibitor verbraucht wird, oder ob er etwa bei der Inhibierung in eine radikalische Form übergeht und dadurch erst neue Ketten startet. Im letzten genannten Fall würde er primär nicht den Start beschleunigen, sondern würde nur im Sinne einer „Übertragungsreaktion“ wirken. Man kann somit theoretisch die Kompensationsregler in

<sup>19)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, Ztschr. physik. Chem. [B] **39**, 246 [1938]; G. V. Schulz u. F. Blaschke, ebenda **51**, 75 [1942]; S. Kamenskaja u. S. Medwedew, Acta physikochemica USSR. **13**, 565 [1940].

2 Untergruppen einteilen. Die erste Gruppe reagiert als Inhibitor und Startbeschleuniger, die zweite Gruppe als Inhibitor und Kettenüberträger. Ob ein Kompensationsregler zur ersten Gruppe gehört, könnte man unter Umständen an seiner Wirkung auf ein Monomeres, welches rein thermisch nicht polymerisiert, erkennen. In einem solchen müßte er eine schwache Polymerisation anregen.

Die Regler der Klasse IV gehen in Beschleuniger über, wenn die kettenabbrechende Wirkung die beschleunigende Wirkung auf den Primärakt nicht mehr überwiegt. Im Grenzfall bleibt dann nur die Beschleunigung des Primäraktes übrig, wie es z. B. bei den Peroxyden der Fall ist<sup>19)</sup> <sup>20)</sup>.

Bei Zutreffen eines Radikalkettenmechanismus kann man von der Möglichkeit einer unmittelbaren Einwirkung auf die Wachstumsreaktion sowie einer Hemmung des Kettenabbruchs auf chemischem Wege absehen, so daß die angegebene Systematik vollständig ist.

#### V. Stabilisatoren, Regler und Lenker.

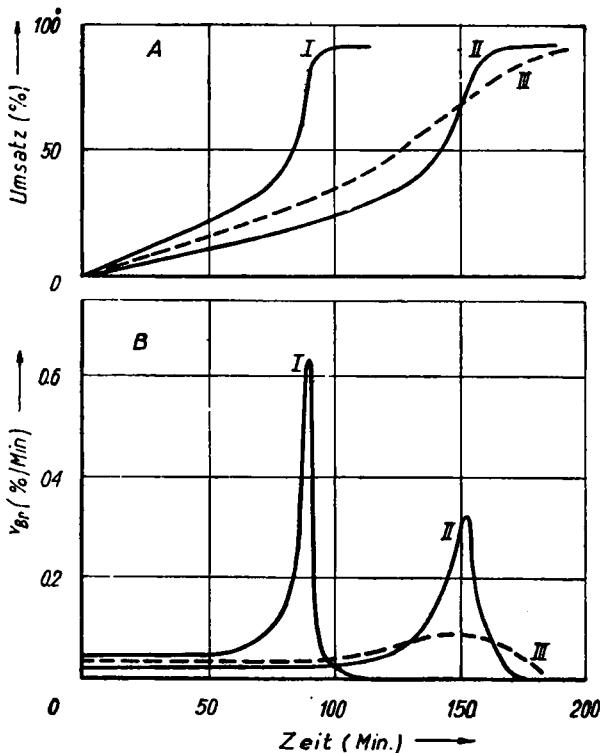
Bei der praktischen Verwendung von Inhibitoren sind die im Abschnitt II gemachten quantitativen Unterschiede von großer Bedeutung. Die starken Inhibitoren werden zur Verhinderung von Polymerisationsvorgängen verwendet, z. B. zur Stabilisierung des monomeren Ausgangsmaterials. Die schwachen Inhibitoren dagegen verwendet man zur Regelung ihres Verlaufes, weshalb man sie auch als Regler bezeichnet. Da es bei der Regelung technischer Polymerisationsprozesse nicht nur auf die Geschwindigkeit sondern auch auf den Polymerisationsgrad des Reaktionsproduktes ankommt, ist hier die Berücksichtigung der speziellen Reglerwirkung von erheblicher Bedeutung.

Ein durchsichtiges Beispiel für eine solche Reaktionsregelung durch Zusatz eines schwachen Inhibitors ist die Einwirkung von Tetranitromethan auf die Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters. Diese Reaktion unterliegt einer starken Selbstbeschleunigung, so daß in gewissen Stadien der Reaktion die Geschwindigkeit eine sehr heftige, explosionsartige Steigerung erfährt. Wie an anderer Stelle genauer ausgeführt werden soll, beruht diese Selbstbeschleunigung darauf, daß die im Wachstum befindlichen Ketten durch die bereits im Reaktionsgemisch befindlichen Makromoleküle an der Diffusion gehindert werden. Dadurch wird der Kettenabbruch, der eine Reaktion zweier wachsender Ketten miteinander ist, behindert<sup>21)</sup>. Man kann nun an Stelle des ausbleibenden „thermischen“ Kettenabbruchs einen künstlichen einführen, indem man dem Ausgangsmaterial einen Inhibitor zusetzt.

<sup>20)</sup> Neuerdings behauptet Breitenbach (B. **76**, 1088 [1943]), daß Peroxyde auch den Kettenabbruch beschleunigen. Die Ergebnisse von Breitenbach sind jedoch wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß seine Molekulargewichte nicht richtig sind. Die kryoskopische Methode ist bei Stoffen mit Kettenmolekülen nur mit äußerster Vorsicht zu gebrauchen. Vergl. H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez-Herrera, B. **68**, 2346 [1935]; H. Staudinger u. G. V. Schulz, ebenda **70**, 1577 [1937]; F. Klages, Koll. Ztschr. **93**, 19 [1940].

<sup>21)</sup> G. V. Schulz u. G. Harborth, Makromol. Chem. **1** [1947], im Druck.

In Abbild. 2 ist ein solcher Versuch mit Tetranitromethan als Inhibitor dargestellt<sup>22)</sup>. Die Kurven I und II zeigen die Polymerisation bei zwei Konzen-



Abbild. 2.

Wirkung eines Reglers auf einen selbstbeschleunigten Polymerisationsverlauf (Monomeres: Methacrylsäuremethylester; Regler: Tetranitromethan; Polymerisationstemperatur 70°)

- I. Zusatz von 0,5% Benzoylperoxyd, II. Zusatz von 0,125% Benzoylperoxyd,
- III. Zusatz von 0,5% Benzoylperoxyd + 0,5% Tetranitromethan.
- (A = Zeit-Umsatz-Kurven. B = Zeit-Geschwindigkeits-Kurven)

trationen von Benzoylperoxyd, das hier als Beschleuniger zugesetzt worden ist. Man erkennt besonders an Abbild. 2 B die sehr starke Selbstbeschleunigung der Reaktion, die eintritt, wenn ein Umsatz von etwa 25% erreicht ist. Durch Zusatz von 0,5% Tetranitromethan wird der Reaktionsverlauf „geglättet“. Die Zeit bis zum Umsatz von 90% ist bei der Kombination von 0,5% Benzoylperoxyd mit 0,5% Tetranitromethan etwa gleich groß wie bei 0,125% Benzoylperoxyd allein, jedoch wird dieser Umsatz jetzt in einer ungefähr gleichmäßig ansteigenden Kurve erreicht. Viele technisch angewandte Reglerwirkungen dürften auf einem ähnlichen Prinzip beruhen.

<sup>22)</sup> Unveröffentlichte Versuche von G. Harborth.

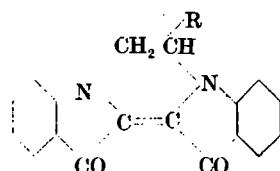
In anderen Fällen erreicht man es anscheinend bei technischen Polymerisationen, daß die Reaktion in eine bestimmte Richtung geleitet wird. Derartige Stoffe sollte man statt Regler lieber Reaktionslenker nennen, da es sich — mindestens in der Auswirkung — um Prozesse anderer Art handelt als bei den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Vorgängen.

#### 41. Rudolf Pummerer und Fritz Reuss: Über *N,N*-Vinylen-indigo. III. Mitteil. über Indigofarbstoffe mit erzwungener *cis*-Stellung.

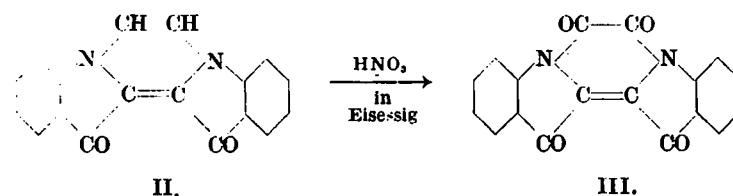
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 8. Januar 1947.)

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von *N,N'*-Acrylsäureester-indigo aus Dehydroindigo und Acrylsäuremethylester fällt der schwer lösliche *N,N'*-Vinyl-en-indigo an. Dieser kann auch synthetisiert werden bei Ersatz des Acylesters durch Propiolsäureester, wobei Kohlenoxyd auftritt. Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig führt den Vinylenindigo in *N,V'*-Oxalyl-indigo über; beim Kochen mit Eisessig allein entsteht unter Abspaltung der Vinylenbrücke Indigo und Dehydroindigoacetat.

In der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> war die Anlagerung von Styrol und verwandten Verbindungen an Dehydroindigo beschrieben worden, wobei eine Heterodiensynthese unter Bildung von Abkömmlingen des *N,N'*-Äthylen-indigos (I) eintritt, in dem R den Phenyl-, Anisylrest usw. bedeutet.



1



Zu der Stammsubstanz dieser Verbindungen, dem *N,N'-Äthylen-indigo* selbst, waren wir durch Anlagerung von Acrylsäureester an Dehydroindigo mit folgender Decarboxylierung des primär entstandenen Acrylsäureesterindigos

<sup>1)</sup> R. Pummerer u. H. Fiesselmann, A. 544, 206 [1940].