

Zur Reaktionskinetik der Inhibitor- und Reglerwirkungen bei Polymerisationsreaktionen¹⁾

von

G. V. Schulz, H. Kämmerer und I. Lorenz,
experimentell mitbearbeitet von M. Strassberger

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock

4 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1944)

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, daß zwischen starken und schwachen Inhibitoren (Reglern) kein grundsätzlicher sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Ihrer Wirkung nach lassen sich die Inhibitoren und damit auch die Regler in folgende 4 Klassen einteilen:

I. Abbruchregler, welche eine zusätzliche Abbruchreaktion verursachen und daher die Reaktionsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad im gleichen Verhältnis herabsetzen.

II. Startregler, welche die Startgeschwindigkeit durch Beseitigung eines Teiles des „Primärproduktes“ hemmen.

III. Start-Abbruchregler, welche die Wirkung I und II kombinieren.

IV. Kompensationsregler, welche auf den Start beschleunigend wirken, zugleich aber den Kettenabbruch noch stärker beschleunigen, so daß im ganzen eine Verlangsamung der Bruttogeschwindigkeit erfolgt.

Durch gleichzeitige Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades kann man für jeden Inhibitor leicht entscheiden, welcher Klasse er angehört, und seine charakteristischen Reaktionskonstanten bestimmen. Eine vorläufige Übersicht über eine Anzahl von Inhibitoren wird gegeben.

Der starke Inhibitor Chinon gehört zur Klasse IV, da er nicht nur die Ketten abbricht, sondern auch den Primärakt stark beschleunigt. — Die Länge der Induktionsperiode ist unter Stickstoff der Chinonkonzentration ungefähr proportional. Sauerstoff verlängert die Induktionsperioden derart, daß diese Proportionalität verschwindet. Die Verlängerung beruht wahrscheinlich darauf, daß bei der Inhibierung entstandenes Hydrochinoñ wieder zum Chinon regeneriert wird. Die Zusammenhänge zwischen Induktionsperiode, reaktionskinetischer Kettenlänge und Polymerisationsgrad werden erörtert.

I. Einleitung.

Ebenso wie andere Kettenreaktionen lassen sich auch Polymerisationsvorgänge durch in geringen Mengen zugesetzte Stoffe stark hemmen.

¹⁾ 16. Mitteilung über die Kinetik der Kettenpolymerisationen; 15. Mitteilung: G. V. Schulz und G. Harborth, im Druck.

Wird die Polymerisation vollständig unterdrückt, so spricht man von Inhibitoren im eigentlichen Sinne. Diese werden, wie Arbeiten von Breitenbach und Mitarbeitern²⁾³⁾ sowie von Foord⁴⁾ zeigten, während des Inhibierungsprozesses verbraucht, so daß bei Zusatz einer bestimmten Menge eines derartigen Stoffes die Polymerisation nur während eines bestimmten Zeitraumes (Induktionsperiode) unterdrückt wird, welcher umso 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. Foord⁴⁾ 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 mannigfache Übergänge bestehen, als starke und schwache Inhibitoren bezeichnen.⁵⁾ Zur letzterwähnten Gruppe gehören viele in der Technik als Regler verwandte Stoffe.

Gewöhnlich nimmt man an, daß der zugesetzte Stoff das Wachstum der in Entstehung befindlichen Kettenmoleküle unterbricht. Seine Wirkung besteht dann darin, daß die Reaktion verlangsamt und gleichzeitig die Kettenlänge der entstandenen Polymeren herabgesetzt wird. Diese Vorstellung ist besonders von Jeu und Alyea⁶⁾ zu einer reaktionskinetischen Analyse verwendet worden, bei welcher die Reaktionskonstanten einer Reihe von Inhibitoren erstmals bestimmt wurden. Allerdings ist die Analyse der amerikanischen Autoren insofern unvollständig, als sie keine Molekulargewichtsbestimmungen ausführten. Breitenbach und Horeyshy²⁾ wiesen dann für das Chinon, einen starken Inhibitor, nach, daß er die Kettenlänge des entstehenden Polystyrols herabsetzt.

Im allgemeinen ist jedoch ein derartiger Mechanismus noch nicht

²⁾ J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeysky, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 1438 (1938).

³⁾ J. W. Breitenbach u. H. L. Breitenbach, Z. physik. Ch. A **190**, 361 (1942).

⁴⁾ H. G. Foord, J. Chem. Soc. (London) **48**, 1940.

⁵⁾ Vergl. G. V. Schulz, Reaktionskinetik der Polymerisationsvorgänge in Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe. 2. Aufl. Leipzig 1942.

⁶⁾ K. K. Jeu u. H. N. Alyea, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2527 (1931).

nachgewiesen und sein Zutreffen 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.⁷⁾ In solchen Fällen wird der Start der Ketten verlangsamt, und dieses sollte sich, wie noch gezeigt werden wird, so auswirken, daß die Geschwindigkeit der Reaktion verringert, dagegen der Polymerisationsgrad der entstehenden Makromoleküle gleich bleibt oder vergrößert wird.

Für die Beherrschung der Inhibitor- und Reglerwirkungen wäre es wichtig, in jedem Einzelfall angeben zu können, in welchen Teilvorgang der Inhibitor eingreift. Wie im folgenden gezeigt 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 dann mit Erfolg bearbeitet werden können, wenn eine genaue kinetische 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, wie es Kern und Feuerstein⁸⁾ in einer interessanten Untersuchung taten, isoliert, so kann erst eine genauere kinetische Analyse Aufschluß darüber geben, bei welchem Teilprozeß diese Verbindungen entstanden sind, insbesondere, ob man in ihnen Produkte des eigentlichen Inhibierungsprozesses vor sich hat.

In der vorliegenden Arbeit wird die hemmende Wirkung einer größeren Anzahl von Stoffen auf die thermische Polymerisation des Styrols nach den oben dargestellten Gesichtspunkten untersucht. Es sollte hierbei zunächst ein Überblick über die verschiedenen Wirkungsmöglichkeiten inhibierender Stoffe gewonnen werden. Das Styrol wurde deshalb als „Substrat“ gewählt, weil es sich rein thermisch, also ohne Zusatz eines weiteren Stoffes, zur Polymerisation anregen läßt, und weil ferner die Reaktionskinetik der thermischen Styrolpolymerisation aus früheren Untersuchungen gut bekannt ist.⁹⁾

⁷⁾ Vergl. W. Kern, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Techn. der makromol. Stoffe Bd. 2 (1942).

⁸⁾ W. Kern u. K. Feuerstein, J. prakt. Chem. 158, 186 (1941).

⁹⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. ph. Ch. (B) 34, 187 (1936); 36, 184 (1937). — G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, ebenda 43, 385 (1939); 45, 105 (1939). — G. V. Schulz, Z. Elektrochemie 47, 265 (1941).

II. Überblick über die verschiedenen Wirkungsarten von Inhibitoren.

Nimmt man Zeit-Umsatz-Kurven von Polymerisationsvorgängen bei Zusatz inhibierender Stoffe auf, so erhält man, wie schon Foord⁴⁾ bemerkte, sehr verschiedene Kurventypen. In Abb. 1 sind einige charakteristische Zeitverläufe dargestellt. Bei Zusatz von Chinon (Kurve II) tritt eine ausgesprochene Induktionsperiode auf. Das wirkt sich so aus, als ob der Nullpunkt der Kurve, ohne daß deren Gestalt sich wesentlich

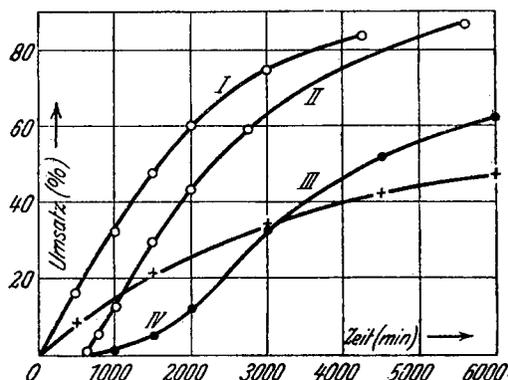


Abb. 1. Zeit-Umsatz-Kurven von Styrol bei Zusatz verschiedener Inhibitoren bei 100° C. — I. Styrol allein, thermisch. II. Zusatz von 0,1% Chinon (starker Inhibitor). III. Zusatz von 0,5% Nitrobenzol (schwacher Inhibitor). IV. Zusatz von 0,2% Nitrosobenzol (starker Inhibitor mit Nachwirkung).

ändert um ein bestimmtes Zeitintervall (die Induktionsperiode) nach rechts verschoben wird. Die Wirkung von Nitrobenzol äußert sich ganz anders. 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 zwei Stoffgruppen an, welche Foord als Inhibitoren und Verzöger (retarder) unterscheidet. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß es sich hier nicht um grundsätzlich verschiedene Wirkungsarten handelt, sondern nur um quantitative Unterschiede einer gleichartigen Wirkung. Wie noch im nächsten Abschnitt genauer ausgeführt wird, setzt ein Inhibitor die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation v_B nach folgender Gleichung herab:

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

Hierin ist $v_{Br(0)}$ die Polymerisationsgeschwindigkeit ohne Zusatz, c_i die Konzentration des Inhibitors und k_i eine für jeden speziellen Inhibitor charakteristische Reaktionskonstante. Wir können nun zwei Grenzfälle unterscheiden: Ist k_i sehr groß, so ist auch schon bei kleinen Inhibitor-konzentrationen der Nenner in (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 auf, wenn k_i verhältnismäßig klein ist. Man muß dann von vorn herein c_i ziemlich hoch ansetzen, um eine merkbare Wirkung zu erhalten. Da der Verbrauch an Inhibitor nur durch die Geschwindigkeit des Primäraktes bestimmt wird, wird dann während der Reaktion nur ein geringer Bruchteil des insgesamt vorhandenen Inhibitors verbraucht, so daß c_i annähernd konstant bleibt. Der Nenner verändert sich daher während der ganzen Reaktion nur wenig, so daß wir eine um einen annähernd konstanten Bruchteil herabgesetzte Polymerisationsgeschwindigkeit erhalten, wie z. B. Kurve III in Abbildung 1 zeigt. Die Inhibierungskonstante k_i ist für Chinon etwa $1,5 \cdot 10^4$ und für Nitrobenzol etwa 19, sie unterscheiden sich also um 3 Größenordnungen.

Das Nitrosobenzol (Kurve IV) scheint beide Wirkungen zu vereinigen, indem eine Induktionsperiode auftritt, nach deren Ablauf jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt bleibt. Möglicherweise beruht das darauf, daß bei der eigentlichen Inhibierung aus dem Nitrosobenzol ein Körper entsteht, welcher noch als schwacher Inhibitor weiter wirkt.

Man sieht aus diesen Befunden, daß zwischen starken und schwachen Inhibitoren in der Art der Einwirkung auf den Polymerisationsvorgang keine grundsätzlichen, sondern nur quantitative Unterschiede bestehen. Bei der praktischen Anwendung sind diese Unterschiede allerdings von maßgebender Bedeutung. Die starken Inhibitoren werden zur Verhinderung von Polymerisationsvorgängen (z. B. zur Stabilisierung des monomeren Ausgangsmaterials) verwendet, dagegen die schwachen Inhibitoren zur Regelung ihres Verlaufes, weshalb sie auch als Regler bezeichnet werden.

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. Um dieses zu erkennen

gehen wir davon aus, daß die Polymerisation eine Kettenreaktion ist,¹⁰⁾ die in folgende Teilprozesse zerfällt:¹¹⁾ Primärakt (Kettenstart), Kettenwachstum und Kettenabbruch. Eine zugesetzte Substanz kann grundsätzlich in jeden dieser Teilvorgänge eingreifen. Eine unmittelbare Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit ist allerdings unwahrscheinlich, weil der Wachstumsvorgang über radikalartige Zwischenstufen verläuft¹²⁾ und daher speziellen chemischen Einwirkungen nur wenig zugänglich sein dürfte. Dagegen sind Einwirkungen auf den Primärakt und auf den Kettenabbruch möglich, und diese beiden Einflüsse lassen sich, wie im folgenden gezeigt wird, leicht experimentell unterscheiden.

Die übliche Auffassung der Inhibitoren-Wirkung nimmt an, daß der Inhibitor den Kettenabbruch beschleunigt. Man hat sich das so vorzustellen, daß der Inhibitor mit einer im Wachstum befindlichen Kette derart reagiert, daß die Aktivierung verschwindet und er selbst verbraucht wird. Es tritt also zu dem normalen thermischen Kettenabbruch noch ein Abbruch durch den Inhibitor hinzu, wodurch die Länge der Makromoleküle, gemessen am Polymerisationsgrad, herabgesetzt wird. Bleibt der Primärakt vom zugesetzten Stoff unbeeinflusst, so wird im gleichen Verhältnis wie der Polymerisationsgrad die Bruttogeschwindigkeit herabgesetzt⁹⁾¹³⁾, denn es gilt

$$v_{Br} \Rightarrow v_A \cdot \bar{P} \quad (2)$$

worin v_A die Geschwindigkeit des Primäraktes und \bar{P} der mittlere Polymerisationsgrad 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

$$v_A = \frac{v_{Br}}{\bar{P}} \quad (2a)$$

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

¹⁰⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen. Springer, Berlin 1912 (S. 132). Vergl. auch G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. Elektrochem. 47, 760 (1941).

¹¹⁾ G. V. Schulz u. G. Wittig, Naturwiss. 27, 387, 456 (1939). — G. V. Schulz, Z. Elektrochemie 47, 265 (1941).

¹²⁾ G. V. Schulz u. G. Wittig, Naturwiss. 27, 387, 456 (1939); G. V. Schulz, Z. Elektrochemie 47, 265 (1941).

¹³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 50, 116 (1941).

Tabelle 1 zeigt ein derartiges Beispiel. Man sieht wie durch steigende Mengen des zugesetzten Nitroanilins (1. Spalte) die Bruttogeschwindigkeit (Spalte 2)*) und der Polymerisationsgrad (Spalte 4) etwa im gleichen Verhältnis herabgesetzt werden. Der Primärakt nach (2a) bleibt innerhalb der Fehlergrenzen unbeeinflusst (letzte Spalte).

Tabelle 1.
Inhibierende Wirkung von *p*-Nitranilin.
(Beispiel für Abbruchregler.)

$c_i \cdot 10^3$	$v_{Br} \cdot 10^2$	q_v	\bar{P}	q_p	k_i nach (10)	$v_A \cdot 10^5$ nach (2a)
0	3,85	1,0	2330	1,0	—	1,64
3,6	3,20	1,20	1975	1,18	53	1,65
7,2	2,95	1,31	1710	1,37	48	1,73
14,5	2,15	1,79	1440	1,62	49	1,50

Tabelle 2.
Einige Start — Abbruchregler.

$c_i \cdot 10^3$	$v_{Br} \cdot 10^2$	q_v	\bar{P}	q_p	k_i nach (14)	$v_A \cdot 10^5$ nach (2a)
Dinitronaphtalin 1,8						
0	3,85	1,0	2330	1,0	—	1,64
4,6	1,43	2,70	1345	1,74	$2,5 \cdot 10^2$	1,07
9,2	0,84	5,3	1050	2,65	$2,6 \cdot 10^2$	0,80
23,0	0,40	11,1	745	3,13	$2,1 \cdot 10^2$	0,54
Hydrazobenzol						
5,5	1,41	2,72	835	2,79	$3,18 \cdot 10^2$	1,69
10,9	0,64	6,00	594	3,92	$3,52 \cdot 10^2$	1,08
27,2	0,28	13,7	368	6,35	$3,07 \cdot 10^2$	0,76
Tetraphenylotatetraen						
2,4	2,02	1,91	1850	1,26	$2,3 \cdot 10^2$	1,09
4,9	1,32	2,82	1355	1,72	$2,45 \cdot 10^2$	0,97
9,7	0,87	4,43	1090	2,13	$2,15 \cdot 10^2$	0,80

Die eben charakterisierte Art der Einwirkung ist jedoch durchaus nicht die Regel. Das in Tabelle 1 gebrachte Beispiel ist fast das einzige,

*) Die Bruttogeschwindigkeit wird in dieser Arbeit in Umsatz-% pro Minute gemessen. — $v_{Br} = 10^{-2}$ bedeutet also, daß in 100 min. 1% umgesetzt wird.

welches wir unter einer großen Anzahl untersuchter Inhibitoren aufanden. Im allgemeinen findet eine mehr oder weniger beträchtliche Einwirkung auf den Primärakt statt, welche hemmend oder beschleunigend sein kann. In Tabelle 2 ist die Wirkung von Inhibitoren gezeigt, welche die Geschwindigkeit des Primäraktes herabsetzen. Man kann sich das so vorstellen, daß der Inhibitor eine starke Reaktionsfähigkeit mit dem im Primärakt entstehenden Produkt hat, so daß er von diesem einen gewissen Anteil abfängt und es dadurch daran hindert, zu einem Kettenmolekül auszuwachsen.

Im Falle des Phenylnitroäthylens findet man, wie Tabelle 3 zeigt, die umgekehrte Wirkung. Diese Substanz beschleunigt den Primärakt, setzt aber gleichzeitig den Polymerisationsgrad so stark herab, daß die erstgenannte Wirkung überkompensiert wird, und im Ganzen eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Wie im Abschnitt IV gezeigt wird, kann auch ein sehr starker Inhibitor wie z. B. das Chinon nach diesem Schema reagieren.

Tabelle 3.

Inhibierende Wirkung von Phenylnitroäthylen (Nitrostyrol).
(Beispiel für Kompensationsregler.)

$c_i \cdot 10^3$	$v_{Br} \cdot 10^2$	q_v	\bar{P}	q_p	k_i nach (14)	$v_A \cdot 10^5$
0	3,85	1,0	2330	1,0	—	1,64
6,7	1,77	2,18	553	4,21	$3,0 \cdot 10^2$	3,2
13,4	1,22	3,15	345	6,75	$2,7 \cdot 10^2$	3,5
26,8	0,70	5,50	215	10,9	$2,5 \cdot 10^2$	3,3

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

I. Abbruchregler. Der Regler beschleunigt allein den Kettenabbruch. Die Kettenlänge und die Bruttogeschwindigkeit werden daher im gleichen Verhältnis herabgesetzt. Der Quotient v_{Br}/\bar{P} ist also unabhängig von der Inhibitorkonzentration.

II. Startregler. Der Regler setzt die Geschwindigkeit des Primäraktes herab, ohne in den Kettenabbruch einzugreifen. In solchen Fällen sollte, wie im nächsten Abschnitt genauer ausgeführt wird, die Bruttogeschwindigkeit verringert, dagegen der Polymerisationsgrad vergrößert werden oder unbeeinflusst bleiben. Wir haben Regler dieses Typus bisher noch nicht gefunden.

III. Start-Abbruch-Regler. Die Wirkung der beiden erstgenannten Typen ist hier vereinigt. Es wird gleichzeitig der Polymerisationsgrad und die Geschwindigkeit des Primäraktes herabgesetzt. Der Quotient v_{Br}/\bar{P} nimmt also mit steigender InhibitorKonzentration ab.

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 die erste Wirkung überkompensiert wird. Diese Wirkung scheint bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht selten vorzukommen.

Am häufigsten scheinen Regler der Klasse III 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 frühesten Stadien besonders reaktionsfähig mit dem Inhibitor ist.

Die Regler der Klasse IV gehen in Beschleuniger über, wenn die kettenabbrechende Wirkung die beschleunigende Wirkung auf den Primärakt nicht mehr kompensiert. Im Grenzfall bleibt dann nur die Beschleunigung des Primäraktes übrig, wie es z. B. bei den Peroxyden der Fall ist¹⁴⁾¹⁵⁾.

Bei technischen Polymerisationsreaktionen werden häufig Zusätze verwendet, welche die Polymerisation in bestimmte Richtungen lenken, wobei natürlich auch Geschwindigkeitsänderungen eintreten können. Solche Stoffe werden wohl auch gelegentlich als Regler bezeichnet. Man sollte sie jedoch besser Polymerisationslenker nennen.

Eine echte Reglerwirkung ist es jedoch, wenn durch Zusatzstoffe ein explosiver Reaktionsverlauf unterdrückt wird. Explosionen bzw. autokatalytisch beschleunigte Polymerisationsprozesse kommen oft dadurch zustande, dass das bereits entstandene und im Reaktionsgemisch

¹⁴⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39**, 246 (1938). — G. V. Schulz u. F. Blaschke, ebenda **51**, 75 (1942). — S. Kamenskaja u. S. Medwedew, Acta physicochim. USSR. **13**, 565 (1940).

¹⁵⁾ Neuerdings behauptet Breitenbach [Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 1088 (1943)], daß Peroxyde auch den Kettenabbruch beschleunigen. Die Ergebnisse von Breitenbach sind jedoch wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß seine Molekulargewichte falsch sind. Die kryoskopische Methode ist bei Stoffen mit Kettenmolekülen nur mit äußerster Vorsicht zu gebrauchen. Vergl. H. Staudinger, W. Kern u. Jimenez-Herrera, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 2346 (1935). — F. Klages, Koll. Z. **93**, 19 (1940). — H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 1577 (1937).

befindliche Polymere den Kettenabbruch hemmt. Solche Reaktionsverläufe können durch Zusatz eines Reglers „normalisiert“ werden, indem dieser die Aufrechterhaltung eines ungefähr konstanten Kettenabbruchs besorgt.

III. Genauere Charakterisierung schwacher Inhibitoren (Regler).

Um einen Regler seiner Wirkung nach zu charakterisieren, genügt es nicht, nur eine einzige Konstante anzugeben, da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die inhibierende Wirkung zusammengesetzter Natur ist. Speziell ist es nötig, die Einwirkung auf den Primärakt von der auf den Kettenabbruch zu trennen. Am hypothese-freisten geschieht dieses, indem man die Einwirkung jedes Reglers auf Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad für eine Reihe von Konzentrationen mißt, und aus den Versuchen entnimmt, bei welcher Konzentration Bruttogeschwindigkeit, Polymerisationsgrad und nach (2a) berechnete Startgeschwindigkeit auf einen bestimmten Bruchteil herabgesetzt sind. Wir werden im folgenden die Konzentration, bei welcher eine dieser drei Größen auf die Hälfte ihres Nullwertes herabgesetzt wird, als Halbierungskonzentration $c_{1/2}$ bezeichnen. In Tabelle 4 sind in der 4. bis 6. Spalte die so ermittelten Halbierungskonzentrationen für eine Anzahl von Reglern zusammengestellt.

Reaktionskinetisch schärfer erfassen läßt sich die Einwirkung auf den Kettenabbruch. Hierauf soll noch etwas näher eingegangen werden, da wir versucht haben, dem Zusammenhang zwischen kettenabbrechender Wirkung und Konstitution des Reglers nachzugehen, in der Hoffnung, hierdurch auch Genaueres über die bisher noch nicht vollständig geklärte Natur des Kettenwachstums zu erfahren.

Am einfachsten erhält man für Regler der Klasse I eine für den Kettenabbruch charakteristische Konstante. Wir führen zur Charakterisierung der Wirkung die beiden Quotienten

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

und

$$q_p = \bar{P}_0/\bar{P} \quad (3b)$$

ein, in denen $v_{Br(0)}$ und \bar{P}_0 Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad ohne Inhibitorzusatz, v_{Br} und \bar{P} die beiden Größen bei Zusatz von Inhibitor sind. Für einen reinen Abbruchregler gilt dann, entsprechend dem im vorigen Abschnitt Gesagten

$$q_v = q_p \quad (4)$$

Entsprechend der üblichen Theorie der Kettenreaktionen¹⁶⁾ ist die durchschnittliche Kettenlänge und damit der Polymerisationsgrad durch die Wahrscheinlichkeit β bestimmt, daß der nächste Reaktionsschritt einer wachsenden Kette der Kettenabbruch ist. Danach ist

$$\bar{P} = 1/\beta \quad (5)$$

Bezeichnen wir die „thermische“ Abbruchwahrscheinlichkeit mit β_0 und die Wahrscheinlichkeit des Abbruchs durch den Inhibitor mit β_i , dann ist

$$\beta = \beta_0 + \beta_i. \quad (6)$$

Nehmen wir ferner an, daß β_i , der Inhibitorkonzentration proportional ist, so ist

$$\beta_i = \alpha c_i \quad (7)$$

Aus (5), (6) und (7) folgt

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta_0 + \alpha c_i}. \quad (8)$$

Da für $c_i = 0$, $\bar{P} = \bar{P}_0$ ist, erhalten wir schließlich

$$\bar{P} = \frac{P_0}{1 + k_i \cdot c_i}, \quad (9)$$

wobei wir $k_i = \alpha/\beta_0$ als Abbruchkonstante bezeichnen wollen.

Unter Berücksichtigung von (9), (3) und (4) ist dann

$$k_i = \frac{q_p - 1}{c_i} = \frac{q_v - 1}{c_i}. \quad (10)$$

Die soeben abgeleiteten Gleichungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß der Inhibitor allein auf den Kettenabbruch einwirkt. Beeinflußt er außerdem noch den Primärakt (behindernd oder beschleunigend), so kann man in folgender Weise die Abbruchkonstante berechnen.

Variiert man unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration des Monomeren usw.) die Geschwindigkeit des Primäraktes v_A , so zeigt sich in der Regel¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾, daß der Polymerisationsgrad umgekehrt proportional $\sqrt{v_A}$ ist:

¹⁶⁾ W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer 1935.
— N. Semenov, Chemical Kinetics and Chain Reactions Oxford 1935.

¹⁷⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39**, 246 (1938).

¹⁸⁾ G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann ebenda, **43**, 385 (1939).

¹⁹⁾ S. Medwedew u. S. Kamenskaja, Acta physicochem. USSR **13**, 565 (1940).

²⁰⁾ F. Patat, Z. Elektrochem. **47**, 688 (1941).

²¹⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, ebenda **51**, 75 (1942).

$$\bar{P}'_0 = \frac{A}{\sqrt{v_A}}. \quad (11)$$

Erhöhung von v_A führt also zu einer Erniedrigung von \bar{P} und umgekehrt. Gleichung (11) tritt dann auf, wenn die wachsenden Ketten sich gegenseitig abbrechen. In (9) ist dann \bar{P}'_0 an Stelle von \bar{P}_0 einsetzen und wir erhalten

$$\bar{P} = \frac{\bar{P}'_0}{1 + k_i \cdot c_i} = \frac{A}{\sqrt{v_A} (1 + k_i \cdot c_i)} \quad (12)$$

unter Berücksichtigung von (2) ergibt sich daraus

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{\bar{P}}{v_{Br}}} \cdot \frac{A}{v_A (1 + k_i \cdot c_i)},$$

bzw.

$$\bar{P} = \frac{A^2}{v_{Br} (1 + k_i \cdot c_i)^2}. \quad (13)$$

Die Konstante A ergibt sich aus den Versuchen. Für $c_i = 0$ fällt nämlich der Klammerausdruck fort, es ist also

$$\bar{P}_0 = A^2 / v_{Br(0)},$$

also

$$A = \sqrt{\bar{P}_0 \cdot v_{Br(0)}}.$$

Setzt man dieses in (13) ein, so ergibt sich

$$\frac{\bar{P}}{\bar{P}_0} = \frac{v_{Br(0)}}{v_{Br} (1 + k_i \cdot c_i)^2},$$

und nach Berücksichtigung von (3)

$$k_i = \frac{\sqrt{q_p q_v} - 1}{c_i}. \quad (14)$$

Für $q_p = q_v$ geht (14) in (10) über.

Wie aus der vorletzten Spalte der Tabellen 2 und 3 zu ersehen ist, bekommt man nach (14) Werte für die Abbruchkonstante, die leidlich unabhängig von der Inhibitorkonzentration sind, die man daher gut zur Charakterisierung der kettenabbrechenden Wirkung eines Reglers verwenden kann. In Tabelle 4 sind die k_i -Werte für verschiedene Stoffe, die wir in dieser Weise ermittelten, zusammengestellt. Da die Versuche nicht unter völligem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wurden, werden sich bei einer genaueren Nachprüfung möglicherweise noch einige k_i -Werte etwas ändern. In die Tabelle 4 sind auch eine Anzahl Stoffe

Tabelle 4. Charakteristische Konstanten schwacher Inhibitoren (Regler).
(Einwirkung auf die thermische Polymerisation des Styrols bei 100° C.)

Nr.	Substanz	k_i	Wirkung auf Primärakt	$ct_{1/2} \cdot 10^3$			Regler-Klasse
				v_{Br}	\bar{P}	v_A	
1	Acetamid	unwirksam	—	—	—	—	
2	Benzamid	unwirksam	—	—	—	—	
3	Anilin *)	unwirksam	—	—	—	—	
4	Pyridin	0,6	unmerklich	—	—	—	
5	Benzylamin	2,3	unmerklich	—	—	—	
6	Triäthylamin	1,2	unmerklich	—	—	—	
7	Nitrobenzol	19	behindernd	33	90	103	
8	Dinitrobenzol	190	behindernd	4	8,4	21	
9	Trinitrobenzol	1510	behindernd	0,6	0,8	9	
10	Dinitronaphthalin (1,8)	245	behindernd	1,8	6,5	9,5	
11	Dinitronaphthalin (1,5)	500	behindernd	1,3	3,3	5,5	
12	Tetranitromethan	850	etw. beschleunigend	1,5	1,1	—	
13	p-Nitroanilin	50	ohne Einfluß	18	19	—	
14	2,4-Dinitroanilin	74	behindernd	11	16	40	
15	Nitrosobenzol	sehr starke (chinonartige) Inhibitoren	—	—	—	—	
16	Nitrophenole		—	—	—	—	
17	Hydrazobenzol	325	behindernd	3,2	3,5	23	
18	Azobenzol	unwirksam	—	—	—	—	
19	Azoxybenzol	23	kaum merklich	ca 40	ca 50	—	
20	Benzophenonoxym	unwirksam	—	—	—	—	
21	Tetraphenyltetradien	unwirksam	—	—	—	—	
22	Tetraphenylhexatrien	42	behindernd	15	56	ca 25	
23	Tetraphenylloktatetraen	230	behindernd	2,5	3,8	10	
24	Tetraphenyldekapentaen	420	behindernd	1,6	3,5	5	
25	Dipenten	beschleunigt etwas	beschleunigt etwas	—	—	—	
26	Phenylnitroäthylen	300	beschleunigend	6,7	2,4	—	
27	Diphenylvinylbromid	1,0	etw. beschleunigend	—	—	—	
28	Rubren **)	beschleunigt etwas	beschleunigt etwas	—	—	—	

*) Auch Dimethylanilin war unwirksam. **) Auch Rubicen, Perylen, Diphenylanthracen und Tetracen zeigten keine Wirkung.

aufgenommen, welche auf Grund unserer Versuche keine inhibierende Wirkung zeigen.

Das Material reicht noch nicht dazu aus, um allgemeinere Beziehungen zwischen Konstitution und Inhibitorwirkung feststellen zu können. Im Einzelnen ergeben sich aber interessante Zusammenhänge. Aminoverbindungen sind kaum wirksam, während Nitroverbindungen allgemein stark inhibierende Wirkung haben. Die Wirkung nimmt zu mit der Zahl der Nitrogruppen im Molekül und zwar in geometrischer Progression (7—9). An kondensierten Ringsystemen (10, 11) oder wenn Doppelverbindungen vorhanden sind (26) wird die Wirkung verstärkt. Bei Polyenen steigt die Wirkung mit der Zahl der Doppelbindungen an, scheint aber einer Sättigung zuzustreben (21—24).

Für die Wirkung auf den Primärakt kann man auf Grund unserer bisherigen Versuche keine so eindeutige Kennzahl angeben. Da sowohl das monomere Ausgangsmaterial als auch die meisten zugesetzten Regler recht reaktionsfähige Verbindungen sind, ist damit zu rechnen, daß gleichzeitig beschleunigende und hemmende Wirkungen auftreten. Hierher rührt es wohl auch, daß man keinen allgemeingültigen Zusammenhang zwischen Abbruch- und Starthemmung findet, wenn auch die zugehörigen Halbierungskonzentrationen (Spalte 5 und 6) im allgemeinen in der gleichen Größenordnung liegen.

Bekanntlich stellten Moureu und Dufraisse²²⁾ fest, daß die inhibierende Wirkung auf die Polymerisation und die Autoxydation vielfach parallel gehen. Es wäre von großem Interesse, zu untersuchen, ob dieses allgemein zutrifft, oder ob es sich hierbei um ein mehr zufälliges Zusammentreffen an einigen Substanzen handelt. Sehr eng scheint nach unseren Ergebnissen die Parallelität der Polymerisations- und der Autoxydationshemmung nicht zu sein. Nach Versuchen von G. Wittig^{22a)} hemmt Diphenylvinylbromid (27) die Autoxydation ziemlich stark, während die Wirkung auf die Polymerisation sehr schwach ist. Die kondensierten Aromaten Rubren usw. (28) hemmen merklich die Autoxydation, während sie sich bei unseren Versuchen als unwirksam erwiesen. Um diese Verhältnisse klar zu überblicken, muß noch weiteres Material herbeigeschafft werden.

Wohl angeregt durch die Vorstellungen der oben genannten Autoren untersuchte Breitenbach³⁾ die inhibierende Wirkung der methylierten Benzochinone, und stellte fest, daß mit steigendem Methylgehalt diese Wirkung ab und das Oxydationspotential zunimmt. Durch diese Versuche ist jedoch noch nicht bewiesen, daß tatsächlich das Oxydationspotential unmittelbar mit der Inhibitorwirkung zusammenhängt. In homologen Reihen ändern sich sämtliche Eigenschaften in bestimmter Weise, aber es ist nicht zulässig, daraus einen unmittel-

²²⁾ Vgl. den zusammenfassenden Bericht von Ch. Dufraisse im Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. Schwab, Springer, Wien 1940, Bd. I.

^{22a)} Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. G. Wittig. — Vgl. auch G. Wittig u. W. Lange, Lieb. Ann. Chem. 536, 266 (1938).

baren kausalen Zusammenhang zwischen 2 herausgegriffenen Eigenschaften abzuleiten. Es müßte daher erst festgestellt werden, ob auch dann, wenn man Stoffe ganz verschiedener chemischer Konstitution miteinander vergleicht, die Parallelität von Inhibitorwirkung und Oxydationspotential aufrechterhalten bleibt.

IV. Versuche über die Wirkungsweise von starken Inhibitoren (Chinon).

Zu den starken Inhibitoren, welche eine bestimmte Zeit lang (Induktionsperiode) die Polymerisation vollständig unterdrücken, gehört das Chinon, ferner Pyrogallol, die Nitrophenole u. a. Stoffe. Um ihre Wirkung in das allgemeine Schema der Inhibitoren einordnen zu können, müßte von ihnen die Konstante k_i sowie ihre Einwirkung auf den Primärakt untersucht werden. Ferner ist zu erwarten, daß man einen engen Zusammenhang zwischen der Länge der Induktionsperiode und der Konzentration des Inhibitors findet, aus welchem man Schlüsse auf die Länge der Reaktionsketten ziehen kann. Wegen der starken Reaktionsfähigkeit dieser Stoffe und ihrer damit zusammenhängenden Neigung zu Nebenreaktionen bereitet jedoch ihre Untersuchung einige Schwierigkeiten, weshalb die Versuchstechnik gegenüber derjenigen von schwachen Inhibitoren in verschiedener Hinsicht abgeändert werden mußte. Im folgenden werden zunächst Versuche mitgeteilt, in denen die Reaktionskonstanten des Chinons bestimmt wurden (Abschnitt IVa), sodann die Zusammenhänge zwischen Induktionsperiode und Kettenlänge behandelt (Abschnitt IVb).

a) Reaktionskonstanten des Chinons.

Um für einen Inhibitor seine Konstante k_i sowie seine Wirkung auf den Primärakt genau zu ermitteln, ist es notwendig, für bestimmte Inhibitorkonzentrationen die Bruttogeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad zu messen. Das stößt bei starken Inhibitoren zunächst auf folgende Schwierigkeit. Setzt man eine höhere Konzentration von vornherein an, so bekommt man zunächst eine vollständige Unterdrückung der Polymerisation; dann geht, wenn der größte Teil des Inhibitors verbraucht ist, innerhalb eines kurzen Zeitraumes die Polymerisationsgeschwindigkeit von annähernd 0 auf den Wert $v_{Br(0)}$ herauf, und nur innerhalb dieses Zeitraumes bestehen definierte Beziehungen zwischen c_i , v_{Br} und \bar{P} . Nun könnte man daran denken, nur so wenig Inhibitor zuzusetzen, daß noch eine endliche Polymerisationsgeschwindigkeit übrigbleibt. Hierbei tritt aber wieder die Schwierigkeit auf, daß man dann wegen den raschen Konzentrationsabnahme des Inhibitors einen starken ansteigenden Gang der Polymerisationsgeschwindigkeit erhält.

Aus diesen Gründen kann man die angesetzte Inhibitor-konzentration nicht in Gleichung (10) oder (14) einsetzen, sondern muß während der Reaktion neben v_{Br} und \bar{P} noch c_i bestimmen. Wir wendeten hierbei die im Abschnitt V,3 beschriebene Versuchsanordnung an. Da sich zeigte, daß Sauerstoff einen erheblichen Einfluß, auf die Reaktion des Chinons hat, wurden die Versuche unter reinem Stickstoff ausgeführt.

Tabelle 5.

Zeitliche Entwicklung von Chinonkonzentration, Umsatz und Polymerisationsgrad bei der thermischen Polymerisation des Styrols bei 100° C. (Anfangskonzentration des Chinons $3,52 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit.)

Zeit min.	$c_i \cdot 10^3$ Mol/Lit.	Umsatz %	\bar{P}
0	3,52	—	—
60	2,39	—	—
120	1,51	—	—
190	0,63	—	—
220	0,40	0,31	132
240	0,27	0,65	244
260	0,14	2,65	1251

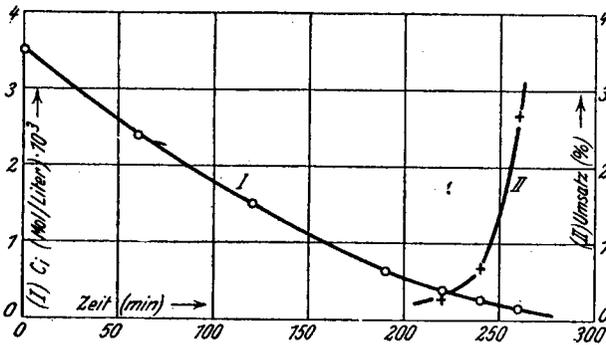


Abb. 2. Chinonkonzentration und Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit (Styrol, thermisch bei 100° C).

In Tabelle 5 ist ein Versuch dargestellt, bei welchem anfangs 3,52 Millimol Chinon im Liter Polystyrol vorhanden waren. In der 1. Spalte ist die colorimetrisch bestimmte Chinonkonzentration eingetragen. Der Zusammenhang zwischen Chinonkonzentration und Polymerisationsgeschwindigkeit ist in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Die Geschwindigkeit steigt, wie man sieht, außerordentlich rasch an, wenn die Chinonkonzentration unter eine bestimmte Grenze sinkt. Gleichzeitig

steigt der Polymerisationsgrad stark an, da in dem Maße, wie die Chinonkonzentration verschwindet, die Ketten immer länger anwachsen können. In Tabelle 6 ist gezeigt, wie der Polymerisationsgrad mit dem Umsatz zunimmt.*) Aus der graphischen Darstellung in Abb. 3 ersieht man, daß im Anfang der Polymerisationsgrad annähernd linear mit dem Umsatz ansteigt.

Tabelle 6.

Zusammenhang zwischen Umsatz u. Polymerisationsgrad.

Umsatz	\bar{P}
0,32	132
0,45	127
0,55	173
0,65	244
0,74	233
2,65	1251
2,82	1381

Um q_v und q_p zu bestimmen, ist am besten der Zeitraum zwischen 220 und 240 min. geeignet. Der Umsatz steigt hier von 0,31 bis 0,65%, danach ist $v_{Br} = 1,7 \cdot 10^{-2}$. Da ferner $v_{Br(0)} = 3,85 \cdot 10^{-2}$ ist, ist $q_v = 2,26$. Der Polymerisationsgrad ist in diesem Bereich etwa 200; demnach ist $q_p = 11,65$. Die Chinonkonzentration ergibt sich nach Figur 2 und Tabelle 5 zu etwa $0,33 \cdot 10^{-3}$. Nach Gleichung (2a) erhält man für die Geschwindigkeit des Primäraktes $v_A = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

Da die Geschwindigkeit des Primäraktes ohne Chinonzusatz $1,65 \cdot 10^{-5}$ ist, erhält man zunächst das bemerkenswerte Ergebnis, daß das Chinon in der kleinen Konzentration von $0,33 \cdot 10^{-3}$ Mol. pro Liter den Primärakt auf das 5-fache beschleunigt. Es gehört also der Klasse IV der Inhibitoren (Kompensationswirkung) an. Deshalb sind für das Chinon auch q_v und q_p sehr stark verschieden. Setzen wir die entsprechenden Werte in Gleichung (14) ein, so erhalten wir $k_i = 1,5 \cdot 10^{-4} \pm 20\%$. Die Abbruchkonstante ist also etwa 10mal größer als die des stärksten in Tabelle 4 aufgeführten Inhibitors.

*) Bestimmt man die Zeitabhängigkeit des Polymerisationsgrades, so erhält man ziemliche Schwankungen, denn man muß in dem fraglichen Zeitabschnitt nach sehr kurzen Intervallen den Polymerisationsgrad bestimmen, andererseits schwanken die einzelnen Ansätze etwas, so daß die zeitliche Reihenfolge der Polymerisationsgrade leicht durcheinander kommt. Die Beziehung zwischen Umsatz und Polymerisationsgrad bleibt jedoch eindeutig.

Man sieht hieraus, daß die Reaktionen zwischen Chinon und Styrol komplexer sind als man zunächst annehmen konnte. Dieser Eindruck wird durch die Befunde des nächsten Abschnittes noch erweitert.

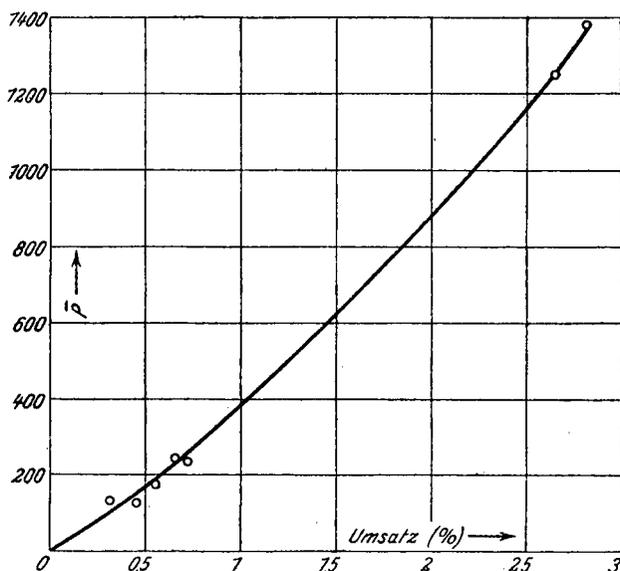


Abb. 3. Anwachsen des Polymerisationsgrades mit steigendem Umsatz (Styrol, thermisch bei 100° C; Anfangskonzentration des Chinons: $3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit.).

b) Induktionsperiode und Kettenlänge.

Auf Grund folgender Überlegung läßt sich aus der Länge der Induktionsperiode die Länge der Reaktionsketten berechnen.¹⁶⁾ Nimmt man an, daß je ein Chinonmolekül eine Reaktionskette abbricht, so ist die Kettenlänge gleich der Anzahl der Styrolmoleküle, welche durch ein Chinonmolekül an der Polymerisation verhindert werden. Ist die Länge der Induktionsperiode τ , so würden während dieser ohne Chinonzusatz bei einer Ausgangsmenge von 1 Mol. Styrol

$$n_{St} = \frac{v_{Br(0)}\tau}{100}$$

Styrolmoleküle umgesetzt werden, wobei $v_{Br(0)}$ den pro Minute umgesetzten Prozentsatz Styrol (ohne Chinonzusatz) angibt. Einem Mol. Styrol seien c'_i Mole Chinon zugesetzt. Ein Mol. Chinon verhindert also

$$v = \frac{n_{St}}{c'_i} = \frac{v_{Br(0)}\tau}{100 c'_i} \quad (15)$$

Mole Styrol am Umsatz. Dieses ist die Länge der Reaktionsketten, wenn obige Voraussetzung, daß 1 Molekül Chinon eine Reaktionskette abbricht, zutrifft.

Von Foord⁴⁾ wurde gefunden, daß die Induktionsperiode mit ziemlich guter Näherung der Chinonkonzentration proportional ist, was später von Goldfinger, Skleist und Mark^{22a)} bestätigt wurde. Einige von uns

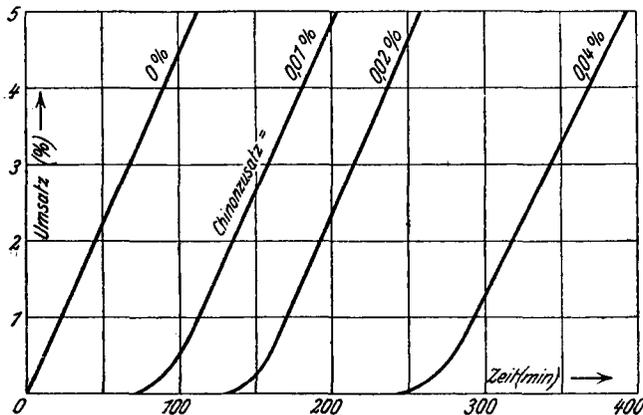


Abb. 4. Anfangsverlauf der thermischen Polymerisation des Styrols bei Zusatz verschiedener Mengen von Chinon (100° C).

dilatometrisch gemessenen Reaktionsverläufe sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Induktionsperioden nehmen zwar auch mit der Chinonkonzentration zu, sind jedoch dieser nicht proportional, wie aus den in Tabelle 7 zusammengestellten Werten hervorgeht. Sie nehmen schwächer als proportional der Chinonkonzentration zu.

Tabelle 7.

Induktionsperiode bei Zusatz verschiedener Mengen von Chinon zu Styrol bei 100°C-

c_i (%)	$c'_i \cdot 10^4$	τ (min.)	τ Korrigiert	$\frac{\tau}{c'_i} \cdot 10^{-5}$
0,0025	0,265	58	13	4,9
0,005	0,53	75	30	5,7
0,010	1,06	99	54	5,1
0,020	2,12	160	115	5,4
0,040	4,24	300	255	6,0
0,100	10,6	540	495	4,7

Weitere Versuche*) zeigten, daß die Induktionsperioden unter Stickstoff kürzer sind, als wenn Sauerstoff im Styrol gelöst ist. Beispiels-

^{22a)} Goldfinger, Skleist und Mark, J. physic. Chem. 47, 578 (1942).

*) Unveröffentlichte Versuche von F. Stachel.

weise betrug die Induktionsperiode bei 0,04% Chinonzusatz bei Sauerstoffausschluß 260 Minuten, bei Anwesenheit von Sauerstoff 300 Minuten; bei 0,1% Chinonzusatz sind die entsprechenden Zeiten 490 bzw. 540 Minuten (vergl. auch Abb. 2). Es scheint also, als ob der gelöste Sauerstoff die Induktionsperiode um eine bestimmte Zeit — etwa 40 bis 50 Minuten — verlängert, unabhängig von der Chinonkonzentration. Subtrahiert man 45 Minuten von den in Tabelle 7 (Spalte 3) wiedergegebenen τ -Werten, so erhält man die Werte der Spalte 4, welche sehr viel bessere Proportionalität mit der Chinonkonzentration zeigen (vergl. Spalte 5). Diese Erscheinung kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß der Sauerstoff Hydrochinon, welches während der Inhibierung entsteht,²³⁾ zum Chinon oxydiert und somit für eine weitere Inhibierung regeneriert. Da sich eine bestimmte Sauerstoffmenge in der Lösung befindet (entsprechend der Löslichkeit des atmosphärischen Sauerstoffs), bekommt man eine konstante Verlängerung der Induktionsperiode.

Setzt man in Gleichung (15) für $v_{Br(0)}$ $3,85 \cdot 10^{-2}$ (vergl. Tabelle 2) und für τ/c' den Mittelwert aus der 5. Spalte von Tabelle 7 ein, so erhält man $\nu = 198$. Der osmotisch bestimmte Polymerisationsgrad, welcher thermisch bei 100° C entsteht, ist jedoch 2330, also etwa 12mal größer. Dieser Wert ist als sehr sicher anzusehen, da wir kürzlich zeigen konnten, daß mit Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge und Diffusion die gleichen Molekulargewichte erhalten werden wie durch Messung des osmotischen Druckes.²³⁾ Da ferner nicht anzunehmen ist, daß ein Makromolekül aus mehr als ein bis zwei Reaktionsketten entsteht,⁹⁾ zeigt sich hieraus, daß man mit der Chinonmethode beim Styrol keine Kettenlängenbestimmungen ausführen kann.

Die einfachste Erklärung für diesen Sachverhalt ist die, daß das Chinon außer der Inhibierung noch eine oder mehrere Nebenreaktionen mit dem Styrol eingeht. Eine solche ist bereits die zusätzliche Aktivierung, die sich aus den Versuchen des vorigen Abschnittes ergeben hatte. Ob diese Reaktion bereits zur Erklärung des Effektes ausreicht, oder ob sich noch andere Reaktionen zwischen dem Chinon und dem Styrol abspielen, soll durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

V. Versuchsmethoden.

1. Bestimmung des Umsatzes.

Die Umsatzbestimmung erfolgte teils nach der Fällungsmethode⁹⁾ teils dilatometrisch.²⁴⁾ Die letztere Methode zeigte beim Styrol noch

²³⁾ J. Hengstenberg und G. V. Schulz, J. makromol. Chem. 2 (1944) im Druck.

²⁴⁾ G. V. Schulz und G. Harborth, im Druck.

einige nicht ganz behobene Mängel, die die Genauigkeit der Messungen etwas beeinträchtigten. Daher wurde nur der allgemeine Verlauf der Umsatzkurve dilatometrisch bestimmt (besonders Art und Länge der Induktionsperiode), jedoch durch Ausfällung für jeden Versuch der Umsatz gravimetrisch bestimmt. Die in den Tabellen angegebenen Zahlenwerte sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelmessungen, die im Durchschnitt um etwa $\pm 5\%$ streuten.

Bei den im Abschnitt III beschriebenen Versuchen befand sich im Styrol etwas gelöste Luft. Es wird jetzt eine Methode ausgearbeitet, welche die dilatometrischen Versuche unter Luftausschluß durchzuführen gestattet.

2. Bestimmung des Polymerisationsgrades.

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad wurde viskosimetrisch mit Hilfe der Staudingerschen Gleichung

$$\bar{P} = Z_{\eta}/K_m.$$

vorgenommen, wobei Z_{η} die Viskositätszahl ist. Zur Berechnung dieses Grenzwertes wurde die früher angegebene Gleichung²⁵⁾

$$Z_{\eta} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0,28 \eta_{sp}}$$

verwendet (η_{sp} = spezifische Viskosität, c = Konzentration in g/l). Wir setzten für K_m den Wert $0,815 \cdot 10^{-4}$ ein, der für Polystyrole, welche thermisch bei 100°C polymerisiert wurden, bestimmt wurde.²⁶⁾

3. Bestimmung von Chinonkonzentration, Umsatz und Polymerisationsgrad bei den Versuchen des Abschnittes IVa.

Styrol, welches unter Sauerstoffausschluß mit einer bestimmten Menge Chinon gemischt war, wurde unter Stickstoff in Glasröhren eingefüllt, diese dann abgeschmolzen und im Höpplerthermostaten auf 100°C gebracht. In einem photoelektrischen Colorimeter (Fa. Helligé) wurde mittels der Farbintensität die Chinonkonzentration nach abgemessenen Zeiten bestimmt. Vorher war für jedes Glasrohr eine Eichkurve aufgestellt worden. Der Reaktionsverlauf wurde dann in der

²⁵⁾ G. V. Schulz und F. Blaschke, Journ. prakt. Chem. 158, 130 (1941). — G. V. Schulz und G. Sing, ebenda 161, 161 (1943). — Über die Meßmethode vergl. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. 43, 479 (1937).

²⁶⁾ G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43, 47 (1939).

Weise verfolgt, daß, wenn die Chinonkonzentration um ein bestimmtes Maß abgenommen hatte, das Rohr geöffnet und das Reaktionsgemisch in Methanol eingegossen wurde. Das ausgefällte Polymere wurde dann abgetrennt und gravimetrisch bestimmt, und anschließend der Polymerisationsgrad in der oben beschriebenen Weise ermittelt.

Wir danken Herrn Dr. G. Harborth für seine Mithilfe bei der Herstellung der Präparate. Die Polyene, sowie die kondensierten Aromaten wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. G. Wittig zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Das Styrol wurde uns freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen überlassen.
