

Inhibitoren für die Styrol-Polymerisation*

Kurzvortrag von HEINZ HARTEL

Wissenschaftliches Laboratorium der
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (BRD)

Es ist bekannt, daß ungesättigte organische Verbindungen oft schon nach kurzer Zeit zu polymerisieren beginnen. Für die Herstellung, Lagerung und praktische Verwendung solcher Substanzen ist dieser Vorgang unerwünscht. Man setzt den Monomeren daher Stoffe zu, die eine Polymerisation für eine bestimmte Zeit verhindern oder stark verlangsamen, die sich leicht entfernen oder unwirksam machen lassen und welche eine nachfolgende gelenkte Polymerisation nicht oder nur wenig stören. Man nennt diese Stoffe Verzögerer oder Inhibitoren.

Vor einiger Zeit ergab sich bei uns die Frage einer wirksamen Polymerisationsinhibierung neuer Monomere unter den verschiedensten Bedingungen. Um einen besseren Einblick zu erhalten, stellten wir uns auf diesem Teilgebiet die Aufgabe, verschiedene Substanzen vergleichend auf ihre Eignung als Inhibitoren zu prüfen, und wählten als Testmonomeres zunächst Styrol. Da für die praktische Anwendung eines Inhibitors in Labor und Technik weniger die Kenntnis des Inhibitionsmechanismus oder der Kinetik als vielmehr die zu erzielende Induktionszeit und der Anwendungsbereich von Interesse sind, sollte sich die Arbeit und auch mein Vortrag ausdrücklich auf diese Frage beschränken.

Als charakteristischer Maßstab für die Wirksamkeit eines Inhibitors dient die Induktionszeit, d.h. die Länge derjenigen Periode, welche der normalen thermischen Polymerisation des Styrols infolge der Inhibierung vorausgeht. Das Ende der Induktionszeit gibt sich durch ansteigende Viskosität zu erkennen. Diese Viskosität kann man leicht relativ mit Hilfe der Durchlaufzeit in einem Ostwald-Viskosimeter bestimmen. Wird also bei einer Temperatur von 90°C bei reinem Styrol ein Viskositätsanstieg nach 20 Minuten beobachtet, bei inhibiertem Styrol aber beispielsweise erst nach 60 Minuten, so sprechen wir von einer Induktionszeit von 40 Minuten. Luft war bei unseren Versuchen nicht ausgeschlossen. Wurde aber von vergleichbar reinen Stoffen ausgegangen, waren die erhaltenen Werte dennoch gut reproduzierbar.

Wir haben zunächst über 700 Substanzen zum größten Teil selbst präparativ hergestellt und in Konzentrationen von jeweils 10⁻² Mol-% auf ihre inhibierende Wirkung bei der Styrol-Polymerisation untersucht. Bei vielen ergab sich ein positives Resultat. Von diesen wurden über 100 ausgewählt und die Induktionszeiten bei 90°C in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bestimmt. An weiteren Beispielen prüften wir die Abhängigkeit der Induktionszeiten von der Temperatur und der Art des Vinylmonomeren.

Schließlich haben wir die in Styrol bei 90°C gewonnenen Meßergebnisse so zusammengestellt, daß daraus die

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Veränderung der Inhibitionswirkung in Abhängigkeit von der chemischen Konfiguration des Inhibitors zu erkennen ist.

Als Vergleichsgrundlage dient hier jeweils die Konzentration von 10^{-2} Mol-% des betreffenden Inhibitors in reinem Styrol. Die Induktionszeit wird in Minuten angegeben; der Nullwert für Styrol ist dabei bereits abgezogen. Je größer die Zahl ist, desto besser ist der betreffende Inhibitor im Vergleich zu anderen Inhibitoren:

Vergleiche von Chinonen untereinander

o-Chinone inhibieren besser als *p*-Chinone:

Benzochinon-(1,2)	550
Benzochinon-(1,4)	445
Naphthochinon-(1,2)	800
Naphthochinon-(1,4)	680
Phenanthrenchinon	480
Anthrachinon	5

Bei diesen sinkt die Inhibitionswirkung, je mehr freie Stellen im Molekül durch Methylgruppen besetzt werden:

Benzochinon-(1,4)	445
Toluchinon	340
Durochinon	25

und auch mit der Kettenlänge des Alkylsubstituenten nimmt die Inhibitionswirkung ab:

Benzochinon-(1,4)	445
Methyl-benzochinon-(1,4)	340
Äthyl-benzochinon-(1,4)	290

In der Reihe der halogensubstituierten Benzochinone sinkt die Inhibitionswirkung mit dem Substitutionsgrad ab, und zwar bei den Bromiden rascher als bei den Chloriden:

Benzochinon-(1,2)	550
Tetrabrom-benzochinon-(1,2)	20
Benzochinon-(1,4)	445
Chlor-benzochinon-(1,4)	190
2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4)	140
Chloranil	40

Während die Substitution durch Anilinogruppen die Induktionszeiten etwas verlängert, löscht die Einführung einer Sulfosäuregruppe in einen Chinonkern jede Inhibitionswirkung eines sonst guten Inhibitors aus. Dagegen steigern Hydroxylgruppen wiederum die Inhibitionswirkung des Grundkörpers Benzochinon-(1,4) ganz erheblich.

Wesentlich scheint zu sein, daß aber mindestens eine Stelle des Chinonkerns von Substituenten freibleibt; denn die Tetraoxy-Verbindung hat nur noch geringe Inhibitionswirkung.

Benzochinon-(1,4)	445
Oxy-benzochinon-(1,4)	1105
2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)	1650
Tetraoxy-benzochinon-(1,4)	50

Interessant sind die Ergebnisse, wenn man von 2,5-Dioxybenzochinon-(1,4) ausgeht und die beiden letzten freien Stellen am Chinonkern durch Nitrogruppen oder Aminogruppen, statt durch OH-Gruppen, substituiert. Während die Tetrachlor- und die Tetraoxy-Verbindung des Chinons nur eine mäßige Inhibierung ergeben, zeigen die Dioxydinitro- und Dioxydiamino-Derivate recht lange Induktionszeiten:

2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)	1650
Tetraoxy-benzochinon-(1,4)	50
Nitranilsäure	305
2,5-Diamino-3,6-dioxybenzo-chinon-(1,4) (instabil)	180

Die Übertragung der Chinonkonfiguration von einem auf zwei Kerne scheint die Inhibitionswirkung zu vermindern, doch lag hier nicht genügend weiteres Versuchsmaterial vor:

Benzochinon-(1,4)	445
Diphenonchinon	350

Der Übergang von Benzochinon zu Chinonen mit zwei und drei Ringen läßt folgende Wirkung erkennen:

Benzochinon-(1,4)	445
Naphthochinon-(1,4)	680
Anthrachinon-(9,10)	5
Benzochinon-(1,2)	550
Naphthochinon-(1,2)	800
Phenanthrenchinon-(9,10)	345

Während die Verlagerung des chinoiden Systems von zwei getrennten Kernen auf einen Doppelkern eine erhebliche Verbesserung der Inhibitionswirkung bringt:

Diphenonchinon	350
Naphthochinon-(1,4)	680

löscht die Verlagerung der Chinogruppen vom Doppelkern in einen nicht aromatischen Seitenkern die Inhibitionswirkung ganz aus:

Naphthochinon-(1,4)	680
Acenaphthenchinon	0

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Acenaphthenchinon schon eher als ein Diketon aufzufassen ist. Substituierte mehrkernige Chinone folgen mit ihren Induktionszeiten den schon bekannten Regeln bei einkernigen Chinonen.

Die Inhibitionswirkung der Chinone ist im übrigen an den geschlossenen Ring gebunden.

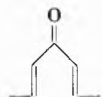
Prüft man Substanzen, die als Spaltstücke eines Chinonrings aufzufassen sind und

konjugierte



oder

gekreuzte



Doppelbindungen aufweisen, etwa Maleinsäurederivate oder Dibenzalacetone, so ergeben sich nur geringe Inhibitionswirkungen.

Vergleich zwischen Chinonen und ihren Derivaten

Die Vergleiche in dieser Gruppe beziehen sich auf Produkte, bei denen C=O-Gruppen stufenweise durch C=NR-Gruppen ersetzt werden. Dies kann durch Umsetzung von Chinonen mit Carbonylreagenzien geschehen. Dabei lassen sich drei Tendenzen ablesen:

Einmal ist es möglich, die Induktionszeiten zu verlängern, wenn die Chinonkonfiguration durch eine noch wirksamere Gruppierung ersetzt wird.

Ferner kann der Ersatz einer der beiden C=O-Gruppen durch einen anderen Substituenten die Induktionszeit verlängern, der Ersatz beider C=O-Gruppen aber verkürzen.

Außerdem ist auch eine fortlaufende Abschwächung der Chinonwirksamkeit durch Substitution möglich.

Als Beispiel für den erstgenannten Fall kann der Übergang $C=O \rightarrow C=NOH$ gelten:

Benzochinon-(1,4)	445
Benzochinon-(1,4)-monoxim (<i>p</i> -Nitrosophenol)	1230
Benzochinon-(1,4)-dioxim	2330

Eine Abschwächung der Inhibitionswirkung findet dagegen beim Umsatz mit Semicarbazid statt:

Benzochinon-(1,4)	445
Benzochinon-(1,4)-mono-semi-carbazon	305
Benzochinon-(1,4)-bis-semi-carbazon	145

Der Übergang in die Chlorimide stellt nun ein Beispiel für die anfängliche Verstärkung der Chinonwirksamkeit durch eine Monosubstitution und die endgültige Abschwächung bei Ersatz auch der zweiten C=O-Gruppe dar.

Noch stärker ist dies bei den Phenylhydrazonen zu erkennen; der Eintritt von Nitrogruppen kehrt diese Tendenz um; d.h. der Nitrophenylhydrazinrest erhöht die Inhibierung ebenso wie der Oximrest vom monosubstituierten zum disubstituierten Derivat:

Benzochinon-(1,4)	445
Benzochinon-(1,4)-mono-phenylhydrazon	1770
Benzochinon-(1,4)-bis-phenylhydrazon	830
Benzochinon-(1,4)-mono-(4'-nitro-phenylhydrazon)	1990
Benzochinon-(1,4)-bis-(4'-nitro-phenylhydrazon)	2870
Benzochinon-(1,4)-mono-(2',4'-dinitro-phenylhydrazon)	2200
Benzochinon-(1,4)-bis-(2',4'-dinitrophenylhydrazon)	4275

Vergleiche zwischen Chinonen und Hydrochinonen

Unter den gewählten Versuchsbedingungen zeigen die Hydrochinone bessere Inhibitionswirkungen als die zugehörigen Chinone. Die Differenz der Induktionszeiten ist aber nicht einheitlich, weil anscheinend die chemische Stabilität der Produkte bei 90°C ebenfalls eine Rolle spielt, oder aber eine vorgelagerte Reaktion der Hydrochinone mit Sauerstoff.

Die einfachsten Systeme dieser Art zeigen einen solchen Zusammenhang:

Benzochinon-(1,2)	550
Brenzkatechin	1200
Benzochinon-(1,4)	445
Hydrochinon	1035
2-Äthyl-benzochinon-(1,4)	290
2-Äthyl-hydrochinon	410
2-Oxy-benzochinon-(1,4)	1105
Oxyhydrochinon	1820
2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)	1650
1,2,4,5-Tetraoxybenzol	2555
2-Chlor-benzochinon-(1,4) (instabil)	190
2-Chlor-hydrochinon	690
2,5-Dichlor-benzochinon-(1,4) (instabil)	140
2,5-Dichlor-hydrochinon	480
Chloranil	40
Tetrachlorhydrochinon	170
3,4,5,6-Tetrabrom-benzochinon-(1,2)	20
Tetrabrom-brenzkatechin	150
Diphenochinon	350
<i>p,p'</i> -Diphenol	765

Vergleich von Phenolen untereinander

Die Einführung von Methylgruppen oder Chlorgruppen hat auf die Inhibitionswirkung des Phenols unwesentlichen Einfluß im Sinne einer Induktionszeitverkürzung.

Die Einführung von Nitrogruppen hat dagegen eine bedeutende Steigerung der Inhibitionswirkung zur Folge. Außerdem ist es bemerkenswert, daß die *ortho*-Substi-

tuierung erheblich stärker wirkt als die *para*-Substituierung:

Phenol	20
2-Nitro-phenol	540
3-Nitro-phenol	180
4-Nitro-phenol	205
2,4-Dichlorphenol	45
2-Nitro-4,6-dichlor-phenol	375

Wird eine Nitrosogruppe eingeführt, steigt die Inhibitionszeit noch stärker an. Hier liegt allerdings bereits ein mesomeres Chinonoxim vor:

Phenol	20
4-Nitroso-phenol	1230

Aldehyd- und Ketogruppen vermindern die Inhibitionswirkung gegenüber den Grundkörpern, die Sulfosäuregruppe löscht sie ganz aus.

Tritt noch eine weitere Gruppe in das Phenolmolekül ein, werden also *Polyphenole* gebildet, so wird beim Brenzkatechin und Hydrochinon (die beide in Chinone übergehen können) eine starke Steigerung in der Wirksamkeit erzielt, während das Resorcin kaum besser inhibiert als das Phenol:

Benzol	0
Phenol	20
Brenzkatechin	1200
Resorcin	30
Hydrochinon	1035

Die größere Inhibitionswirkung *ortho*-ständiger Gruppierungen zeigt sich auch hier.

Werden zusätzliche Oxygruppen eingeführt, so steigt die Inhibitionswirkung bei den Trioxy- und Tetraoxybenzolen weiter an:

Hydrochinon	1035
Oxyhydrochinon	1820
Pyrogallol	4200
Tetraoxybenzol (1,2,4,5)	2555
Hexaoxybenzol	150

Im Pyrogallol wird unter den vorliegenden Versuchsbedingungen der beste Inhibitor in der Phenolgruppe erreicht, 1,2,4,5-Tetraoxybenzol ist schon etwas unbeständig. Auch das Pentaoxybenzol scheint gut zu inhibieren; da aber kein reines Produkt vorlag, wird hier keine Induktionszeit angegeben. Erst beim Hexaoxybenzol, das keine freie Stelle am Benzolkern mehr aufweist, geht die Inhibitionswirkung stark zurück.

Die Einführung von Alkyl-, Keto- oder Aldehydgruppen in die Moleküle der Polyphenole bewirkt eine Minderung der Induktionszeiten wie bei den einfachen Phenolen.

Chloratome drücken gleichfalls die Inhibitionswirkung:

Hydrochinon	1035
2-Chlor-hydrochinon	690
2,5-Dichlor-hydrochinon	480
Tetrachlor-hydrochinon	170

Die Nitro- und Nitrosogruppe bewirkt eine verlängerte Induktionszeit:

Hydrochinon	1035
2-Nitro-hydrochinon	1320
Resorcin	30
2,4,6-Trinitro-resorcin (Styphninsäure)	470
<i>o</i> -Nitrophenol	540
Nitrohydrochinon	1320
Nitrosoresorcin	1915

Tritt eine Aminogruppe in das Dioxybenzol-Molekül ein, so wird die Inhibitionswirkung verstärkt, aber nicht so viel wie bei der Einführung einer OH-Gruppe an der gleichen Stelle:

Hydrochinon	1035
2-Amino-hydrochinon	1650
2-Oxy-hydrochinon	1820

Vergleich zwischen Phenolen und Nitrosoverbindungen

Ein Nitroso-Substituent im Benzol hat eine stärkere Inhibitionswirkung als ein OH-Substituent:

Phenol	20
Nitrosobenzol	240

Anders liegen die Verhältnisse bei Polyphenolen von Strukturen, die in eine Chinonkonfiguration übergehen können:

Hydrochinon	1035
4-Nitrosophenol	1230
1,4-Dinitrosobenzol	540

Diese besondere Anordnung zweier OH-Gruppen wirkt besser als die gleiche Stellung von Nitrosogruppen.

Eine Steigerung gegenüber Hydrochinon und 4-Nitroso-phenol wird erzielt, wenn mit der Einführung von Nitrosogruppen mesomere Chinonoxime gebildet werden:

Oxyhydrochinon	1820
4-Nitroso-resorcin	1915

Vergleiche zwischen Phenolen und Aminen

Amine scheinen allgemein etwas schwächer zu inhibieren als ähnlich aufgebaute Phenole:

Phenol	20
Anilin	15
Hydrochinon	1035
1,4-Diamino-benzol	735
Diphenol	765
Benzidin	195
Oxyhydrochinon	1820
Aminohydrochinon	1650

Darüber hinaus haben wir noch zahlreiche weitere Vergleiche gezogen, von denen hier aus zeitlichen Gründen nur die wichtigsten genannt seien:

Vergleiche von Aminen untereinander

Vergleiche zwischen disubstituierten Aminen und tetra-substituierten Hydrazinen

Vergleiche von Hydrazinen untereinander

Vergleiche zwischen Aminen und Nitroverbindungen

Vergleiche zwischen Aminen und Nitrosoverbindungen

Vergleiche von Nitrosoverbindungen untereinander

Die vorgetragenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Es ist bekannt, daß Chinone und aromatische Stoffe mit Nitro-, Nitroso-, Oxy-, Thio- oder Aminogruppen die Polymerisation von Styrol inhibieren.

Es besteht nun die Möglichkeit, die Inhibitionswirkung solcher Stoffe in charakteristischer Weise durch entsprechende Substitution abzuwandeln. Insbesondere verlängern sich die Induktionszeiten erheblich, wenn ein

Chinon in das Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon übergeführt wird oder bei Brenzkatechin bzw. Hydrochinon in *o*- oder *p*-Stellung zu einer OH-Gruppe weitere Oxy-, Nitro-, Nitroso- oder Aminogruppen eingeführt werden.

Unter vergleichbaren Versuchsbedingungen, einer Temperatur von 90 °C und einer Inhibitorkonzentration von 10⁻² Mol-% waren so

Benzochinon-(1,4)-bis-(2', 4'-dinitro-phenylhydrazon)
2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4)-bis-(2', 4'-dinitro-phenylhydrazon)

Pyrogallol

4,6-Dinitro-pyrogallol

mit über 4000 Minuten die besten gefundenen Inhibitoren der Styrolpolymerisation. Die Grundkörper Chinon und Hydrochinon hatten eine Inhibitionszeit von 445 bzw. 1035 Minuten.

Es konnte nur ein kleiner Teil der Resultate vorge-
tragen werden.