

Zur Kenntnis der elektrochemischen Polymerisationsanregung

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach und H. Gabler

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität Wien

(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

Der Polymerisationsstart durch freie Radikale, die bei anodischer oder kathodischer Ionenentladung entstehen, hat ungeachtet gewisser positiver Angaben in der Literatur^{1, 2, 3, 4} keine praktische Bedeutung gewonnen, was zumindest zum Teil daran liegt, daß es nicht gelungen ist, auf diesem Wege wirkliche hochmolekulare Produkte zu erhalten. Wir haben seit einiger Zeit Arbeiten auf diesem Gebiete begonnen und möchten hier kurz über ein System berichten, bei dem wir eine über die bisher bekannt gewordenen Effekte hinausgehende Polymerisationsanregung erreichen konnten. Es handelt sich um die Anregung der Polymerisation von Acrylnitril durch die kathodische Entladung von Tetraalkylammoniumionen. Als gut geeignetes Salz erwies sich das Tetraäthylammoniumperchlorat, das auch in wasserfreiem Acrylnitril hinreichend löslich ist. Ein typischer Versuchsansatz bestand z. B. aus einer 0,01 m Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat in wasserfreiem Acrylnitril, die mit 3 bis 110 V Gleichspannung und Stromstärken von einigen mA bei Raumtemperatur elektrolysiert wurde. Unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial tritt, ziemlich unmittelbar nach Beginn des Stromdurchgangs, ausgehend von der Kathode eine Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Polyacrylnitril ein, dessen Menge mit

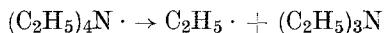
¹ E. Dineen, T. C. Schwan und C. L. Wilson, Trans. Electrochem. Soc. **96**, 226 (1949).

² G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 628 (1951).

³ W. Kern und H. Quast, Makromol. Chem. **10**, 202 (1953).

⁴ St. Goldschmidt und E. Stöckl, Chem. Ber. **85**, 630 (1952).

der Dauer der Elektrolyse zunimmt. Es wurden Polymerisate mit Grenzviskositätszahlen (*Staudinger-Indices*) bis zu $22 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ (in Dimethylformamid) erhalten, was einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa $\bar{P} = 40$ entsprechen dürfte. Unsere bisherigen Versuche sprechen dafür, daß die Polymerisationsanregung durch Äthylradikale erfolgt, die aus dem primär gebildeten und offenbar sehr wenig stabilen Tetraäthylammoniumradikal nach



entstehen. Eine genauere Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist gegenwärtig im Gange.

Erratum

In der Abhandlung „Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation“ (von *O. Polansky*, Mh. Chem. **90**, 929 [1959]) soll am Ende der 4. Textzeile stehen: $a = 24 + 4n$ (Reihe B).