

Die anodische Anregung der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat bei der Elektrolyse von Alkaliacetaten

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Sommer

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. August 1967)

Durch Versuche in Elektrolysenzellen mit getrennten Elektrodenräumen wurde festgestellt, daß nach der Elektrolyse von Alkaliacetaten in Dimethylformamid—Essigsäure-Gemischen zwischen Platinelektroden in Gegenwart von Methylmethacrylat lediglich im Anodenraum Polymeres vorlag, sofern alle Störeffekte, wie z. B. thermische Polymerisation durch Stromwärme, Flüssigkeitsbewegung während der Elektrolyse, durch geeignete Versuchsdurchführung ausgeschaltet und etwaige störende Verunreinigungen durch eine in Abwesenheit des Monomeren vorgenommene Vorelektrolyse entfernt wurden. Dieses Ergebnis beweist, daß unter den genannten Bedingungen eine Polymerisationsanregung ausschließlich durch den anodischen Elektrodenprozeß erfolgt.

Experiments performed in cells containing separated electrode compartments have shown that after electrolysis of alkali acetates in dimethyl formamide—acetic acid mixtures between platinum electrodes in presence of methyl methacrylate polymer is only found in the anode compartment. This is only true when all other effects such as thermal polymerization due to heat liberated by the passing electric current, and liquid transport through the diaphragms are excluded by appropriate experimental conditions, and impurities are destroyed by preelectrolysis of the system in absence of monomer. It is concluded that in the system studied polymerization exclusively is initiated by the anodic electrode process.

Bei der Untersuchung der Elektrodenvorgänge bei Elektrolysen in Systemen mit ungesättigten, polymerisationsfähigen Substanzen wurde

eine Vielfalt auftretender Polymerisationsprozesse beobachtet^{1, 2}. Es zeigte sich, daß durch anodische Elektrodenreaktionen im allgemeinen kationische Polymerisationsprozesse, durch kathodische Elektrodenprozesse anionische Polymerisationsreaktionen angeregt werden. Daneben können im manchen Fällen auch radikalische Polymerisationen beobachtet werden, z. B. bei der kathodischen Entladung von Wasserstoffionen in Gegenwart von Methylmethacrylat (*MMMA*)³⁻⁵ oder bei der anodischen Entladung von Carboxylationen in Gegenwart desselben Monomeren^{2, 6, 7}. Letzterer Vorgang, der zugleich eine unabhängige Bestätigung des Radikalmechanismus der *Kolbe*-Synthese bildet, ist wegen der Möglichkeit der anodischen Sauerstoffbildung und der bekannten Inhibitorwirkung des Sauerstoffs auf radikalische Polymerisationen experimentell nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu realisieren und daher auch angezweifelt worden. Im folgenden werden Versuche beschrieben, die das Stattfinden einer anodischen radikalischen Polymerisation einwandfrei zeigen.

Die Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel bietet neben der Vermeidung der anodischen Sauerstoffentwicklung noch den Vorteil, höhere Monomerkonzentrationen realisieren und das gebildete Polymere in Lösung halten zu können; dafür muß eine gewisse Beschränkung in bezug auf die verwendbaren Elektrolyten in Kauf genommen werden.

Schon in einer früheren Arbeit² wurde ein Gemisch von 5 Volumteilen Essigsäure (*AcOH*), 5 Teilen Essigsäureanhydrid und 25 Teilen *MMMA* verwendet, das mit Lithiumacetat gesättigt war. Dabei erhielten wir durchwegs hochmolekulare Produkte ($[\eta]_{\text{Tot}}^{25^\circ} = 104 \text{ ml/g}$). Als (Haupt-)Ort der Polymerisation wurde dabei durch Versuche in Zellen mit getrennten Elektrodenräumen — in Übereinstimmung mit den Erwartungen — der Anodenraum festgestellt, obwohl sich auch im Mittelraum und im Kathodenraum kleinere Polymermengen fanden. Das Auftreten von Polymeren auch außerhalb des Anodenraumes schien uns allein schon durch eine Vermischung als Folge der Diffusion des Polymeren durch die Diaphragmen oder als Resultat eines während der Elektrolyse auftretenden Flüssigkeits- transports erklärlich, der sich im Auftreten von Niveauunterschieden zwischen den einzelnen Abteilen äußerte, ohne daß wir jedoch damals diesen Umstand näher untersucht hätten.

¹ J. W. Breitenbach, Ch. Srna und O. F. Olaj, Makromol. Chem. **42**, 171 (1960).

² J. W. Breitenbach und Ch. Srna, Pure Appl. Chem. **4**, 245 (1962).

³ E. Dineen, D. C. Schwan und L. C. Wilson, J. Electrochem. Soc. **96**, 226 (1949).

⁴ G. Parravano, J. Amer. chem. Soc. **73**, 628 (1951).

⁵ W. Kern und H. Quast, Makromol. Chem. **10**, 202 (1953).

⁶ W. B. Smith und H. G. Gilde, J. Amer. chem. Soc. **82**, 659 (1960).

⁷ B. L. Funt und K. C. Yu, J. Polymer Sci. **62**, 359 (1962).

Hier soll eine Reihe weiterer Versuche in Gefäßen mit getrennten Elektrodenräumen beschrieben werden, die sich eingehender mit dem Ausmaß der nichtelektrolytischen Nebenreaktionen befassen.

Experimentelles

Versuche und Ergebnisse

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in der nachfolgenden Übersicht angegeben.

Versuch 1

Zelle 2, Hochvakuumtechnik. Zusammensetzung des Elektrolysen-gemischs: 20 ml *MMA*, 27 ml *DMF*, 2 ml *AcOH*, mit *LiOAc* gesättigt. Versuchsdauer 23 Stdn., Versuchstemp. 25° C, Stromstärke 1,1 mA, Spannung 7,5—15,2 V. Polymerausbeuten: Kathodenraum 107,8 mg (7,2 mg/ml), $[\eta] = 230$; Mittelraum 58,0 mg (5,8 mg/ml), $[\eta] = 230$; Anodenraum 487,6 mg (19,5 mg/ml), $[\eta] = 159$. Blindversuch ohne Stromdurchgang: 4,4 mg Polymeres/ml, $[\eta] = 500$.

Versuch 2

Zelle 2, Hochvakuumtechnik. 20 ml *MMA*, 20 ml *Ac₂O*, 7 ml *AcOH*, mit *LiOAc* gesättigt. 19,5 Stdn., 25° C, 1 mA, 365—380 V. Kathodenraum 239 mg (15,9 mg/ml), $[\eta] = 250$; Mittelraum 214 mg (21,4 mg/ml), $[\eta] = 195$; Anodenraum 600 mg (24,0 mg/ml), $[\eta] = 156$. Blindversuch 4,0 mg/ml.

Versuch 3

Zelle 1, Diffusionsversuch, keine Hochvakuumtechnik, kein Strom-durchgang. 12 ml *MMA* stab., 15 ml *DMF*, 0,160 g Poly-*MMA* ($[\eta] = 150$) im Anodenraum. 20 Stdn., 25° C. Kathodenraum 0,0 mg; Mittelraum 11,1 mg, $[\eta] = 150$; Anodenraum 132,9 mg, $[\eta] = 150$.

Versuch 4

Zelle 1, Diffusionsversuch mit Stromdurchgang, keine Hochvakuum-technik. 10 ml Äthylacetat, 15 ml *DMF*, 1 ml *AcOH*, 140 mg *NaOAc*, 116 mg Poly-*MMA* im Anodenraum ($[\eta] = 150$). 23 Stdn., 25° C, 1 mA, 10—14 V. Kathodenraum 0,0 mg; Mittelraum 5,7 mg, $[\eta] = 150$; Anodenraum 96,2 mg, $[\eta] = 150$.

Versuch 5

Zelle 2, Hochvakuumtechnik mit Vorelektrolyse (40 Min. bei 15 mA), Reagentien besonders getrocknet und gereinigt; 20 ml *MMA*, 27 ml *DMF*, 2 ml *AcOH*, mit *LiOAc* gesättigt. 155 Min., 25° C, 7 mA, 25,5—26,5 V. Kathodenraum 14 mg (0,93 mg/ml), $[\eta] = 127$; Mittelraum 20 mg (2,00 mg/ml); Anodenraum 149 mg (5,96 mg/ml), $[\eta] = 150$. Blindversuch im Nicht-Hochvakuumssystem: Kein Polymeres.

Versuch 6

Zelle 2, Hochvakuumtechnik mit Vorelektrolyse (4 Stdn., 5 mA, 3,5 V), Reagentien besonders getrocknet und gereinigt; 20 ml *MMA*, 30 ml *DMF* 4 ml *AcOH*, mit *NaOAc* gesättigt. 96 Min., 25° C, 1 mA, 4,9 V. Kathoden-

raum 0,0 mg; Mittelraum 0,0 mg; Anodenraum 52,1 mg (1,30 mg/ml), $[\eta] = 183$. Blindversuch (145 Minuten): Kein Polymeres.

In den Versuchen 1 und 2 wurde zunächst die als Folge der an der Kathode aufgetretenen Gasentwicklung stattfindende Verdrängung der Flüssigkeit aus dem Kathodenraum in Richtung Anodenraum dadurch ausgeschaltet, daß das zu elektrolysierende, entgaste Flüssigkeitsgemisch an der Hochvakuumapparatur in die (evakuierte) Elektrolysenzelle eingebracht und danach solange (mittels gereinigtem, getrocknetem Stickstoff) Druck auf den Kathodenraum ausgeübt wurde, bis der Anodenraum keinen freien, nicht von der Elektrolysenlösung erfüllten Raum mehr aufwies. Da an der Anode während der Elektrolyse keine sichtbare Gasentwicklung auftrat (vermutlich wegen der hohen Löslichkeit des anodisch gebildeten Gases in der Elektrolysenflüssigkeit), gelang es durch Aufrechterhaltung des auf den Kathodenraum ausgeübten Druckes, während der Elektrolyse jede Flüssigkeitsbewegung zu unterbinden. In beiden Versuchssystemen fand sich die Hauptmenge des gebildeten Polymeren im Anodenraum; allerdings wurden auch aus dem Mittel- und dem Kathodenraum nennenswerte Polymermengen isoliert. Die Viskositätszahlen der aus den einzelnen Elektrodenräumen isolierten Polymeren zeigen einen deutlichen Abfall von dem aus dem Kathodenraum stammenden Polymeren über das Mittelraum-Polymere zu dem aus dem Anodenraum isolierten Polymeren hin. Dieser Befund läßt sich nicht durch eine bloße Einwanderung des anodisch gebildeten Polymeren in die anderen Elektrodenräume erklären; er ist hingegen sowohl mit einer sukzessiven diffusionsbedingten Vermischung eines in allen Räumen thermisch gebildeten Polymeren (das wahrscheinlich längerkettig ist als das elektrolytisch gebildete Polymere) mit dem elektrolytisch im Anodenraum entstandenen Polymeren als auch mit einer elektrolytischen Bildung eines längerkettigen Polymeren an der Kathode mit nachfolgender Vermischung der Polymeren durch Diffusion vereinbar. Während der Versuch 1 (hier ist die Polymerkonzentration im Kathodenraum größer als im Mittelraum) eher für die zweite Möglichkeit spricht, liegen die Dinge im Versuch 2 gerade umgekehrt, so daß daraus keine eindeutige Entscheidung möglich ist.

Davon getrennte und ohne Stromfluß durchgeführte Experimente an den beiden Systemen 1 und 2 zeigten, daß eine thermische Blindpolymerisation durch die angewandte Versuchstechnik tatsächlich nicht ausgeschlossen werden kann, doch überstiegen insbesondere die im Versuch 1 im Kathoden- und Mittelraum gefundenen Polymermengen die Blindwerte um ein Mehrfaches. Allerdings könnte es gerade in diesem Fall wegen des hohen Zellwiderstandes und der damit verbundenen hohen Stromwärme bei unvollständiger Wärmeabfuhr besonders in den Diaphragmen zu einer Erhöhung der Temperatur innerhalb der Zelle und damit zu einer Ver-

größerung der „Blindwerte“ über die in Nicht-Elektrolysensystemen beobachteten hinaus gekommen sein.

Zur Aufklärung der Rolle der Diffusion untersuchten wir die Auswanderung von 160 mg Polymethylmethacrylat ($[\eta]_{\text{Aceton}}^{25^\circ} = 150 \text{ ml/g}$) aus dem Anodenraum einer dreigeteilten Elektrolysenzelle, die mit einem Gemisch aus 15 ml *DMF* und 12 ml stabilis. *MMA* gefüllt war, während eines mit der in Versuch 1 und 2 angewandten Elektrolysendauer vergleichbaren Zeitraums (Versuch 3). Dabei wurde festgestellt, daß sich nach Abschluß des Experiments etwa 7% des eingesetzten Polymeren im Mittelraum befanden, der Kathodenraum hingegen völlig polymerfrei war. Durch das Passieren des Diaphragmas trat kein Fraktioniereffekt an dem Polymeren auf: der *Staudinger*-Index des aus dem Mittelraum isolierten Polymeren war mit dem des Ausgangspolymeren identisch.

In einem analogen Versuch (Versuch 4), in dem das stabilisierte Monomere durch Äthylacetat ersetzt war, wurde auch die Wirkung des durch die Zelle fließenden Stromes auf die Polymerverschleppung untersucht. Die Ergebnisse waren dabei praktisch mit den im vorigen Versuch erhaltenen identisch, so daß demzufolge der Stromfluß (z. B. über eine wegen des hohen Spannungsabfalls in den Diaphragmen dort auftretende Temperaturerhöhung, die den Durchgang des Polymeren durch das Diaphragma erleichtern könnte) keinen Einfluß auf die Polymerwanderung besitzt. Da diese (Diffusions-)Versuche nicht mit der zuvor beschriebenen Hochvakuumtechnik durchgeführt wurden und kleine Niveauunterschiede (und damit eine gewisse mechanische Vermischung) zwischen den einzelnen Abteilen im Laufe des Versuchs nicht vermieden werden konnten, stellen die angegebenen Werte für den Einfluß der Diffusion obere Grenzwerte dar.

Somit steht fest, daß sowohl eine thermische Polymerisation als auch in geringerem Ausmaß eine Diffusion des gebildeten Polymeren durch die Diaphragmen als Störeinfluß in Frage kommt. Darüber hinaus liegt auch eine kathodische Polymerisationsanregung durchaus im Bereich der Möglichkeit. In den beiden Versuchen 5 und 6 wurde das Lösungsmittel-Elektrolytgemisch zur Entfernung störender Verunreinigungen, die entweder thermisch oder kathodisch polymerisationsanregend wirksam werden könnten, vor Zugabe des Monomeren vorelektrolysiert. Außerdem wurden in beiden Versuchen besonders sorgfältig gereinigte und getrocknete Reagentien verwendet; gleichzeitig setzten wir die Elektrolysendauer gegenüber den vorherigen Versuchen stark herab, um eine diffusive Vermischung der in den einzelnen Elektrodenräumen gebildeten Polymeren auf ein Minimum zu reduzieren. Die bereits in den Versuchen 1 und 2 eingeschlagene Arbeitsweise zur Verhinderung der Flüssigkeitsbewegung wurde beibehalten. Tatsächlich stammen bereits bei dem mit einer relativ hohen Stromstärke (7 mA) und einer relativ kurzen Vorelektrolyse

(40 Minuten) durchgeführten Versuch 5 etwa 85% des im gesamten isolierten Polymeren aus dem Anodenraum, obwohl hier wieder infolge der höheren Stromwärme die erhöhte Möglichkeit einer Störung durch thermische Polymerisation gegeben ist. Um auch noch diesen Einfluß auszuschalten, wurde einerseits der Widerstand des System durch Steigerung des *DMF*-Anteils im Lösungsmittel erniedrigt, andererseits die Stromstärke auf 1 mA reduziert. Gleichzeitig wurde hier (Versuch 6) die Vorelektrolysendauer auf 4 Std. bei 3,5 V und 5 mA erhöht. Nach 1,6stdg. Elektrolyse lag das entstandene Polymere quantitativ im Anodenraum vor, der Kathoden- und der Mittelraum waren absolut polymerfrei; ebenso wurde in einem parallel dazu ausgeführten Blindversuch ohne Stromfluß kein Polymeres erhalten.

Damit ist der einwandfreie Beweis erbracht, daß nach Ausschaltung sämtlicher Störeffekte bei der Elektrolyse von Natriumacetat in *DMF*—*AcOH*—*MMA*-Systemen tatsächlich nur an der Anode Polymerisation auftritt. Als Störeffekt kommt insbesondere die thermische Polymerbildung in Frage, doch dürften bei der als Reinigungsmethode so wirksamen Vorelektrolyse in Abwesenheit des Monomeren nicht nur thermisch startwirksame, sondern auch für eine kathodische Polymerisationsanregung in Frage kommende Substanzen beseitigt werden. Diffusion und die in den nicht nach der beschriebenen Hochvakuumtechnik durchgeführten Versuchen durch das Auftreten von Niveauunterschieden hervorgerufene Vermischung scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Die Tatsache, daß bei der Elektrolyse von Systemen, die Methylmethacrylat und Acetationen enthalten, zwischen Platinelektroden lediglich an der Anode radikalisch Polymerbildung erfolgt, entspricht den Erwartungen, die auf Ergebnisse der allerdings in dieser Richtung weniger gezielt durchgeführten Arbeiten unseres Arbeitskreises² sowie von *Funt* und *Yu*⁷ zurückgehen. Eine etwaige, durch die Entladung der Natriumionen bedingte anionische Polymerisation wird durch die Gegenwart von Essigsäure unterdrückt. Unser Ergebnis steht jedoch, zumindest auf den ersten Blick, in striktem Gegensatz zu den Beobachtungen von *Tidswell*⁸, der *NaOAc* (~ 36 g/l) in einem Gemisch von etwa 40 Volumteilen *MMA*, 30 Volumteilen *AcOH* und 30 Volumteilen *Ac₂O* allerdings zwischen einer Platinanode (1 cm²) und einer Quecksilberkathode (23 cm²) bei Stromstärken von 20 bis 50 mA elektrolysierte und dabei eine Polymerbildung (nach radikalischem Mechanismus) nahezu ausschließlich nur an der Kathode fand. Für die Verschiedenheit unserer und der *Tidswellschen* Befunde sind unseres Erachtens folgende Punkte maßgebend:

1. Nur Elektroden-Materialien, die eine hohe Wasserstoffüberspannung zeigen, besonders die von *Tidswell* verwendete Quecksilberkathode,

⁸ B. M. *Tidswell*, SCI-Monograph 20, 130 (1966).

liefern bei der Elektrolyse wäßriger protonenhaltiger *MMA*-Lösungen gute Polymerausbeuten. Möglicherweise liegt in nichtwäßrigen Systemen eine ähnliche Tendenz vor.

2. Neuerdings konnte festgestellt werden, daß die Auslösung der kathodischen Polymerisation von *MMA* an Hg- bzw. Pb-Elektroden durch die Reduktion peroxidischer, im Lösungsmittel oder im Monomeren vorhandener Verunreinigungen hervorgerufen wird⁹. Dies ist insofern von Bedeutung, als zumindest der kurzzeitige Kontakt zwischen Lösungsmittel und Luft, z. B. beim Füllen der Elektrolysenzelle im Rahmen der von *Tidswell* eingeschlagenen Methodik nicht vermieden werden konnte, und gibt andererseits eine plausible Erklärung für die Wirksamkeit der Vorelektrolyse als Reinigungsmethode.

3. Das von *Tidswell* verwendete Lösungsmittel-Monomergemisch weist bei der angegebenen NaOAc-Konzentration gegenüber unseren Systemen einen relativ hohen Widerstand auf. Wegen der hohen angewandten Stromstärken (und der zu ihrer Realisierung notwendigen hohen Spannungen) sind Störungen durch mangelhafte Wärmeabfuhr nicht auszuschließen.

4. Im Rahmen einer Untersuchung der Kinetik der *MMA*-Polymerisation durch Entladung von Acetationen in *DMF*—*AcOH*-Gemischen konnten wir feststellen, daß ab einer gewissen Stromdichte (etwa 2,5 mA/cm²) keine nennenswerte Erhöhung der Polymerbildungsgeschwindigkeit mehr auftritt*. Die von *Tidswell* angewandten anodischen Stromdichten liegen einerseits weit über diesem Wert, andererseits kann eine Erhöhung der kathodischen Stromdichte auch über diesen Wert hinaus zu einer weiteren Erhöhung der Polymerisationsanregung führen, so daß prinzipiell in den *Tidswellschen* Versuchen mit einer unterschiedlichen Auswirkung der Stromstärkeänderungen auf den anodischen und den kathodischen Anregungsprozeß zu rechnen ist. Aus diesen Punkten läßt sich unschwer ableiten, daß die von *Tidswell* angewandten Bedingungen für die Beobachtung einer kathodischen Polymerisationsanregung derart günstig waren, daß dadurch die „normale“, an der Anode stattfindende Polymerisation nahezu völlig überdeckt wurde. In diesem Sinn besteht kein Widerspruch zwischen den von *Tidswell* erhaltenen und unseren Ergebnissen. Es muß jedoch festgehalten werden, daß bei der Elektrolyse von Acetationen in *MMA*—*DMF*—*AcOH*-Gemischen zwischen zwei Platinelektroden bei Ausschaltung sämtlicher Störreaktionen und bei vorheriger Anwendung wirkungsvoller Reinigungsmethoden eine Polymerisationsanregung ausschließlich an der Anode stattfindet. Die elektrochemische

* Es wurde sogar ein gewisser Abfall festgestellt.

⁹ A. I. Fedorova, Zh. Fiz. Khim. 38, 1685 und 2676 (1964).

Ausbeute, d. h. die pro Faraday gebildete Zahl von Polymermolekülen liegt zwischen 10^{-4} und 10^{-3} . Das bestätigt unsere früheren Ergebnisse und steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Entladungsprodukte der Acetationen in einem adsorbierten, für die Anregung der Polymerisation wenig geeigneten Zustand vorliegen. Systematische Studien

über die Größe der elektrochemischen Ausbeute und der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Reaktionsvariablen (Reaktionsvolumen, Stromstärke, Temperatur) wurden bereits durchgeführt¹⁰; sie sollen allenfalls noch durch Untersuchungen über den Einfluß der Monomerkonzentration und des Elektrodenmaterials ergänzt werden.

Desgleichen wurden polarographische Versuche über den elektrochemischen Primärvorgang in diesen Systemen durchgeführt, über deren Ergebnisse ebenfalls in Kürze berichtet werden soll.

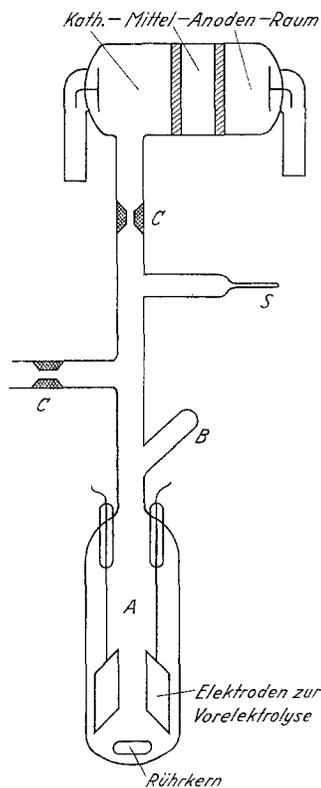


Abb. 1

Zelle 2: Diese Zelle konnte in Form einer Ganzglasverbindung direkt an die Hochvakuumapparatur angeschmolzen werden. Die Elektroden hatten einen Durchmesser von je 2,5 cm; das Volumen der einzelnen Zellräume betrug: Anodenraum 25 ml, Mittelraum 10 ml, Kathodenraum 15 ml.

Lösungsmittel und Reagentien

Dimethylformamid (DMF) wurde dreimal unter gereinigtem Stickstoff bei 25 Torr über eine wirksame Kolonne destilliert, wobei jeweils die Anfangs- und die Endfraktion verworfen wurden. Die Aufbewahrung erfolgte unter N_2

Experimentelles

Elektrolysenzellen

Es wurden zwei Typen von Elektrolysengefäßen verwendet. Bei beiden waren die Elektrodenräume durch zwei Glassinterplatten so getrennt, daß neben dem Anoden- und dem Kathodenraum auch ein Mittelraum vorhanden war. Die Elektroden bestanden in allen Fällen aus Platin.

Zelle 1: Jeder Elektrodenraum faßte ein Volumen von 9 ml und konnte mit einem Schließstopfen verschlossen werden. Der Durchmesser der (scheibenförmigen) Elektroden betrug 2,1 cm.

¹⁰ O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und F. Sommer, in Vorbereitung.

und Lichtausschluß. Knapp vor der Verwendung wurde das Lösungsmittel noch einmal frisch destilliert.

Essigsäure ($AcOH$): 99proz. Essigsäure wurde durch Schütteln mit Phosphorpentoxid getrocknet, anschließend durch Glaswolle filtriert und im Vak. destilliert. Das Destillat wurde durch frakt. Kristallisation weiter gereinigt; Schmp. $17^{\circ}C$.

Methylmethacrylat (MMA): Das Monomere wurde zur Entfernung des Stabilisators mehrmals unter N_2 bei 45 Torr über eine wirksame Kolonne destilliert und anschließend bei $\sim 0^{\circ}C$ und unter Lichtausschluß aufbewahrt. Unmittelbar vor der Verwendung wurde das Monomere redestilliert.

Natriumacetat ($NaOAc$): Zur Herstellung von wasserfr. $NaOAc$ wurde das Trihydrat (p. a.) entwässert. Dies geschah am besten durch Trocknen über Phosphorpentoxid im Vak. bei $100^{\circ}C$.

Lithiumacetat ($LiOAc$): Hier wurde dasselbe Verfahren wie bei Natriumacetat angewendet.

Die *Staudinger*-Indices wurden in einem *Ubbelohde*-Viskosimeter bei $25^{\circ}C$ in Aceton bestimmt. Sie sind stets in den Einheiten $ml \cdot g^{-1}$ angegeben.

Versuchsbeschreibung

Die Abb. 1 zeigt den Aufbau der Ganzglasapparatur. Die gesamte Apparatur wurde an die Hochvakuumleitung angesetzt, evakuiert, mit der Flamme ausgeheizt und anschließend mit N_2 gefüllt. Alle Substanzen mit Ausnahme des Monomeren wurden unter Stickstoffüberdruck bei B in die Ampulle A gefüllt und die Öffnung B wieder zugeschmolzen. Durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen wurde die Lösung entgast und anschließend vorelektrolysiert*. Darauf wurde die Apparatur wieder mit N_2 gefüllt und das Monomere bei B in die Apparatur eingebracht. Die Mischung wurde wieder, wie zuvor beschrieben, entgast und von der Hochvakuumapparatur abgeschmolzen. Nach Auftauen der Lösung wurde die Zelle durch Kippen der Apparatur gefüllt. Die Spitze S wurde mit N_2 gespült und mittels eines Vakuumschlauches an die Stickstoffreinigungsapparatur angeschlossen. Die Spitze wurde durchschlagen; dadurch füllte sich das von der Flüssigkeit nicht erfüllte Volumen über dem Kathodenraum mit N_2 . Auf diese Weise war es möglich, jede Flüssigkeitsbewegung während der Elektrolyse zu unterbinden. Anschließend wurde die Zelle bei den Kapillaren C abgeschmolzen; nach Angleichen an die Temperatur des Thermostaten ($25^{\circ}C$) konnte mit der Elektrolyse begonnen werden.

* Bei Versuch 1 und 2 wurde die Lösung nicht vorelektrolysiert, sondern das Monomere sofort zugegeben.