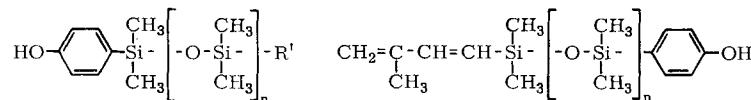


die Struktur der verstreichten Polymeren vorgeschlagen worden sind.

Beim Polyäthylen ist bekanntlich die röntgenographisch zu beobachtende Langperiode mit dem Abstand lamellarer Kristalle in Faserrichtung identisch. Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß jedoch nicht nur die Lage der Reflexe,

stehen bei der Kondensation des Silanols (2) mit (1), oder mit Dimethyldichlorsilan oder ω,ω' -Dichlorpolysiloxanen im Molverhältnis 2:1.

Die hydrolytische Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen in den Verbindungen (3) und (6) ergibt Polysiloxane mit einer [(7)] oder zwei [(8)] freien Phenolendgruppen.



sondern auch die Intensitätsverteilung im Röntgenkleinwinkeldiagramm mit Hilfe der elektronenmikroskopisch beobachtbaren Strukturen erklärt werden kann. So ergaben z.B. die Untersuchungen an kalt verstrecktem Polyäthylen, daß die bei manchen Hochpolymeren auftretenden Vierpunkt-diagramme durch die Schrägstellung der lamellenförmigen Kristallite gegen die Faserrichtung verursacht werden.

Um zusätzliche Informationen über die Struktur der fehlgeordneten Bereiche zwischen den Kristalliten zu gewinnen, wurde die Änderung der Kleinwinkelintensität untersucht, die durch Einlagerung von Jod in diese Bereiche hervorgerufen wird. Aus diesen Messungen konnte geschlossen werden, daß die Dichtedifferenz zwischen Kristalliten und fehlgeordneten Bereichen durch Kettenrückfaltungen verursacht wird. Auch bei schräggestellten Kristallschichten (Vierpunkt-diagramm) müssen Kettenrückfaltungen an den Grenzflächen der Kristallite angenommen werden. Außerdem konnte mit dieser Methode nachgewiesen werden, daß die Dichtedifferenz zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen durch Tempern der frisch verstreckten Proben um den Faktor 5 ansteigt, was darauf zurückzuführen ist, daß die durch den Verstreckprozeß in den Kristalliten entstandenen Fehlstellen beim Tempern herauswandern und sich in Schichten quer zur Faserachse anordnen.

Die Bisphenole (8) lassen sich mit bifunktionellen Partnern in siloxanmodifizierte Polymere überführen.

Die H-Si-Gruppen enthaltenden Verbindungen (5) addieren sich mit H_2PtCl_6 als Katalysator z.B. an die Dreifachbindung im Isopropenylacetylen. Nach Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen resultieren *trans*-Isoprenderivate mit einem *p*-Hydroxyphenylsiloxanrest (9), die eine ähnliche Copolymerisationsfähigkeit wie Isopren besitzen und z.B. mit Styrol zu Produkten mit seitenständigen freien Phenolgruppen copolymerisieren.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. D. Lohmann
 Institut für makromolekulare Chemie der Universität
 78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[*] Dr. E. W. Fischer, Dipl.-Physiker H. Goddar und
 Dr. G. F. Schmidt
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 65 Mainz, Saarstraße 21

Synthese und Reaktionen siloxan-substituierter Phenole

Von *G. Greber* (Vortr.) und *D. Lohmann* [*]

Durch Wurtz-Fittig-Reaktion von *p*-Chlorphenoxy-trimethylsilan, Dimethyldichlorsilan und Natrium sowie durch Umsetzung der Grignardverbindung von *p*-Bromphenoxy-trimethylsilan mit Dimethyldichlorsilan synthetisierten wir das Chlorsilan (1), dessen Phenolgruppe durch den Trimethylsilylrest geschützt ist. (1) geht bei der Hydrolyse mit wässrigem Ammoniak in das Silanol (2) über, ohne daß die Schutzgruppe abgespalten wird.

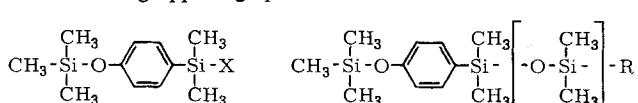
Versuche zur Charakterisierung des katalytisch aktiven Zentrums bei homogener Ziegler-Natta-Polymerisation

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé [**]

Magnetische Messungen (Suszeptibilität, EPR) und Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurden kombiniert, um Aussagen über Valenz und Liganden des Titan-Ions in der aktiven Species eines Ziegler-Natta-Katalysators zu erhalten. Das System Dicyclopentadienyl-titan dichlorid-Äthylaluminiumdichlorid in Toluol diente als Katalysator, Äthylen als Monomeres.

Es wurde eine lineare Beziehung zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Konzentration an noch nicht reduziertem Ti(III) festgestellt. Ferner ergab sich, daß mindestens zwei Ti(IV)-Al-Komplexe mit Brückenbindungen des Ursprungs der Ti(IV)-Verbindungen sein müssen, deren EPR-Spektra beobachtet wurden. Nur einer der beiden erweist sich als katalytisch aktiv.

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
Zürich (Schweiz), Binzstraße 39



Untersuchung des Schmelzverhaltens von durch Salpetersäure-Abbau hergestelltem kristallinem Polyäthylen

Von K. H. Illers^(*)

Partiell kristalline Proben aus linearem und verzweigtem Polyäthylen, deren Kristallinitäten zwischen 0,46 und 0,96 variierten, wurden bei 70°C bis zu 40 Std. mit 100-proz. HNO₃ behandelt. Nach Palmer und Cobbold^[1] bewirkt diese eine selektive Oxidation und Zerstörung der amorphen Bereiche. Untersuchungen am zurückbleibenden hochkristallinen Gerüst versprechen Aufschlüsse über Größe, Morphologie und Eigenschaften der kristallinen Bereiche im partiell kristallinen Ausgangsmaterial.

In einem Differentialkalorimeter (DSC-1, Perkin-Elmer) wurden Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie als Funktion der Reaktionszeit und Aufheizgeschwindigkeit gemessen. Ferner wurden die Molekulargewichte \bar{M}_n und \bar{M}_w der voll-