

- [51] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2714293 (1977), Bayer AG.
- [52] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2941253 (1979), Bayer AG.
- [53] K. Wagner, W. Schäfer, G. Baatz, Bayer AG, unveröffentlicht.
- [54] E. de Cleur, R. Dhein, H. Rudolph, H.-J. Kreuder, P. Müller, W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2819827 (1978), Bayer AG.
- [55] K. Wagner, H.-D. Block, W. Schäfer, DOS 2504331 (1975), Bayer AG.
- [56] K. Wagner, H.-D. Block, W. Schäfer, DOS 2504334 (1975), Bayer AG.
- [57] K. Wagner, H.-D. Block, W. Schäfer, DOS 2504400 (1975), Bayer AG.
- [58] W. Schäfer, K. Wagner, H.-D. Block, DOS 2552340 (1975), Bayer AG.
- [59] W. Schäfer, K. Wagner, H.-D. Block, DOS 2552350 (1975), Bayer AG.
- [60] K. Wagner, M. Dahm, Angew. Chem. 84, 1001 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 990 (1972).
- [61] K. Wagner, Angew. Makromol. Chem. 37, 59 (1974).
- [62] K. Wagner, DBP 1911644 (1970), Bayer AG.
- [63] K. Wagner, DBP 1911643 (1970), Bayer AG.
- [64] K. Wagner, M. Dahm, DBP 1911645 (1970), Bayer AG.
- [65] K. Wagner, DBP 1953347 (1971), Bayer AG.
- [66] K. Wagner, M. Dahm, D. Liebsch, J. Zirner, DOS 2037613 (1972), Bayer AG.
- [67] La Spina, W. Dietrich, R. Schliebs, DOS 2245634 (1972), Bayer AG.
- [68] G. Baatz, M. Dahm, W. Schäfer, DOS 2520892 (1975), Bayer AG.
- [69] G. Baatz, M. Dahm, W. Schäfer, K. Wagner, DOS 2523586 (1975), Bayer AG.
- [70] W. von Bonin, L. Preis, U. von Gizycki, M. Dahm, DOS 2536493 (1975), Bayer AG.
- [71] W. von Bonin, L. Preis, U. von Gizycki, DOS 2624198 (1976), Bayer AG.

## Analyse der niedermolekularen Homologen von faserbildenden Polykondensaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Volker Rossbach<sup>[\*]</sup>

Professor Helmut Zahn zum 65. Geburtstag gewidmet

In der Grauzone zwischen niedermolekularer und makromolekularer Chemie sind die Oligomere angesiedelt. Sie sind zwar bei faserbildenden Polykondensaten unerwünschte „natürliche Verunreinigungen“, leisten aber wertvolle Dienste als Modellverbindungen für die entsprechenden Polymere in der Grundlagenforschung. Während über viele Jahre neue Oligomerklassen präparativ erschlossen wurden und die Reinherstellung der höheren Oligomere vorangetrieben wurde, steht heute ihre Analytik im Vordergrund. Durch die Kombination von klassisch-chemischen und physikalisch-instrumentellen Analysemethoden aus Polymerchemie und niedermolekularer Chemie ist die Identifizierung von Oligomeren unbekannter Struktur, die analytische Verfolgung ihrer Synthese und die Bestimmung ihres Gehalts in technischen Polymeren in den letzten Jahren zur Routineaufgabe geworden.

### 1. Einleitung

Sieht man von einigen Spezialverfahren ab, so liefert die technische Synthese von Polymeren nicht nur Makromoleküle. Vielmehr enthalten Kunststoffe, Fasern, Lacke, Klebstoffe usw. häufig niedermolekulare Vorstufen des Polymers als „natürliche Verunreinigungen“. Sie weisen die gleiche Struktur wie die entsprechenden Polymermoleküle auf, lediglich die Zahl der Repetiereinheiten (Wiederholungseinheiten), aus denen sie aufgebaut sind, ist geringer. Für diese kurzketigen Homologen des Polymers führten *van der Want* und *Stavermann*<sup>[1]</sup> die Bezeichnung „Oligomere“ ein. *Kern*<sup>[2]</sup> hat den Oligomerbegriff später dahingehend eingengt, daß Oligomere jene niedermolekularen Polymerhomologen sind, die sich noch so weit voneinander unterscheiden, daß sie in chemische Individuen getrennt werden können. Diese Definition hat sich durchge-

setzt. Unter einem Oligomer versteht man heute eine „chemisch reine“ Verbindung; bei einem Polymer wird demgegenüber stillschweigend vorausgesetzt, daß es aus Polymerketten unterschiedlicher Länge bestehen kann und häufig auch Oligomermoleküle enthält.

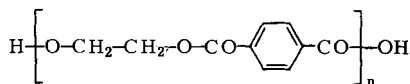
Nach dieser Definition ist die Klassifizierung von Oligomeren an die Leistungsfähigkeit von Trennmethoden gebunden. So wird man etwa ein Polystyrol mit 38 Repetiereinheiten, das sich durch Chromatographie von den benachbarten Polymerhomologen abtrennen läßt<sup>[3a]</sup>, als Oligomer bezeichnen. Bei den faserbildenden Polykondensaten (vgl. Abb. 1) müßte man dagegen bereits bei sehr viel niedrigeren *n*-Werten (Oligomerisierungs- oder Polymerisationsgrad) von Polymeren sprechen, denn hier lassen sich die niederen Polymerhomologen schon bei Molmassen von 1000 bis 2000 g/mol nicht mehr trennen. Angesichts dieser Sachlage erscheint die Definition von *Zahn* und *Gleitsmann*<sup>[3b]</sup> eindeutiger, die unter Oligomeren jene molekulareinheitlichen Anfangsglieder von polymerhomologen Reihen verstehen, die noch nicht die für das jeweilige Polymer typische physikalische Struktur (Überstruktur) aufweisen. Die höheren Glieder, die dieser Definition nicht mehr genügen, sich gleichwohl aber rein herstellen lassen, können als Pleionomere bezeichnet werden. Ungeachtet dieser unterschiedlichen Definitionen sollen im vor-

[\*] Prof. Dr. V. Rossbach  
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule  
Veltmanplatz 8, D-5100 Aachen  
Neue Adresse:  
Textilchemisches Laboratorium der Fachhochschule Niederrhein  
Adlerstraße 32, D-4150 Krefeld

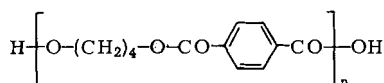
[\*\*] Nach einem Vortrag beim GDCh-Fortbildungskurs „Schutzgruppenchemie – Methoden zur Umsetzung polyfunktioneller Moleküle“ am 11. Oktober 1979 in Aachen.

liegenden Beitrag unter Oligomeren ganz allgemein die niederen Polymerhomologen verstanden werden.

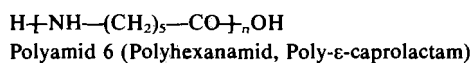
Durch die Arbeiten von Zahn und seiner Gruppe liegt besonders viel experimentelles Material über die Oligomere der faserbildenden Polykondensate vor. Innerhalb von drei Jahrzehnten gelang es hier, die verschiedenen Oligomerklassen präparativ zu erschließen und die Reinherstellung der höheren Oligomere voranzutreiben<sup>[4-8]</sup>. In neuerer Zeit ist allerdings die Analyse dieser Oligomere stärker in den Vordergrund getreten.



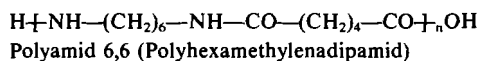
Polyethylterephthalat



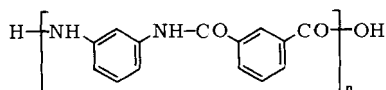
Polybutylterephthalat  
(Polytetramethylterephthalat)



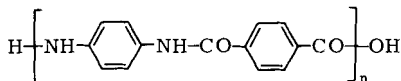
Polyamid 6 (Polyhexanamid, Poly-ε-caprolactam)



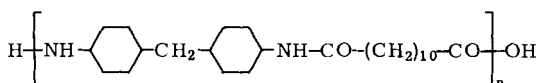
Polyamid 6,6 (Polyhexamethylenadipamid)



Poly-*m*-phenylenisophthalamid (Nomex-Typ)



Poly-*p*-phenylterephthalamid (Kevlar-Typ)



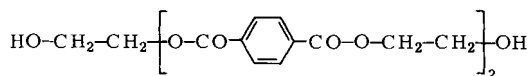
Poly(4,4'-methylendicyclohexyl)dodecandiamid (Qiana-Typ)

Abb. 1. Strukturformeln wichtiger synthetischer Faserpolymere vom Polykondensat-Typ.

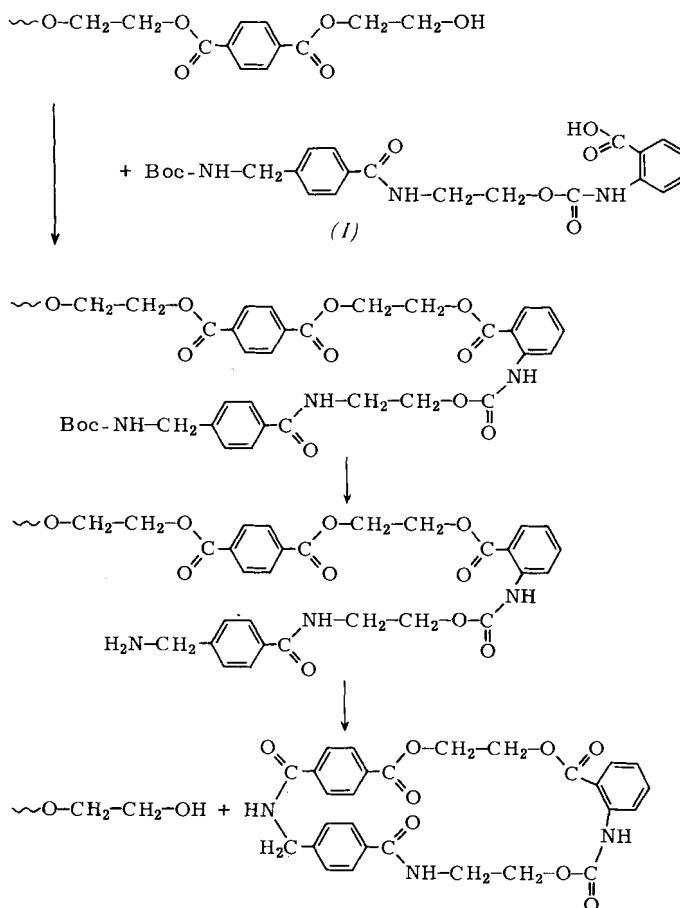
## 2. Bedeutung der Analyse

Die Analyse der Oligomere von faserbildenden Polykondensaten hat aus mehreren Gründen große wissenschaftliche und technische Bedeutung. Die niederen Polymerhomologen dienen als Modellverbindungen für die Aufklärung wichtiger Textil- und Polymereigenschaften, z. B. Anfärbbarkeit, Viskositäts- und Schmelzverhalten<sup>[3b,9]</sup> sowie Überstruktur<sup>[10]</sup> und thermische Stabilität<sup>[11]</sup>. Ferner werden Oligomere für die Eichung polymerchemischer Untersuchungsmethoden verwendet, z. B. als innerer Standard für die Gelpermeationschromatographie<sup>[12a]</sup> oder zur Kalibrierung der Endgruppenbestimmung bei Polyestern<sup>[12b]</sup> und Polyamiden<sup>[12c]</sup>.

Auch bei der Entwicklung neuer Analysenverfahren leisten Oligomere wertvolle Dienste für die makromolekulare Chemie. So konnte zunächst am dimeren Diol des Ethylterephthalats



sichergestellt werden, daß sich das Reagens (I),  $\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$ , für den sequentiellen Abbau (und damit für die Sequenzanalyse) von Copolyestern mit Ethylterephthalat-Einheiten eignet<sup>[13]</sup>.

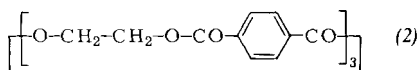


Das Verfahren zum sequentiellen Abbau von Ethylterephthalat-Oligomeren und -Polymeren – Bindung des Reagens an die Hydroxy-Endgruppen, Abspaltung der Boc-Schutzgruppe (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl), thermische Esteraminolyse unter Ringschluß – entspricht dem Edman-Abbau<sup>[14]</sup> der Proteinchemie. Wie dort entsteht eine Ringverbindung ( $\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$ ), die die terminale Monomereinheit enthält. Letztere kann damit identifiziert und quantitativ bestimmt werden. Weiterhin entsteht eine neue Hydroxy-Endgruppe, an die wiederum Reagens gebunden werden kann. Der Abbau wird somit wiederholbar. Bevor sich mit dieser ersten Methode für die chemische Sequenzierung von Copolyestern Produkte beliebiger Zusammensetzung einwandfrei und vollständig analysieren lassen, müssen noch mehrere Aufgaben gelöst werden, wie die Herstellung molekulareinheitlicher Fraktionen und Abbaustudien an den entsprechenden Cooligoestern.

Es ist klar, daß Oligomere für Modell- und Eichzwecke vollkommen rein, d. h. molekulareinheitlich, sein müssen. Dies läßt sich nur durch eine leistungsfähige Analytik sicherstellen, denn schließlich geht es häufig gerade darum, die Veränderung bestimmter Parameter in Abhängigkeit von der Kettenlänge zu untersuchen.

Die Bedeutung der Oligomeranalyse erschöpft sich bei faserbildenden Polykondensaten aber nicht darin, gut cha-

rakterisierte Modell- und Eichsubstanzen für die Textil- und Polymerchemie zur Verfügung zu stellen. Vielmehr ist die Bestimmung der niedermolekularen Polymerhomologen selbst wichtig. So gelang es z. B., durch analytische Erfassung der cyclischen Oligomere in Polyethylenterephthalat<sup>[15a]</sup>, Polybutylenterephthalat<sup>[15b]</sup>, Polypropylenterephthalat<sup>[15b]</sup>, Polyamid 6<sup>[16]</sup>, Polyamid 11<sup>[17a]</sup> und 12<sup>[17]</sup> den Zusammenhang von Kettenkonformation des Polymers und seiner Neigung, cyclische Oligomere zu bilden, einer Klärung näher zu bringen. In zunehmendem Maße wird die Oligomeranalyse bei anwendungsorientierten Fragen verwendet, z. B. für die Schadensaufklärung. Bei Polyethy-



lenterephthalat gibt ein unverhältnismäßig hoher Gehalt an linearen Oligomeren einen Hinweis, daß das Material hydrolytisch geschädigt worden ist<sup>[18]</sup>, und der Gehalt an cyclischem Trimer (2) ist sogar ein Qualitätskriterium: Aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Wasser führt (2) bei der Verarbeitung und Veredlung von Polyethylenterephthalat-Fasern zu Schwierigkeiten. So kristallisiert das Oligomer (2) beim Abkühlen der Färbeflotte von Hochtemperaturfärbungen im Wasser und auf der Faser aus<sup>[19]</sup>. Die kristallinen, scharfkantigen Ablagerungen auf der Faseroberfläche (vgl. Abb. 2) können bei der Weiterverarbeitung der Fasern die Umlenkorgane beschädigen. Oligomerkristalle, die sich auf den Walzen ansammeln, können sich überdies auf der Ware abdrücken und somit deren Qualität mindern.

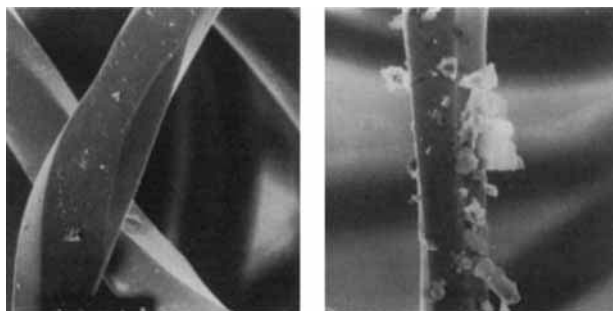
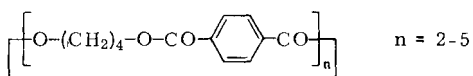


Abb. 2. Oberfläche einer Polyethylenterephthalat-Faser vor der Färbung (links) und nach der Färbung mit starken Oligomerablagerungen (rechts) (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Dr. P. Kusch, Vergrößerung: 1 : 450).

Wenngleich bereits resignierend festgestellt worden ist, daß man wohl „mit Oligomeren leben“<sup>[20]</sup> müsse, sind in neuerer Zeit bei Polyethylenterephthalat Möglichkeiten erkannt worden, die Oligomerbildung zu unterdrücken<sup>[21]</sup> oder einmal gebildete Oligomere wieder zu entfernen<sup>[22]</sup>.

Bei den anderen zur Zeit wichtigen Faserpolymeren des Polykondensat-Typs (vgl. Abb. 1) gibt es während der Verarbeitung und Veredlung keine größeren Probleme durch Oligomere, da diese durchweg gut wasserlöslich sind. Das gilt auch für die cyclischen Oligomere von Butylenterephthalat, die in Wasser bemerkenswerterweise ca. drei- bis fünfmal besser löslich sind als die schwer löslichen Oligomere von Ethylenterephthalat<sup>[23]</sup>.



Die (gut wasserlöslichen) Oligomere von faserbildenden aliphatischen Amiden können allerdings zur Staubbildung führen, wenn sie in großer Menge im Faserpolymer vorhanden sind<sup>[24]</sup>. Für die Anwendung aromatischer Polyamide wie Poly-*p*-phenylenterephthalamid (Kevlar) hat die Oligomeranalytik keine direkte Bedeutung, da die handelsüblichen Faserpolymere aus Verfahrensgründen keine Oligomere enthalten<sup>[25]</sup>.

Trotz der großen Bedeutung, die Oligomere somit als Modell-, Eich- und (unliebsame) niedermolekulare Begleitsubstanzen bei faserbildenden Polyestern und Polyamiden haben, kann nicht übersehen werden, daß seit ca. 1970 die Zahl der präparativen Arbeiten über Oligomere stetig abnimmt. Diese Tendenz rührt daher, daß im letzten Jahrzehnt nur noch wenige neue Polymere Marktbedeutung erlangt haben und sich die Aktivitäten der Hersteller vielmehr darauf konzentrieren, bereits bekannte Polymere zu modifizieren und zu optimieren sowie neue Verarbeitungsverfahren auszuarbeiten. Parallel dazu nimmt auch das Interesse an neuen Oligomerklassen ab. Diese Entwicklung ist insofern bedauerlich, als man heute Analysemethoden hat, die es ermöglichen, auch sehr komplizierte Moleküle zu identifizieren und komplexe Oligomergemische zu trennen. Diesen abnehmenden präparativen Aktivitäten steht eine Vielzahl von Arbeiten gegenüber, die analytische Aspekte der Oligomerchemie berühren oder zum Gegenstand haben, sich allerdings weitgehend auf die seit langem bekannten Oligomerklassen beschränken<sup>[11, 15-22, 24, 26-37]</sup>.

### 3. Besondere Aspekte für die Analyse

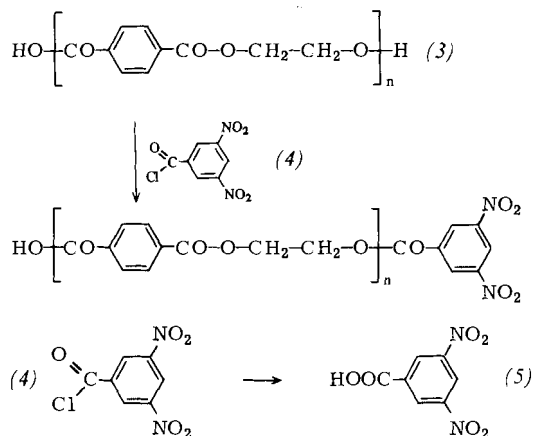
Oligomere stehen als Polymerhomologe niedrigen Polymerisationsgrads zwischen den Monomeren und Polymeren. Die Oligomere sind damit nach einer Definition von *Lehn et al.*<sup>[38]</sup> den „Mesomolekülen“ zuzurechnen, d. h. sie gehören weder zu den „Mikromolekülen“ der organischen Chemie (Molmasse < 500 g/mol) noch zu den Makromolekülen der Polymerchemie und Biochemie (Molmasse > 5000 g/mol). Diese Sonderstellung der Oligomere gilt auch für die Analytik: In vielen Fällen lassen sie sich weder mit den Methoden der organischen noch der makromolekularen Chemie charakterisieren.

Das sei an zwei Beispielen erläutert.

Für die Trennung komplizierter Gemische ist in der organischen Chemie die Gaschromatographie eine Standardmethode. Da sich die (insbesondere höheren) Oligomere wie die Polymere nicht unzersetzt verflüchtigen lassen, kann dieses wichtige Analysenprinzip in der Oligomeranalytik nicht generell angewendet werden. Die Gaschromatographie kann man lediglich – wie beim entsprechenden Polymer – zur Bausteinanalyse heranziehen. So lassen sich z. B. die *N,N*-Diaryldiamine von Oligo- und Polyamiden nach Trifluoracetylierung<sup>[39]</sup> und die  $\omega$ -Aminosäuren nach Trimethylsilylierung<sup>[40]</sup> gaschromatographisch trennen und identifizieren. Erst nachdem die Poly- und Oligoamide durch Hydrolyse in Mikromoleküle umgewandelt worden sind, können die Methoden der organischen Chemie angewendet werden.

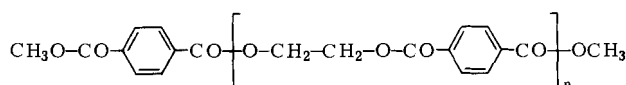
Ebensowenig sind die Methoden der Polymeranalytik generell für Oligomere geeignet. Dies sei an einem Beispiel

aus der Polyesteranalytik erläutert. Eine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Hydroxyendgruppen in Polyethylterephthalat (3) ist deren Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (4) im Überschuß, gefolgt von einer Hydrolyse des überschüssigen Reagens mit Pyridin/Wasser zu 3,5-Dinitrobenzoesäure (5), die anschließend potentiometrisch bestimmt wird<sup>[41]</sup>.



Vor der Titration muß das Polymer aus dem Analysenansatz (mit Aceton/Wasser) ausgefällt werden. Andernfalls würden die Carboxyendgruppen des Polymers mittitriert werden und die Werte für den Gehalt an Hydroxyendgruppen verfälschen. Auf Oligoester ist dieses Verfahren nur unter großen Vorbehalten anwendbar, da sie andere Löslichkeitseigenschaften haben. Zudem variiert die Löslichkeit bei den einzelnen Gliedern stark, wie Tabelle 1 für die Dicarbonsäuredimethylester der Polyethylterephthalat-Reihe zeigt (vgl. dazu Abb. 3).

Tabelle 1. Löslichkeit, Schmelzpunkt und Elementaranalyse der Dicarbonsäuredimethylester der Polyethylterephthalat-Reihe [42–44]. n = Zahl der Repetiereinheiten. DMF = *N,N*-Dimethylformamid, TCE = 1,1,2,2-Tetrachlorethan.



n	Lösungsmittel	Fp [°C]	Analyse			
			ber. [%]		gef. [%]	
			C	H	C	H
1	Dioxan	168–170	62.17	4.70	62.12	4.62
2	Dioxan	196–198	62.28	4.53	62.24	4.50
3	Dioxan	215–217	62.33	4.45	62.11	4.32
4	Dioxan	231–232	62.37	4.41	62.22	4.38
5	DMF	242–243	62.39	4.35	62.27	4.21
6	DMF	248–249	62.41	4.33	62.54	4.16
7	DMF	250–252	62.42	4.32	62.57	4.40
8	TCE	251–253	62.43	4.30	62.22	4.21
9	TCE		62.44	4.29	62.26	4.21
10	TCE	254–256	62.44	4.28	62.36	4.39

Während die niederen Glieder dieser Reihe in Dioxan, das für analytische Zwecke gut geeignet ist, hinreichend löslich sind, müssen für die höheren Glieder Solventien wie *N,N*-Dimethylformamid und 1,1,2,2-Tetrachlorethan verwendet werden, die für analytische Untersuchungen weniger brauchbar sind. Diese bessere Löslichkeit der niederen Oligomere hat man sich deshalb häufig für spektroskopische Untersuchungen zunutze gemacht. So ist z. B. das UV-Spektrum der Ethylterephthalat-Oligomere (in

Lösung) sehr viel früher aufgenommen worden als das Spektrum von Polyethylterephthalat selbst<sup>[45]</sup>. Es sei aber darauf hingewiesen, daß seit dem Auffinden fluorierter Lösungsmittel wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropylalkohol für Polyethylterephthalat, Polyamid 6 und Polyamid 6,6 sowie 2,2,2-Trifluoräthanol für aliphatische Polyamide auch Solventien für die wichtigsten Faserpolymere vom Polykondensat-Typ zur Verfügung stehen.

Chemie und insbesondere auch Analytik der niedermolekularen Polymerhomologen haben ihren Ausgang von der Peptidchemie bzw. -analytik genommen. So bezeichneten Zahn et al.<sup>[46]</sup> ihre ersten synthetisierten Oligoamide als „Nylon-Peptide“. Das darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß zwischen Peptid- und Oligomeranalytik (auch Oligoamidanalytik) große Unterschiede bestehen, die der unterschiedlichen chemischen Struktur dieser Stoffklassen Rechnung tragen. Peptide enthalten meistens verschiedene Aminosäuren, während die wichtigsten Oligoester und Oligoamide die niederen Glieder der entsprechenden Homopolymere (Polyethylterephthalat bzw. Polyamid 6 und 6.6) sind. Cooligoamide, z. B. aus  $\epsilon$ -Aminohexansäure<sup>[47]</sup> und  $\omega$ -Aminoundecansäure<sup>[47]</sup>, sind zwar bekannt, spielen aber nur eine untergeordnete Rolle. Weiterhin können bei den technisch wichtigen Oligomeren des Polykondensat-Typs – anders als bei den Peptiden – die zur Kettenverlängerung führenden funktionellen Gruppen auf zwei ungleiche Bausteine verteilt sein. Praktisch wichtige Kombinationen sind Diamin/Dicarbonsäure und Diol/Dicarbonsäure. Solche Oligomere vom AABB-Typ weisen eine größere strukturelle Vielfalt als Oligomere (und Peptide) auf, bei denen die kettenverlängernden funktionellen Gruppen im selben Baustein enthalten sind (AB-Typ). Abbildung 3 zeigt dies am Beispiel der Oligomere von Ethylterephthalat.

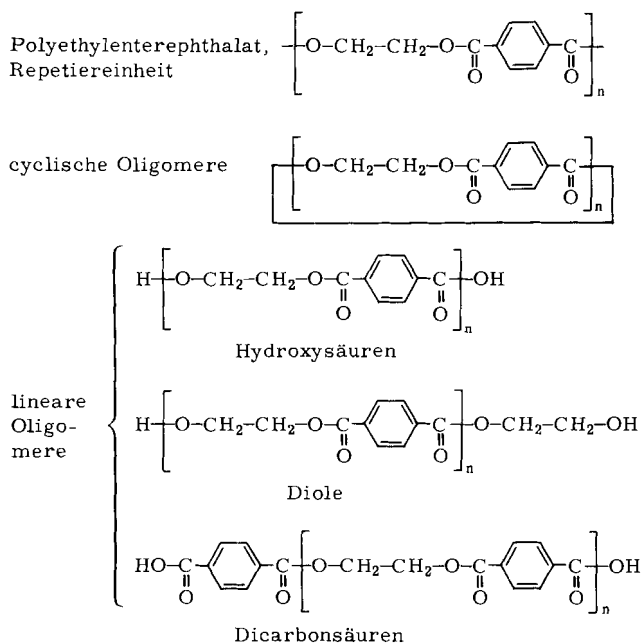


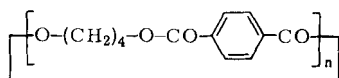
Abb. 3. Struktur möglicher Oligomere von Ethylterephthalat.

Diese charakteristischen Unterschiede im Aufbau von Peptiden und praktisch wichtigen Oligoestern und -amiden haben Konsequenzen für die Analytik.

[\*] IUPAC-Bezeichnung für  $\epsilon$ -Aminocapronsäure.

Kurzkettige Peptide aus ungleichen Aminosäureresten unterscheiden sich nach jedem Kupplungsschritt noch relativ stark voneinander, so daß Reinigung und Reinheitsnachweis keine allzu großen Schwierigkeiten machen. Die praktisch wichtigen Oligoester und Oligoamide werden demgegenüber – aufgrund ihres monotonen Aufbaus – nach wenigen Kupplungsschritten chemisch so ähnlich, daß sie mit einfachen Methoden (z. B. Umkristallisation) kaum noch zu reinigen und zu trennen sind und auch klassische Reinheitskriterien (z. B. Elementaranalyse, Schmelzpunkt) nicht herangezogen werden können (vgl. Tabelle 1). Für cyclische Oligomere gilt diese Feststellung nur eingeschränkt: Zwar ist die Elementaranalyse von geringem Wert, da alle Homologen die gleichen Ergebnisse liefern müssen, doch ist die Schmelzpunktsbestimmung aussagekräftiger. Anders als bei den linearen Oligomeren nähern sich die Schmelzpunkte nicht kontinuierlich dem Schmelzpunkt des Polymers (vgl. Tabelle 1), sondern verlaufen diskontinuierlich, wie Tabelle 2 am Beispiel der cyclischen Oligomere von Butylenterephthalat zeigt.

Tabelle 2. Schmelzpunkte, Elementaranalysen und Molmassen (durch Massenspektrometrie) von cyclischen Oligomeren der Butylenterephthalat-Reihe [23].  $n$  = Zahl der Repetiereinheiten.



$n$	Fp [°C]	Analyse gef. [%] [a]		Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	
		C	H	ber.	gef.
2	199	65.50	5.50	440.40	440
3	171.5	65.40	5.90	660.60	660
4	250–251	65.13	5.49	880.80	880
5	207	65.40	5.48	1101.00	[b]

[a] Berechnete Werte: C 65.45, H 5.49%. [b] Kein Molekülion.

Die Bausteinanalyse (Analyse der Monomereinheiten) ist bei Peptiden ungleich anspruchsvoller als bei Oligomeren, da für die vollständige Charakterisierung von Peptiden neben den Anteilen der Monomere auch deren konstitutive und konfigurative Abfolge ermittelt werden muß. Gründet sich die Bausteinanalyse bei Oligomeren auf eine chemische Spaltung in die Monomereinheiten, so ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei den niederen cyclischen Polymerhomologen das Florysche Prinzip der gleichen Reaktivität von funktionellen Gruppen<sup>[48]</sup> nicht immer gilt. So kann durch die Ringbildung nicht nur, wie seit langem bei Oligoamiden bekannt<sup>[49,50]</sup>, die Hydrolysegeschwindigkeit der niederen Polymerhomologen im Vergleich zum Polymer verringert werden, vielmehr kann auch der umgekehrte Fall eintreten: Die Estergruppen im cyclischen Trimer von Ethylenterephthalat hydrolysieren in Gegenwart von Alkali 50- bis 60mal schneller als im entsprechenden Polymer<sup>[51]</sup>.

Die Endgruppenanalyse der Oligomere mit chemischen Reagentien wird dadurch erleichtert, daß die Endgruppen innerhalb einer Reihe – unabhängig von der Kettenlänge und im Gegensatz zu den Peptiden – die gleiche chemische Umgebung aufweisen. Das bedeutet, daß auch die Reaktivität nur in geringen Grenzen schwankt<sup>[4,12c]</sup>.

Peptide werden meistens mit dem Ziel hergestellt, biologisch aktive Substanzen zu erhalten. Die biologische Aktivität ist in diesen Fällen ein eindeutiges Reinheitskriterium. Bei den Oligomeren praktisch wichtiger Polykondensate entfällt dieser Aspekt, da sie nicht biologisch aktiv sind.

## 4. Verfolgung des Reaktionsablaufs bei der Oligomersynthese

### 4.1. Synthese in Lösung

Der Ablauf der Oligomersynthese in Lösung<sup>[3b,4]</sup> – neben der Isolierung aus dem technischen Polykondensat der wichtigste Herstellungsweg – läßt sich einfach und rasch durch Dünnschichtchromatographie verfolgen. Für die verschiedenen Oligomerreihen steht eine Vielzahl von Laufmitteln mit teilweise beachtlicher Spezifität zur Verfügung<sup>[18,25,52,53]</sup>.

Tabelle 3. Laufmittel für die dünnschichtchromatographische Trennung von Oligomergemischen.

Oligomer-Typ	Laufmittel
lineare Oligomere mit freien oder blockierten Endgruppen sowie cyclische Oligomere vom Polyamid-6- und -6,6-Typ	<i>sec</i> -Butylalkohol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10 („SBA“) oder <i>sec</i> -Butylalkohol/10proz. NH <sub>3</sub> 85:15 („SBN“)
höhermolekulare lineare Oligomere vom Polyamid-6,6-Typ	Amylalkohol/Ameisensäure/Wasser 60:30:10
<i>N</i> -(2,4-Dinitrophenyl)-Oligomere vom Polyamid-6- und -6,6-Typ	Chloroform/Methanol/Essigsäure 95:5:1 („CMA“)
Oligomere vom Qiana- und Kevlar-Typ [a]	<i>sec</i> -Butylalkohol/Ameisensäure/Wasser/Essigsäure 75:21.5:15:8.5 („WESBA“)
cyclische Oligomere von Ethylenterephthalat (lineare bleiben am Startfleck)	Chloroform/Ether 9:1
cyclische Oligomere und oligomere lineare Diöle von Ethylenterephthalat	Benzol/Dioxan 10:1
lineare Oligomere von Ethylenterephthalat (cyclische bleiben am Startfleck)	Chloroform/Ethanol 9:1
oligomere lineare Disäuren von Ethylenterephthalat	Ethanol/Triethylamin/Glykol 65:25:10
oligomere lineare Hydroxysäuren von Ethylenterephthalat	1-Propanol/28proz. NH <sub>3</sub> /Wasser 70:25:3
cyclische Oligomere von Butylenterephthalat	Dioxan/Toluol 1:9

[a] Qiana und Kevlar siehe Abb. 1.

Wie Tabelle 3 zeigt, gibt es genügend Laufmittelgemische, um alle wichtigen Schritte einer Oligomersynthese, z. B. Einführung der Schutzgruppen, Kupplung, Abspaltung der Schutzgruppen und gegebenenfalls Cyclisierung (vgl. Abb. 4) quantitativ zu verfolgen.

Neben der normalerweise verwendeten aufsteigenden Dünnschichtchromatographie wird bei höheren Oligomeren auch die absteigende Technik herangezogen.

Für das Auffinden der Substanzflecken auf den Dünnschichtchromatogrammen gibt es mehrere Möglichkeiten. Enthalten die Oligomere Arylgruppen (z. B. die Oligomere von Ethylenterephthalat, Butylenterephthalat, *m*- und *p*-Phenylenterephthalamid), können die Substanzflecken an

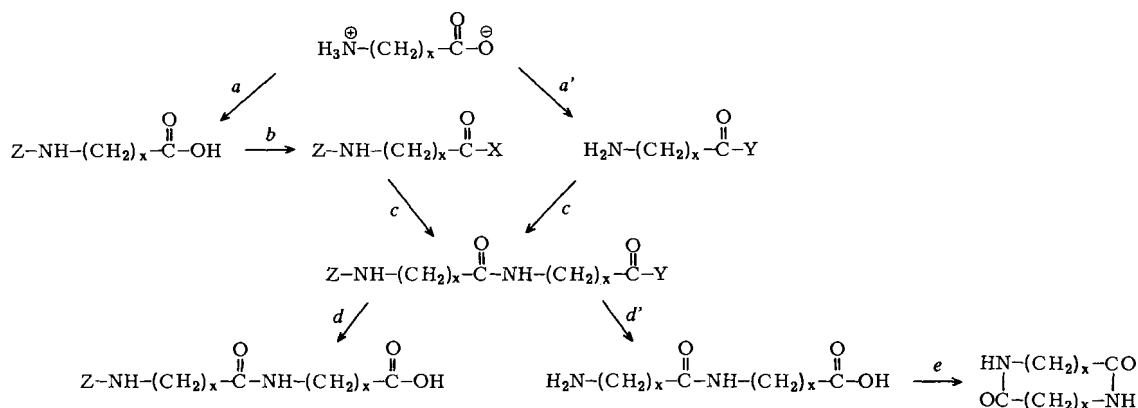


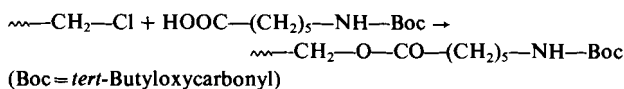
Abb. 4. Allgemeines Schema für die Oligomersynthese in Lösung am Beispiel eines Oligoamids vom AB-Typ. *a*, *a'*: Einführung der Schutzgruppen, *b*: Aktivierung, *c*: Kupplung, *d*, *d'*: Abspaltung der Schutzgruppen, *e*: Cyclisierung.

der Fluoreszenzlöschung im UV-Licht erkannt werden, sofern die Dünnschichtplatten einen Fluoreszenzindikator enthalten. Bei Oligoamiden kann generell die „Chlor-Methode“ nach Zahn und Rexroth<sup>[54]</sup> angewendet werden. Oligoamide mit freien Aminogruppen lassen sich auch durch Besprühen mit Ninhydrin nachweisen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Nachweis mit steigender Kettenlänge (entsprechend dem abnehmenden Aminogruppengehalt) weniger empfindlich wird. Die mit beiden Methoden erhaltenen Farbtöne und -intensitäten auf den Dünnschichtplatten unterscheiden sich bei den einzelnen Oligoamid-Reihen stark voneinander.

#### 4.2. Synthese am polymeren Träger

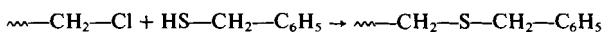
Die Oligomersynthese am polymeren Träger<sup>[6,55]</sup> führt nur bei sorgfältigster analytischer Kontrolle der Reaktionsschritte zu reinen Oligomeren. Handelt es sich um ein unlösliches Trägerharz mit Chlormethylgruppen, wie bei der klassischen Merrifield-Peptidsynthese, so ist die analytische Verfolgung des Reaktionsablaufs nicht einfach. Im einzelnen sind z. B. bei der Synthese von  $\epsilon$ -Aminohexansäure-Oligomeren die Stufen 1–4 zu überwachen<sup>[53]</sup>.

##### 1. Bindung der ersten Aminosäure an das Harz:



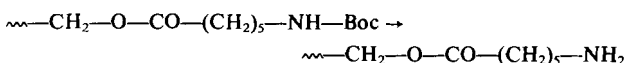
Zur analytischen Verfolgung können N-Elementaranalyse und Moore-Stein-Analyse des gesamten Aminosäure-beladenen Harzes dienen.

2. Vollständige Blockierung überschüssiger Chlormethylgruppen, die sich nicht mit Boc- $\epsilon$ -Aminohexansäure umgesetzt haben, mit Benzylthioalkohol<sup>[56]</sup>:



Dieser Schritt kann über eine S-Elementaranalyse überwacht werden.

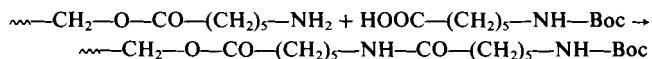
3. Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von der Harz-gebundenen  $\epsilon$ -Aminohexansäure mit Trifluoressigsäure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :



Für die Bestimmung der entstehenden freien Aminogruppen stehen mehrere Methoden zur Verfügung, deren Brauchbarkeit Lee und Loundon<sup>[57]</sup> geprüft haben. Im Falle poröser Gläser (controlled pore glass) eignet sich die Pikrinsäure-Methode besonders gut. Hier wird zunächst Pikrinsäure in chemisch äquivalenter Menge an die Aminogruppen addiert. Anschließend wird das Pikrat mit *N,N*-Diisopropylethylamin abgespalten und die Menge des gebildeten Amin-Pikrat-Komplexes bei 358 nm photometrisch bestimmt.

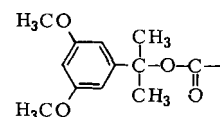
Gleichmaßen brauchbar ist die Pyridiniumchlorid-Methode<sup>[58]</sup>. Die Aminogruppen binden die Chlorid-Ionen von Pyridiniumchlorid. Durch Waschen mit Triethylamin werden die Chlorid-Ionen abgespalten und anschließend potentiometrisch bestimmt.

4. Kupplung des zweiten Moleküls  $\epsilon$ -Aminohexansäure an das Harz mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid:



Die Bestimmung der nicht umgesetzten Aminogruppen mit den oben beschriebenen Methoden liefert ein direktes Maß für die Kupplung.

Der Reaktionsablauf bei der Merrifield-Synthese ist besonders einfach zu verfolgen, wenn man leicht nachweisbare Schutzgruppen verwendet, wie die 3,5-Dimethoxy- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyloxycarbonylgruppe. Um die Polymer-



beladung zu bestimmen, wird die Schutzgruppe abgespalten und das Trägermaterial solange gewaschen, bis das letzte Filtrat keine UV-Absorption mehr zeigt. Abspaltungsreaktion und Waschen werden wiederholt, um die Vollständigkeit zu überprüfen. Zum Schluß werden die vereinigten Filtrate eingengt, und die Konzentration an abgespaltenen Schutzgruppen wird UV-spektroskopisch bestimmt<sup>[59,60]</sup>. Auf die Synthese von Oligomeren ist diese elegante Technik unseres Wissens noch nicht angewendet worden.

Ethylenterephthalat-Oligomere konnten bisher an polymeren Trägern nicht synthetisiert werden<sup>[42]</sup>.

## 5. Bestimmung des Gehalts von Oligomeren in Polymeren

Technische Faserpolymere vom Polykondensat-Typ enthalten durchweg niedermolekulare Anteile, und zwar je nach Polymer in recht unterschiedlichen Mengen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Gehalt niedermolekularer Anteile in einigen Faserpolymeren [3b, 23, 25, 61a] (siehe Abb. 1).

Polymer	niedermolekulare Anteile [Gew.-%]	Extraktionsmittel
Polyamid 6	11–12	Methanol
Polyamid 6,6	2,0–2,2	Eisessig
Polyamid 11	ca. 7	Eisessig
Qiana-Polyamid	2,4	Butanol
Kevlar-Polyamid	0	diverse Lösungsmittel
Polyethylenterephthalat	1,3–1,7	Dioxan
Polybutylenterephthalat	0,8–1,9	Dichlormethan, Dioxan

Diese Unterschiede gehen nicht nur darauf zurück, daß während der Polymersynthese die niederen Homologen in unterschiedlichem Maße gebildet werden, sondern beruhen auch auf den unterschiedlichen Technologien für Herstellung und Verarbeitung. So läßt sich ein Extraktionsrückstand Null beim technischen Kevlar-Polyamid darauf zurückführen, daß das Polymer durch Lösungspolykondensation und Naßspinnen hergestellt wird<sup>[25, 62]</sup>.

Zur Bestimmung der Oligomere werden diese häufig vom Polymer abgetrennt, und zwar durch Extraktion mit einem Oligomerlösungsmittel oder durch Umfällen des Polymers.

Extraktionstechniken sind in der Oligoester- und Oligoamidanalytik sehr verbreitet. Tabelle 4 enthält gebräuchliche Lösungsmittel. Ein besonderes, allen Extraktionstechniken gemeinsames Problem ist die *vollständige* Entfernung der niedermolekularen Anteile. Wie am Beispiel von Polyamid 6 gezeigt wurde, reichen bei groben Materialien (z. B. Drähten und Granulaten) die Extraktionszeiten häufig nicht aus, um die niedermolekularen Anteile vollständig abzutrennen<sup>[30]</sup>. Bei bestimmten Problemstellungen wird aber auch gar nicht gefordert, tatsächlich erschöpfend zu extrahieren. Bei Polyethylenterephthalat genügt es z. B. häufig, nur die Oberflächenoligomere extraktiv zu entfernen und zu bestimmen, da nur sie die Probleme während der textilen Verarbeitung und Veredlung (vgl. Abschnitt 2) bewirken. Eine Differenzierung des Gehalts an Oberflächen- und Gesamtoligomer gelingt durch Abstufung der Extraktionsbedingungen hinsichtlich Lösungsmittel, Extraktionszeit und -temperatur<sup>[31]</sup>.

Die zweite Möglichkeit zur Abtrennung der niedermolekularen Anteile besteht darin, die gesamte Polymerprobe (einschließlich der Oligomere) aufzulösen und danach den hochmolekularen Anteil mit einem Reagens zu fällen, das die niedermolekularen Anteile in Lösung beläßt (Fraktionierung). Geeignete Lösungsmittel-/Fällungsmittel-Systeme sind z. B. für Polyethylenterephthalat 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropylalkohol/Dioxan<sup>[32]</sup> und für Polyamid 6 und 6,6 2,2,2-Trifluorethanol/Ethanol<sup>[63]</sup>. Problematisch ist bei allen Umfälltechniken, daß das – bei Zugabe des Fällungsmittels – koagulierende Polymer niedermolekulare Anteile einschließt und sie somit der Analyse entzieht.

Für die quantitative Bestimmung der Oligomere in den Extrakten oder Umfällösungen gibt es mehrere Möglichkeiten. Am einfachsten ist das Auswägen der Festsubstanz nach dem Eindampfen der Lösungen (Gravimetrie). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Fremdsubstanzen wie Stabilisatoren, Präparationsmittel usw. die Ergebnisse verfälschen können. Spezifischer sind optische Methoden wie die UV-Spektroskopie für die Oligomere von Ethylenterephthalat<sup>[64]</sup> und die Refraktometrie und Interferometrie für die niedermolekularen Anteile in Polyamid 6 und 6,6<sup>[33]</sup>. Aber auch bei diesen Detektionstechniken können Fremdsubstanzen stören. In neuerer Zeit werden deshalb Analysemethoden bevorzugt, bei denen die Oligomere vor der Detektion von den Fremdsubstanzen abgetrennt werden, im allgemeinen durch Dünnschichtchromatographie, Gelchromatographie und Adsorptionschromatographie, letztere besonders als Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC). Diese Methoden haben den weiteren Vorteil, daß sie eine Trennung der Oligomere in den Gemischen ermöglichen. Man kommt so zu Aussagen über den Gehalt der einzelnen Oligomere im Polymer, die für die Schadensanalyse verwertet werden können (vgl. Abschnitt 2). In Tabelle 5 ist eine Auswahl chromatographischer Methoden für die Oligomeranalyse zusammengestellt.

Besonders mit der Hochdruckflüssigkeitschromatographie gelingt es, technische Extrakte chemisch sehr ähnlicher Oligomere mit großer Schnelligkeit und Trennschärfe zu analysieren. Dies zeigt Abbildung 5 am Beispiel der monomeren Cycloamide des Qiana-Typs, die sich lediglich in ihrer Konfiguration unterscheiden.

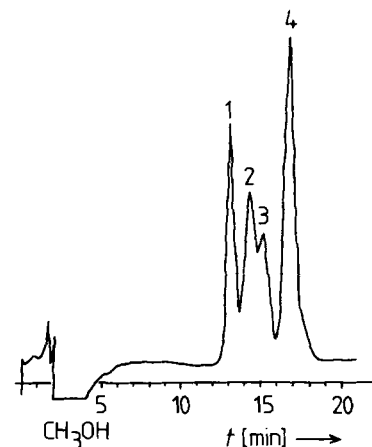


Abb. 5. Hochdruckflüssigkeitschromatogramm eines extrahierten Isomeren-gemisches der monomeren Cycloamide vom Qiana-Typ [61a]. 1–4 siehe Text.

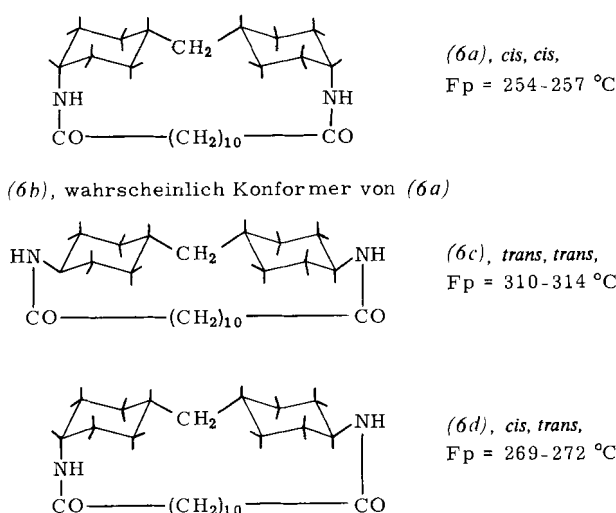
Durch Vergleich mit den synthetisch gewonnenen Cycloamiden läßt sich zeigen, daß die Peaks 1–4 in Abbildung 5 den Spezies (6a)–(6d) zuzuordnen sind<sup>[61a]</sup>.

Etwas problematisch bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie ist das Auffinden geeigneter Elutionsmittel. Im Falle der Ethylenterephthalat-Oligomere kann man dazu mit Vorteil die Nanodünnschichtchromatographie verwenden<sup>[65]</sup>.

Die mit der Abtrennung der niedermolekularen Anteile verbundenen Fehler werden bei den Techniken vermieden, die es ermöglichen, die niedermolekularen Homologen direkt neben dem Polymer zu bestimmen. Auch hierfür gibt

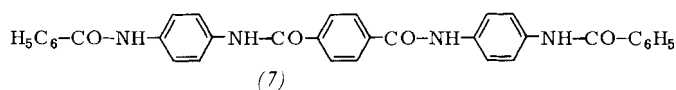
Tabelle 5. Auswahl chromatographischer Methoden für die quantitative Oligomeranalyse. GPC = Gelpermeationschromatographie, HPLC = Hochdruckflüssigkeitschromatographie, Ads. = Adsorptionschromatographie, DC = Dünnschichtchromatographie.

Anwendungsgebiet	Trennprinzip	mobile Phase	Detektion	Lit.
lineare Monomere und Oligomere vom Polyamid-6-, -6,6- und -12-Typ	GPC nach Umsetzung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol	0.05 N HCl/Methanol	UV/VIS-Spektroskopie	[34]
cyclische Monomere und Oligomere vom Polyamid-6- und -6,6-Typ	GPC	0.1 N HCl	UV-Spektroskopie	[35]
cyclische Monomere und Oligomere vom Polyamid-11- und -12-Typ	GPC	<i>o</i> -tert-Butylphenol	keine Angabe	[17a]
Isomergemisch der Cycloamide vom Qiana-Typ	Ads. (HPLC)	Methanol/Wasser	Refraktometrie	[61a]
cyclisches Trimer von Ethylenterephthalat	DC	Benzol/Dioxan	Fluoreszenzlösung	[19]
cyclische Oligomere von Ethylenterephthalat	GPC	Chloroform	Refraktometrie	[15a]
cyclische Oligomere von Ethylenterephthalat	Ads.	Chloroform/Ether, Chloroform/Ethanol, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan	UV-Spektroskopie	[27, 28]
cyclische Oligomere von Butylenterephthalat	Ads. (HPLC)	Methanol/Wasser	UV-Spektroskopie	[23]
cyclische Oligomere von Ethylenterephthalat	Ads.	Hexan/Dioxan	UV-Spektroskopie	[32]



es Beispiele, etwa die gaschromatographische<sup>[36a]</sup> und IR-spektroskopische<sup>[29]</sup> Bestimmung von  $\epsilon$ -Caprolactam in Polyamid 6 oder die adsorptionschromatographische Bestimmung der cyclischen Oligomere von Ethylenterephthalat<sup>[27]</sup>. Für die serienmäßige Absolutbestimmung erscheint dieser Weg zur Ermittlung der niedermolekularen Polymerhomologen in Gegenwart des Polymers besonders aussichtsreich.

Die vorstehend erwähnten chromatographischen Techniken lassen sich bei Verwendung authentischer Verbindungen auch zum Nachweis von Oligomeren in Polymeren verwenden. So konnte etwa in den *N,N*-Dimethylformamid-Extrakten von Poly-*p*-phenylenterephthalamid, das nach der Patentschrift für Kevlar<sup>[62]</sup> hergestellt worden war, durch Dünnschichtchromatographie neben höher kondensierten Produkten *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin und das Dibenzoyl-Derivat (7) des monomeren Diamins (Fp > 385 °C) nachgewiesen werden<sup>[25]</sup> (vgl. Abb. 6).



Die Bildung dieser benzylierten niedermolekularen Homologen geht darauf zurück, daß für die Polykondensa-

tion Benzoesäure – wie in der Patentschrift<sup>[62]</sup> vorgesehen – als Molmassenregler verwendet worden war.

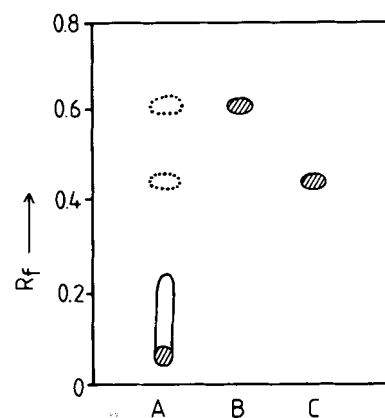


Abb. 6. Dünnschichtchromatogramm eines *N,N*-Dimethylformamid-Extraktes von Poly-*p*-phenylenterephthalamid (A) sowie den Vergleichssubstanzen *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin (B) und (7) (C) (Laufmittel: „WESBA“, vgl. Tabelle 3).

## 6. Charakterisierung der Oligomere

Die Methoden für die Verfolgung des Reaktionsablaufs in Lösung (Abschnitt 4.1) und für die Bestimmung des Oligomergehalts der Polymere (Abschnitt 5) können auch für die Charakterisierung der Oligomere herangezogen werden, müssen aber durch weitere Techniken ergänzt werden. Im allgemeinen genügen die in der organischen Chemie üblichen Methoden wie Elementaranalyse sowie UV-, IR- und NMR-Spektroskopie, um ein Oligomer einer bestimmten Reihe zuzuordnen. Weiteren Aufschluß geben Verfahren, die in der Bausteinanalyse der entsprechenden Polymere verwendet werden. Eine Auswahl von Verfahren für die quantitative Analyse bringt Tabelle 6.

In Tabelle 6 sind die *N*-Propionylpropylamide der  $\epsilon$ -Aminohexansäure und die Methylester der Terephthalsäure als besonders geeignete Modellschubstanzen („endgruppenfreie Oligomere“) für Polyamid 6 bzw. Polyethylenterephthalat<sup>[3b]</sup> mit angeführt.

Sollen Kettenlänge und genauer Oligomertyp (vgl. Abb. 3 für Ethylenterephthalat-Oligomere) ermittelt werden, so



Tabelle 6. Auswahl von Verfahren für die quantitative Bausteinanalyse.

Anwendungsgebiet	Aufbereitung	Trennprinzip	Bestimmung	Lit.
Propylamin und Propionsäure in <i>N</i> -Propionyl-propylamiden von Aminocarbonsäuren, speziell $\epsilon$ -Aminohexansäure	Hydrolyse mit $H_2SO_4$	Destillation	Titration	[66]
diverse Diamine, Aminocarbonsäuren und Dicarbonsäuren von aliphatischen Polyamiden; aromatische Diamine von aliphatisch-aromatischen Polyamiden	Trifluoracetylierung oder Methylierung oder Trimethylsilylierung nach Hydrolyse mit HCl	Gaschromatographie	Retentionszeit (Vergleichssubstanzen)	[39, 40, 67]
Methylestergruppen in Polyethylenterephthalat	Hydrazinolyse unter Bildung von Methanol	Gaschromatographie	Retentionszeit	[68]
Terephthalsäureeinheiten in Polyestern	Hydrazinolyse unter Bildung von Terephthalsäuredihydrazid und -monohydrazid	keine Abtrennung	Polarographie	[69, 70]
$\epsilon$ -Aminohexansäureeinheiten	Hydrolyse mit HCl	Ionen-austausch	Moore-Stein-Analyse	[71]

reichen die bisher erwähnten organisch-chemischen und polymerchemischen Methoden nicht aus, und es müssen noch weitere chemische und physikalisch-instrumentelle Methoden angewendet werden.

Wenngleich *Repin*<sup>[72]</sup> die Massenspektrometrie bereits 1968 für die Charakterisierung des cyclischen Diesters aus Terephthalsäure und Ethylenglykol herangezogen hat, so ist sie doch erst in den letzten Jahren zu einer Standardmethode in der Oligomerforschung geworden. Das liegt zum einen an der apparativen Weiterentwicklung<sup>[73, 74]</sup>, zum anderen aber auch daran, daß man seitdem gesicherte Kenntnisse über den Zerfall sehr vieler Substanzklassen im Massenspektrometer hat. Das ermöglicht eine Strukturaufklärung auch der höheren Oligomere, die im Massenspektrometer vollständig fragmentieren, bei denen mithin kein Molekülion auftritt.

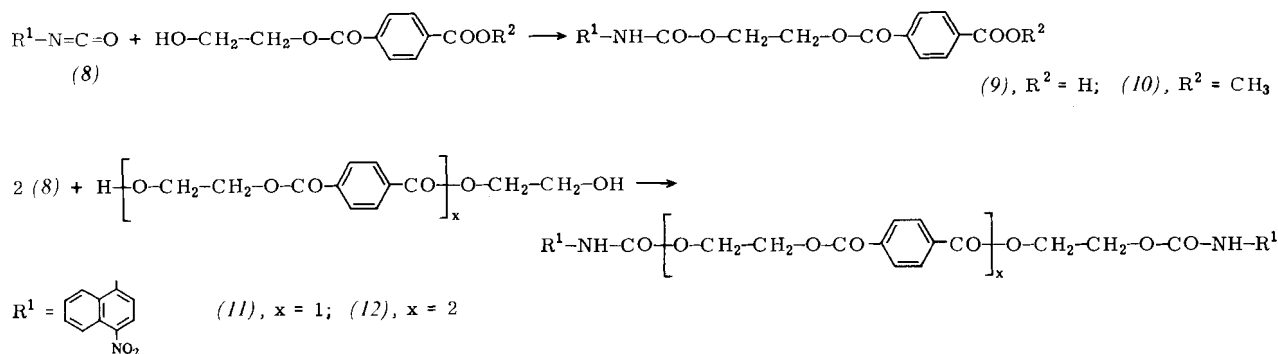
Eine Bestimmung der Molmasse durch Nachweis des entsprechenden Molekülions ist besonders bei den *cyclischen* Oligomeren möglich, die sich unzersetzt sublimieren lassen. Erfolgreich angewendet worden ist diese Technik beim cyclischen Dimer<sup>[36b]</sup> und Trimer<sup>[37a]</sup> von Ethylenterephthalat, bei den cyclischen Oligomeren von Butylenterephthalat bis zum Tetramer<sup>[23, 37b]</sup> (vgl. Tabelle 2) sowie bei den cyclischen monomeren und oligomeren Amiden mehrerer Polyamide (Qiana-Typ<sup>[61a]</sup>, Polyamid-6-Typ<sup>[61b]</sup> sowie Polyamid-4-, -7-, -12-, -4,10-, -6,6-, -6,10-, -11,6- und -12,12-

Sie versagt aber bei linearen Oligomeren mit ionischen Endgruppen, z. B. bei den linearen, endständig ungeschützten Oligomeren von  $\epsilon$ -Aminohexansäure und Hexamethylenadipamid. Gerade für diese Oligomerreihen stehen aber eine Vielzahl von chemischen und physikalisch-instrumentellen Methoden zur Verfügung, die spezifisch auf Amino-, Carboxy- und Hydroxyendgruppen ansprechen<sup>[75]</sup>. Allerdings sind alle diese Methoden für die entsprechenden Polymere ausgearbeitet und müssen teilweise erst für die Oligomere modifiziert werden. Besonders aussagekräftig sind Endgruppenbestimmungsmethoden, die auf einer „oligomeranalogen Reaktion“ beruhen, d. h. bei denen sich im Sinne *Staudingers* die Zahl der Repetiereinheiten bei der chemischen Reaktion nicht ändert. Diese Techniken ermöglichen es nicht nur, nach

$$M = \frac{2}{E} \cdot 10^6$$

(*E*: Endgruppengehalt in mÄq/kg, *M*: Molmasse in g/mol)

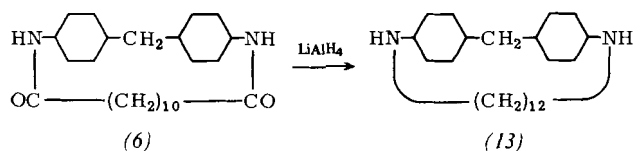
die Molmasse zu bestimmen, vielmehr kann man die modifizierten Oligomere mit den oben angeführten Methoden wieder auf ihre Einheitlichkeit prüfen. Ein Beispiel ist die von *Nissen*<sup>[12b]</sup> beschriebene Umsetzung der Hydroxygruppenhaltigen Oligomere (9)–(12) von Ethylenterephthalat mit 4-Nitronaphthyl-1-isocyanat (8).



Typ<sup>[61c]</sup>). Die Massenspektroskopie ist damit eine wertvolle Ergänzung der in der Oligomeranalytik häufig angewendeten Molmassenbestimmung durch Dampfdruckosmometrie und Endgruppenanalytik<sup>[52]</sup>, denn diese beiden Methoden sind nicht in allen Fällen geeignet. Die Dampfdruckosmometrie liefert zwar gut reproduzierbare Werte, wenn die Oligomere einen cyclischen Aufbau haben oder ihre Endgruppen mit nichtionischen Resten blockiert sind.

Aus der Absorption des eingeführten Chromophors läßt sich die Molmasse der Oligomere berechnen; Schmelzpunkt, Elementaranalyse und chromatographisches Verhalten ermöglichen überdies Aussagen über die Einheitlichkeit der Oligomere. Eine weitere oligomeranaloge Reaktion, die sich in der Analytik bewährt hat, ist die Reduktion von cyclischen Oligoamiden zu cyclischen Oligoaminen, die von *Spoor* und *Zahn*<sup>[76]</sup> erstmalig für die Bestim-

mung der Oligomere vom Polyamid-6-Typ genutzt worden ist. Bei den *cis,trans*-isomeren Cycloamiden (6) vom Qiana-Typ erweist sich diese Technik für die Charakterisierung als besonders wertvoll, da die entstehenden isomeren Diazacycloalkane (13) im Gegensatz zu den Cycloamiden dünnschichtchromatographisch unterschieden werden können<sup>[61a]</sup>.



Für die Identifizierung bereits bekannter Oligomere, etwa in technischen Polymerextrakten, sei auf die übersichtliche Zusammenstellung von Rothe<sup>[77]</sup> verwiesen. Hier sind physikalische Kenndaten nebst Literaturhinweisen für alle Oligomere angeführt, die bis ca. 1970 charakterisiert worden sind.

*Prof. Dr. H. Zahn danke ich für die Einführung in die Oligomerchemie. Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Verband der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschungsvorhaben Ro 432/2) sind wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten zu Dank verpflichtet.*

Eingegangen am 12. Dezember 1979,  
ergänzt am 11. August 1981 [A 385]

[1] G. M. van der Want, A. J. Stavermann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 71, 379 (1952).  
[2] W. Kern, *Chem.-Ztg.* 76, 667 (1962).  
[3] a) E. Klesper, *Angew. Chem.* 90, 785 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 738 (1978); b) vgl. H. Zahn, G. B. Gleitsmann, *ibid.* 75, 722 (1963) bzw. 2, 410 (1963), zit. Lit.  
[4] Vgl. G. Heidemann in H. F. Mark, G. Gaylord, N. M. Bikales: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience, New York 1968, Vol. 9, S. 485.  
[5] Vgl. M. Rothe, W. Dunkel, *J. Polym. Sci. B* 5, 589 (1967).  
[6] Vgl. P. Kusch, *Kolloid-Z.* 208, 138 (1966).  
[7] Vgl. H. Zahn, J. F. Repin, *Chem. Ber.* 103, 3041 (1970).  
[8] Vgl. R. Pénisson, H. Zahn, *Makromol. Chem.* 133, 25 (1970).  
[9] H.-W. Hässlin, M. Dröschner, G. Wegener, *Makromol. Chem.* 181, 301 (1980).  
[10] G. I. Asbach, K. G. Drexhage, G. Heidemann, W. Glenz, H. G. Kilian, *Makromol. Chem.* 139, 115 (1970); H.-W. Hässlin, M. Dröschner, *Polym. Bull.* 2, 769 (1980).  
[11] V. Rossbach, *Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen* Nr. 2344 (1979).  
[12] a) G. N. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 3537 (1974); b) vgl. D. Nissen, *Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen* Nr. 2455 (1975); c) V. Rossbach, D. Nissen, H. Zahn, *Angew. Makromol. Chem.* 43, 1 (1975).  
[13] F. P. Schmitz, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1978; J. Windeln, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1980; J. Windeln, F. P. Schmitz, V. Rossbach, *Makromol. Chem.*, im Druck.  
[14] P. Edman, *Acta Chem. Scand.* 4, 283 (1950).  
[15] a) D. R. Cooper, J. A. Semlyen, *Polymer* 14, 185 (1973); b) K. Burzin, W. Holtrup, R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.* 74, 93 (1978).  
[16] J. A. Semlyen, G. R. Walker, *Polymer* 10, 597 (1969).  
[17] a) R. Feldmann, R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.* 34, 9 (1973); b) M. Bohdanecký, B. Lánská, J. Sebenda, Z. Tuzar, *Eur. Polym. J.* 15, 45 (1979).

[18] Vgl. J. Derminot, *Ind. Text. (Paris)* No. 1083, S. 677 (Nov. 1978).  
[19] P. Kusch, G. Böhm, *Text.-Prax.* 27, 485 (1972).  
[20] P. Senner, *Chemiefasern/Text.-Ind.* 4, 344 (1973).  
[21] R. Humbrecht, *Melliands Textilber.* 61, 450 (1980).  
[22] G. Stein, S. Dugal, G. Heidemann, G. Valk, *Chemiefasern/Text.-Ind.* 9, 829 (1976).  
[23] F.-J. Müller, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1978.  
[24] V. Rossbach: *Schadensanalyse bei Technischen Filzen – Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungsmöglichkeiten*, Monographie in den Technical Proceedings, Organisation of the Felt Industry in Europe, Den Haag 1978.  
[25] Vgl. F.-J. Müller, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1976.  
[26] P. Kusch, *Text.-Prax.* 28, 96 (1973).  
[27] S. Dugal, H. Krüßmann, G. Stein, *Text.-Prax.* 28, 345 (1973).  
[28] B. Lang, H. Makari, *Melliand Textilber.* 56, 647 (1975).  
[29] S. Mori, K. Okazaki, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 231 (1967).  
[30] E. O. Schmalz, *Faserforsch. Textiltech.* 29, 269 (1978).  
[31] Vgl. B. Bogatzki, B. Nittka, *Faserforsch. Textiltech.* 25, 120 (1974).  
[32] J. P. Luttringer, J. Majer, G. Reinert, *Melliand Textilber.* 60, 160 (1979).  
[33] Vgl. E.-O. Schmalz, *Faserforsch. Textiltech.* 29, 599 (1978).  
[34] S. Mori, T. Takeuchi, *J. Chromatogr.* 50, 419 (1970).  
[35] S. Mori, T. Takeuchi, *J. Chromatogr.* 49, 230 (1970).  
[36] a) H. F. Dinse, *Faserforsch. Textiltech.* 23, 304 (1972); b) S. Shiono, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17, 4123 (1979).  
[37] a) I. Lüderwald, H. Urrutia, H. Herlinger, P. Hirt, *Angew. Makromol. Chem.* 50, 163 (1976); b) K. Burzin, P.-J. Frenzel, *ibid.* 71, 61 (1978).  
[38] J.-M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 621 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 578 (1973).  
[39] S. Mori, M. Furusawa, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 477 (1970).  
[40] S. Mori, M. Furusawa, T. Takeuchi, *Anal. Chem.* 42, 959 (1970).  
[41] H. Zimmermann, A. Tryonadi, *Faserforsch. Textiltech.* 18, 487 (1967).  
[42] R. Pénisson, H. Zahn, *Makromol. Chem.* 133, 13 (1970).  
[43] H. Zahn, R. Krzikalla, *Angew. Chem.* 67, 108 (1955).  
[44] H. Zahn, R. Krzikalla, *Makromol. Chem.* 23, 31 (1957).  
[45] B. Seidel, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 62, 214 (1958).  
[46] Vgl. H. Zahn, P. Rathgeber, E. Rexroth, R. Krzikalla, W. Lauer, P. Miro, H. Spoor, F. Schmidt, B. Seidel, D. Hildebrand, *Angew. Chem.* 68, 229 (1956).  
[47] H. Zahn, W. Pieper, *Makromol. Chem.* 53, 103 (1962).  
[48] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1953; vgl. M. Rätzsch, V. Phien, *Faserforsch. Textiltech.* 26, 99 (1975).  
[49] P. H. Hermans, *Nature* 177, 127 (1956).  
[50] D. Heikens, *J. Polym. Sci.* 22, 65 (1956).  
[51] G. Heidemann, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von J. P. Luttringer auf der 6. gemeinsamen Tagung der Aachener Textilforschungsinstitute und des Wollfadens, Aachen, 27. Sept. 1979.  
[52] Vgl. G. Heidemann, P. Kusch, H.-J. Nettelbeck, *Z. Anal. Chem.* 212, 401 (1965).  
[53] Vgl. P. Friese, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1971.  
[54] H. Zahn, E. Rexroth, *Z. Anal. Chem.* 148, 181 (1955).  
[55] Vgl. H. Zahn, P. Kusch, *Z. Gesamte Textilind.* 69, 880 (1967).  
[56] H. Klostermeyer, *Chem. Ber.* 101, 2823 (1968).  
[57] C. C. Y. Lee, G. M. Loudon, *Anal. Biochem.* 94, 60 (1979).  
[58] L. C. Dorman, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2319.  
[59] C. Birr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1652.  
[60] Vgl. C. Birr: *Aspects of the Merrifield Peptide Synthesis*, Springer, Berlin 1978, S. 39.  
[61] a) Vgl. G. E. Hahn, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1978; b) I. Lüderwald, F. Merz, M. Rothe, *Angew. Makromol. Chem.* 67, 193 (1978); c) I. Lüderwald, F. Merz, *ibid.* 74, 165 (1978).  
[62] T. I. Bair, P. W. Morgan, *DOS 1816 106* (1968), Du Pont.  
[63] H. Zahn, *Melliand Textilber.* 53, 1317 (1972).  
[64] G. Valk, E. Loers, P. Küppers, *Melliand Textilber.* 51, 504 (1970).  
[65] W. R. Hudgins, K. Theurer, *Abstr. Papers, ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu*, 1.–6. April 1979, Part I, Anal. 8.  
[66] B. Dallmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1961.  
[67] S. Mori, M. Furusawa, *Anal. Chem.* 42, 138 (1970).  
[68] H. Zimmermann, D. Becker, *Faserforsch. Textiltech.* 22, 458 (1971).  
[69] W. Berger, K.-H. Ewert, *Faserforsch. Textiltech.* 24, 377 (1973).  
[70] G. Stein, M. Saglam, *Melliand Textilber.* 57, 920 (1976).  
[71] V. Rossbach, F. P. Schmitz, J. Föhles, *Angew. Makromol. Chem.* 90, 1 (1980).  
[72] J. F. Repin, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1968.  
[73] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, *Chem. Unserer Zeit* 10, 147 (1976).  
[74] W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, *Chem. Unserer Zeit* 10, 163 (1976).  
[75] Vgl. D. Nissen, V. Rossbach, H. Zahn, *Angew. Chem.* 85, 691 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 602 (1973); vgl. R. G. Garmon in *Ph. E. Slade: Polymer Molecular Weights, Part I*, Dekker, New York 1975, S. 31.  
[76] H. Spoor, H. Zahn, *Z. Anal. Chem.* 168, 190 (1959).  
[77] M. Rothe in J. Brandrup, E. H. Immergut: *Polymer Handbook*, 2. Aufl., Wiley, New York 1974, Vol. VI, S. 1ff.