

**Neue Polymersysteme als Chemosensoren
Präparation und Charakterisierung
des Wechselwirkungsverhaltens
in der flüssigen Phase**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von

MATTHIAS GOTTFRIED VOLLPRECHT

Tag der mündlichen Prüfung: 03. August 2005

Dekan: Prof. Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gauglitz

2. Berichterstatter: PD Dr. U. Weimar

Meinem Vater Johannes †

In Erinnerung

*Du wirst nie wissen,
womit Du Erfolg haben wirst,
wenn Du es nicht versuchst.
(Anonymus)*

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Günter Gauglitz, danke ich für das interessante Thema, für die hervorragenden Rahmenbedingungen in unserem Arbeitskreis und für den Freiraum, den er mir bei der Ausgestaltung meiner Arbeit gegeben hat.

Herrn PD Dr. Udo Weimar danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und für sein Interesse an meiner Arbeit.

Ich möchte mich bei allen Kollegen der Bio- und Chemogruppe unseres Arbeitskreises für die Zusammenarbeit und für manch nette gemeinsame Stunde bedanken.

Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Phys. Rüdiger Frank für die Einarbeitung in die Ellipsometrie und für die ständige Unterstützung in vielen weiteren Bereichen. Bedanken möchte ich mich ferner bei Herrn Dr. Frank Dieterle und Herrn Dipl.-Chem. Stefan Busche für die Unterstützung bei der Datenauswertung, bei Frau Dipl.-Chem. Karin Wöllner für die Messungen mit der Mikrokolorimetrie, bei Herrn Dr. Nicolae Leopold für die AFM-Messungen und für die vielen Diskussionen und Anregungen, bei Frau Dr. Serpil Harbeck für die Einarbeitung in das IR-Gerät sowie bei Herrn cand. chem. Frank Mayer für die vielen „Dienstleistungen“ und unzähligen Präparationsansätze, die er für mich gemacht hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Weimar, insbesondere Herrn Dr. Michael Wandel, danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und für das gute Klima im Verfügungsgebäude.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Stefan Michel, Frau Dipl.-Chem. Yulia Mikhailova, Frau Ing. Kerstin Nötzold und Frau Dr. Karina Grundke vom Institut für Polymerforschung in Dresden für die ausgezeichnete, langjährige Zusammenarbeit. Insbesondere bei Herrn Dr. Klaus Eichhorn möchte ich mich recht herzlich für die große Unterstützung, für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Herrn Dipl.-Chem. Hartmut Röhm aus dem Arbeitskreis Prof. Maier der Organischen Chemie, Uni Tübingen, danke ich für die NMR-Messungen sowie Herrn Dr. Alexander Ruderisch als ehemaliger Mitarbeiter des Arbeitskreises Prof. Schurig der Organischen Chemie, Uni Tübingen, für die Synthese der Resorcin[4]aren-Selektoren und die gute Zusammenarbeit.

Meiner Freundin Sabine und meiner ganzen Familie kann ich gar nicht genug danken für die ständige Unterstützung und für den großen Rückhalt während Studium und Promotion.

1	EINLEITUNG	1
1.1	HINTERGRUND	1
1.2	ZIELSETZUNG UND GLIEDERUNG DER ARBEIT	3
1.2.1	Präparation, Charakterisierung und Anwendung neuer Polymersensoren in der flüssigen Phase.....	3
1.2.2	Aufbau und Erprobung eines neuen Messsystems zur Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen an Fest-Flüssig-Phasengrenzen	4
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1	GRUNDLAGEN DER OPTIK	5
2.1.1	Licht als elektromagnetische Welle.....	5
2.1.2	Wechselwirkung von Licht und Materie	6
2.1.3	Reflexion und Brechung.....	6
2.1.4	Reflexion und Transmission an einem Mehrschichtsystem	10
2.2	REFLEKTOMETRISCHE INTERFERENZSPEKTROSKOPIE (RIFS)	12
2.3	TOTAL REFLEKTOMETRISCHE INTERFERENZSPEKTROSKOPIE (TRIS)	15
2.4	POLYMERE	16
2.4.1	Definition und Eigenschaften von Polymeren.....	16
2.4.2	Polymere als sensitive Beschichtungen für Chemosensoren.....	17
2.5	STRATEGIEN ZUR KOVALENTEN FIXIERUNG VON POLYMEREN	21
2.6	UNTERSUCHTE POLYMER-SYSTEME	22
2.6.1	Resorcin[4]aren-Polysiloxan-Systeme	22
2.6.2	Mikroporöse Polymere	25
2.6.3	Hochverzweigte Polyester	27
2.7	CHARAKTERISIERUNG VON OBERFLÄCHEN UND SCHICHTEN	31
2.7.1	Oberflächenrauigkeit und Schichtdickenbestimmung.....	31
2.7.2	Bestimmung von Grenzflächenspannungen durch Kontaktwinkelmessungen	32
2.7.3	Tropfenprofilanalyse (Axisymmetric Drop Shape Analysis, ADSA).....	34

2.7.4	Ellipsometrie	36
2.8	MULTIVARIATE DATENANALYSE.....	38
2.8.1	Modellbasierte Verfahren zur Datenanalyse.....	38
2.8.2	Modellfreie Verfahren zur Datenanalyse – Künstliche neuronale Netze (ANN)	39
2.8.3	Quantifizierung von Multianalytgemischen.....	43
3	MATERIAL UND METHODEN	47
3.1	GERÄTE UND APPARATIVES.....	47
3.1.1	RfS-Messaufbau	47
3.1.2	TRIS-Messaufbau	48
3.1.3	Weitere Geräte	48
3.2	CHEMIKALIEN UND LÖSUNGEN	49
3.3	SUBSTRATE UND BESCHICHTUNGEN DER SUBSTRATE	49
3.3.1	Siliziumsubstrate.....	49
3.3.2	Glassubstrate für RfS-Messungen	50
3.3.3	Glassubstrate für TRIS-Messungen	50
3.4	PRÄPARATION SENSITIVER SCHICHTEN	50
3.4.1	Allgemeines zur Präparation sensitiver Schichten.....	50
3.4.2	Präparation von PDMS- und Resorcin[4]aren-PDMS-Filmen durch On-Chip-Polymerisierung	52
3.4.3	Präparation von Polyimidfilmen durch On-Chip-Imidisierung	53
3.4.4	Präparation hochverzweigter Polyesterschichten.....	53
3.4.5	Präparation von Polystyrolschichten.....	54
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
4.1	REINIGUNG UND SILANISIERUNG VON OBERFLÄCHEN	55
4.1.1	Reinigung und Aktivierung von Oberflächen.....	55
4.1.2	Silanisierung von Oberflächen.....	56

Inhaltsverzeichnis

4.1.3	Zusammenfassung	67
4.2	RESORCIN[4]AREN-POLYSILOXAN-SYSTEME.....	68
4.2.1	Präparation und Charakterisierung der Polymerfilme	68
4.2.2	Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens	75
4.2.3	Charakterisierung der polaren Wechselwirkung des Resorcin[4]aren-Selektors unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.....	82
4.2.4	Anwendung des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems.....	93
4.2.5	Zusammenfassung	99
4.3	HOCHVERZWEIGTE POLYESTER UND MIKROPORÖSE POLYMERE.....	101
4.3.1	Charakterisierung der Polymerfilme	101
4.3.2	Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens	107
4.3.3	Quantifizierung quartärer Gemische	117
4.3.4	Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik hochverzweigter Polyester.....	126
4.3.5	Zusammenfassung	135
4.4	TOTAL REFLEKTOMETRISCHE INTERFERENZSPEKTROSKOPIE (TRIS).....	137
4.4.1	Besonderheiten und wichtige Einflussgrößen	137
4.4.2	Bindungsexperimente: Protein – Polystyrol.....	141
4.4.3	Zusammenfassung	146
4.5	METHODENWEITERENTWICKLUNG: TRIS-ADSA-KOPPLUNG.....	147
4.5.1	Messaufbau der TRIS-ADSA-Kopplung	147
4.5.2	Erste Erprobung der TRIS-ADSA-Kopplung	149
4.5.3	Zusammenfassung	152
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	153
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	156
7	ANHANG.....	165
7.1	ABKÜRZUNGEN	165

7.2	VERÖFFENTLICHUNGEN.....	168
7.2.1	Patente.....	168
7.2.2	Publikationen	168
7.2.3	Vorträge	169
7.2.4	Poster.....	169
7.3	AKADEMISCHE LEHRER.....	170
7.4	LEBENS LAUF.....	171

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Der Untersuchung des Wechselwirkungsverhaltens von funktionalen Materialien sowie der Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen zwischen Molekülen und funktionalen Werkstoffen und Erkennungsstrukturen kommt heute in Technik und Umwelt eine zentrale Bedeutung zu. Dabei steht am Anfang häufig das Streben nach dem Verständnis biologischer und natürlicher Prozesse sowie deren Anwendung und bionische Übertragung. Insbesondere bei der Suche nach Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der pharmazeutischen Industrie, bei der Entwicklung moderner biokompatibler Materialien in Medizin und Technik und bei der Optimierung von technischen und industriellen Prozessen stehen molekulare Wechselwirkungen im Mittelpunkt, die es mit geeigneten instrumentellen Methoden zu charakterisieren und zu verfolgen gilt.

Doch auch analytische Methoden und Verfahren selbst können auf der intermolekularen Wechselwirkung und der molekularen Erkennung beruhen. So nutzen chromatographische Methoden sowie Bio- und Chemosensoren die molekulare Wechselwirkung eines Zielmoleküles mit einer Erkennungsstruktur oder sensitiven Schicht, um Analytmoleküle zu identifizieren bzw. Analytmischungen zu quantifizieren. In der Chromatographie wird die unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen Analyt und Stationärphase vornehmlich zur Trennung ausgenutzt [1]. Im Gegensatz dazu basieren Bio- und Chemosensoren auf der Änderung chemischer und physikalischer Eigenschaften bei Wechselwirkung zwischen Analytmolekülen und sensitiven Erkennungsstrukturen. Durch ein geeignetes Transducer-Prinzip können diese Änderungen dann kontinuierlich in ein elektrisches Signal umgewandelt und der weiteren Datenauswertung zugeführt werden [2].

Die Anwendung und Optimierung von Bio- und Chemosensoren hinsichtlich wichtiger Größen wie Selektivität, Sensitivität und Reversibilität macht ein grundlegendes Verständnis sowie Kenntnis der Wechselwirkungsprozesse zwischen Analytmolekülen und Erkennungsstrukturen erforderlich. Den Wechselwirkungen können dabei unspezifische, selektive und hochspezifische Bindungen zwischen Analyt und sensitivem Element zu Grunde liegen. Während Biosensoren in der Regel auf hochspezifischen Wechselwirkungen zwischen Analyt-Liganden und biologischen Rezeptoren (Antigen-Antikörper-Wechselwirkung) basieren [3], finden in der Chemosensorik zur Detektion und Quantifizierung organischer Verbindungen bzw. Verbindungsgemische in der Gas- und flüssigen Phase insbesondere

Polymere Anwendung [4], [5]. Die dabei dominierenden Wechselwirkungskräfte bzw. Wechselwirkungsmechanismen werden im Wesentlichen durch das verwendete Polymersystem vorgegeben. In Polysiloxanen [6] und Polymeren unterschiedlicher Polarität [7] sind nahezu ausschließlich unspezifische Wechselwirkungen mit Analytmolekülen unterschiedlicher Polarität und Polarisierbarkeit bestimmend. Eine weitere Polymergruppe, die unspezifische Wechselwirkungen zeigt, sind mikroporöse Polymere. Eine Größenselektivität dieser Systeme ermöglicht jedoch in sensorischen Anwendungen eine Diskriminierung von Molekülen ähnlicher Polarität aufgrund der Molekülgröße [8]. Selektive bzw. zum Teil spezifische Wechselwirkungen zeigen dagegen Polymere, in die supramolekulare und makrozyklische Erkennungsstrukturen eingelagert oder eingebunden sind. Die selektiven Bindungsstellen dieser Systeme verfügen in der Regel sowohl über eine bestimmte räumliche Geometrie (Kavität, Kelchstruktur, Ringnetzstruktur) als auch über funktionelle Gruppen zur Koordinierung von Molekülen. In sensorischen Anwendungen finden sich dabei Calixarene [9], Cyclodextrine [10], Cyclopeptide [11], Phtalocyanine [12] und weitere makrozyklische Rezeptoren beschrieben [13], [14]. Als ein Übergang zu hochspezifischen Erkennungsstrukturen können schließlich molekular geprägte Polymere (*Molecular Imprinted Polymers, MIP*) angesehen werden [15]. In Analogie zu biologischen „Schlüssel-Schloss-Systemen“ der Natur sind in MIP Hohlräume vorhanden, deren geometrische Form komplementär zu der des einzulagernden Analyten ist und in denen sich Haftgruppen in definierter räumlicher Anordnung befinden. In [16] werden derartige Systeme deshalb als „künstliche Antikörper“ beschrieben.

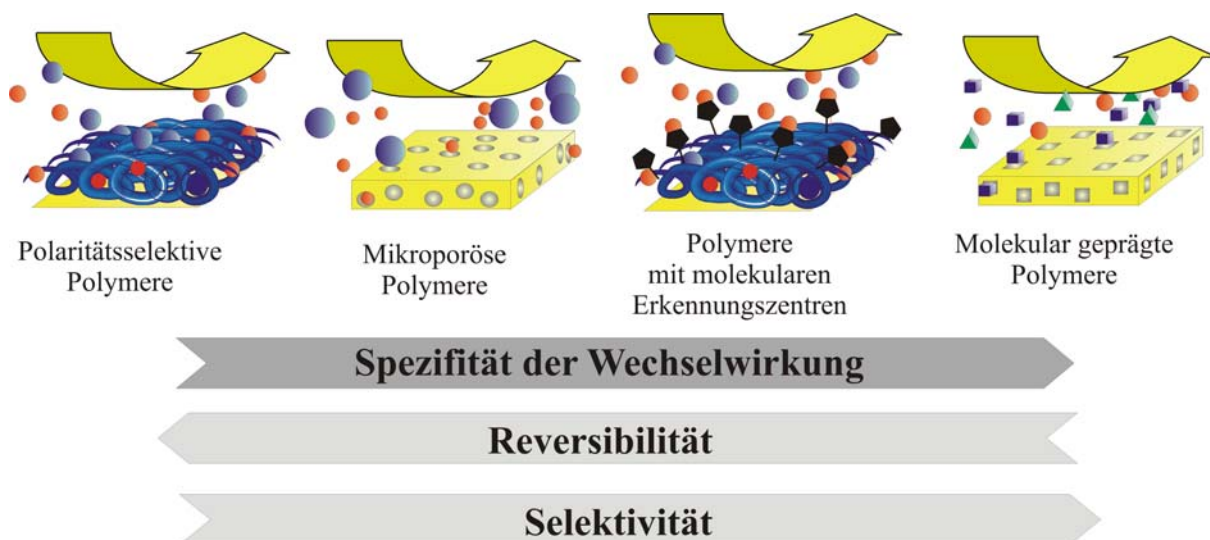


Abbildung 1.1: Unterschiedliche Spezifität der Wechselwirkung von Polymersystemen und Zusammenhang mit wichtigen Größen der Sensorik

Das in der praktischen Anwendung eines Polymersensors zu beobachtende Wechselwirkungsverhalten kann sich als komplexe Überlagerung der hier betrachteten Grenzfälle darstellen. Werden neue Polymersysteme in sensorische Anwendungen übertragen, so sind nach einer erfolgreichen Präparation sensitiver Polymerfilme eine umfassende Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens sowie die Aufklärung möglicher Wechselwirkungsmechanismen unabdingbar. Je komplexer das dabei gefundene Wechselwirkungsverhalten eines Chemosensors für ein gestelltes analytisches Problem ist, desto leistungsfähiger müssen die Methoden zur Datenauswertung sein, um die Anwendung und die Nutzung eines Sensorsystems zu ermöglichen. Insbesondere die Auswertung der Wechselwirkung zwischen Analytemischen und Chemosensoren zum Nachweis und zur Quantifizierung der einzelnen Analyte dieser Gemische erfordert modernste Methoden der Datenauswertung [17].

1.2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Vor diesem Hintergrund kann die vorliegende Arbeit in zwei thematische Schwerpunkte gegliedert werden:

- I. Präparation, Charakterisierung und Anwendung neuer Polymersensoren in der flüssigen Phase
- II. Aufbau und Erprobung eines neuen Messsystems zur Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen an Fest-Flüssig-Phasengrenzen

1.2.1 Präparation, Charakterisierung und Anwendung neuer Polymersensoren in der flüssigen Phase

Zielsetzung dieses Schwerpunktes ist es, neue Polymersysteme in sensorische Anwendungen in der flüssigen Phase einzuführen, und mittels Reflektometrischer Interferenzspektroskopie als Transducer-Prinzip die Wechselwirkung dieser Polymersensoren mit ausgewählten Analyten zu untersuchen und anzuwenden. Dabei werden im Einzelnen folgende Arbeitsabschnitte vorgestellt:

Nachdem zunächst in *Kapitel 4.1* auf die Charakterisierung und Optimierung grundlegender Präparationsschritte eingegangen wird, soll in *Kapitel 4.2* die Präparation und die Untersuchung eines Resorcin[4]aren-Polydimethylsiloxan-Systems vorgestellt werden. Zunächst werden die Entwicklung und die Optimierung einer On-Chip-Polymerisierung zum Einbau der molekularen Erkennungsstruktur in das Polymernetzwerk beschrieben. Eine umfassende

Charakterisierung der Polymerfilme sowie des Wechselwirkungsverhaltens dieses Sensors mit aliphatischen und aromatischen Verbindungen in der wässrigen Phase steht dann im Mittelpunkt dieses Arbeitsabschnitts. In Ergänzung zur Reflektometrischen Interferenzspektroskopie erfolgen hier parallel Untersuchungen mittels Mikrokolorimetrie und weiteren spektroskopischen Methoden. Auf der Basis dieser umfassenden Charakterisierung wird die Diskussion von Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen möglich. Die Anwendung des Resorcin[4]aren-PDMS-Sensors auf zwei relevante Beispiele beschließt dieses Kapitel.

In *Kapitel 4.3* steht der Einsatz von hochverzweigten Polyestern und mikroporösen Polymeren zur Quantifizierung von Multianalytgemischen im Mittelpunkt. Dabei wird insbesondere die Wechselwirkungskinetik dieser Sensoren durch zeitaufgelöste Messungen untersucht. Durch ergänzende Charakterisierungen können auch hier Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen insbesondere für die Gegebenheiten beim Einsatz in der flüssigen Phase aufgestellt werden. Als zentrales Ziel dieser Untersuchungen ist die Reduzierung der zur Quantifizierung erforderlichen Sensoranzahl durch die Kombination von zeitaufgelösten Sensormessungen und chemometrischen Methoden zur Datenauswertung zu nennen. Besonderen Wert wird hier auf den Vergleich und die Beurteilung der Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Datenauswertungsmethoden gelegt.

1.2.2 Aufbau und Erprobung eines neuen Messsystems zur Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen an Fest-Flüssig-Phasengrenzen

Zweiter Schwerpunkt der Arbeit ist der Aufbau und die Erprobung eines Kopplungssystems zur Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen an Fest-Flüssig-Phasengrenzen. Dazu wird in *Kapitel 4.4* zunächst die Eignung der Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie zur Charakterisierung von Adsorptionsprozessen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze eines liegenden Tropfens auf einem polymeren Werkstoff untersucht. Die Besonderheiten reflektometrischer Messungen unter Totalreflexion und die daraus resultierenden Anforderungen an das betrachtete Schicht- bzw. Gesamtsystem stehen dabei im Mittelpunkt. Die Realisierung und eine erste Erprobung des gekoppelten Messaufbaus wird nachfolgend in *Kapitel 4.5* beschrieben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Optik

2.1.1 Licht als elektromagnetische Welle

Licht ist eine elektromagnetische, transversale Welle und besteht somit aus zeitlich veränderlichen elektrischen und magnetischen Feldern. Diese Felder werden über die entsprechenden Feldvektoren $E(t)$ bzw. $B(t)$ beschrieben, die orthogonal zueinander und zur Ausbreitungsrichtung des Lichts orientiert sind. Die einfachsten Lösungen der Wellengleichung, die aus den so genannten Maxwell'schen Gleichungen abgeleitet werden können, sind ebene Wellen, die allgemein durch Sinus- bzw. Kosinusfunktionen beschrieben werden können:

$$A(t) = A_0 \cdot \sin\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt) + \xi\right) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit A_0 = Amplitude, $A(t)$ = Amplitude zu einem beliebigen Zeitpunkt t , x = betrachteter Raumpunkt, v = Ausbreitungsgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge, ξ = Phasenwinkel.

Somit sind der elektrische Feldvektor $E(t)$ und der magnetische Feldvektor $B(t)$ gegeben durch:

$$E(t) = E_0 \cdot \cos(k \cdot x - \omega \cdot t) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

$$B(t) = B_0 \cdot \cos(k \cdot x - \omega \cdot t) \quad (\text{Gl. 2.3})$$

bzw. in der *Eulerschen Form*:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{-i(k \cdot x - \omega \cdot t)} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

$$B(t) = B_0 \cdot e^{-i(k \cdot x - \omega \cdot t)} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

mit x = betrachteter Raumpunkt, k = komplexer Wellenzahlvektor, $\omega = 2\pi\nu$ Kreisfrequenz.

Da die Wechselwirkung der Materie mit dem elektrischen Feld stärker ist als mit dem magnetischen Feld, wird in den nachfolgenden Betrachtungen nur der elektrische Feldvektor zur Beschreibung herangezogen.

2.1.2 Wechselwirkung von Licht und Materie

Wenn Licht von einem Medium in ein anderes eindringt bzw. auf die Phasengrenze zwischen zwei Medien auftrifft, können mehrere Phänomene beobachtet werden. Um diese zu beschreiben, kann der komplexe Brechungsindex herangezogen werden:

$$\tilde{n} = n - i \cdot k = n \cdot (1 - i \cdot \kappa) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

mit n = Realteil des Brechungsindex, k = imaginärer Teil des komplexen Brechungsindex \tilde{n} , κ = Absorptionskoeffizient. Der imaginäre Teil $k = n \cdot \kappa$ des komplexen Brechungsindex ist für die Absorption verantwortlich, während der reelle Teil n die Brechungsverhältnisse bestimmt. Es ist zu beachten, dass der Brechungsindex \tilde{n} eine wellenlängenabhängige Größe darstellt. Diese Wellenlängenabhängigkeit wird als Dispersion des Brechungsindex bezeichnet.

2.1.3 Reflexion und Brechung

Trifft ein Lichtstrahl, wie in *Abbildung 2.1* dargestellt, auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien, so wird ein Teil des Lichts reflektiert, während der Großteil des Lichts in das zweite Medium eindringt und dabei gebrochen wird. Hierbei liegen einfallender, reflektierter und gebrochener Lichtstrahl in einer Ebene, der so genannten Einfallsebene.

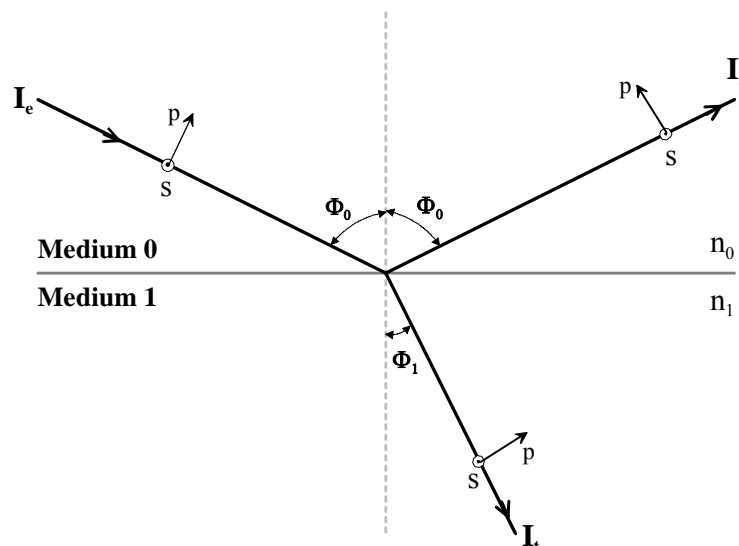


Abbildung 2.1: Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls mit $n_1 > n_0$
(p = parallel bzw. s = senkrecht polarisierter Teilstrahl)

Für den Winkel von einfallendem und reflektiertem Lichtstrahl gilt:

$$\Phi_0 = \Phi_r \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Richtungsänderung des Lichtstrahls, der in das Medium eindringt und gebrochen wird, kann durch das Brechungsgesetz von Snellius beschrieben werden:

$$\tilde{n}_0 \cdot \sin \Phi_0 = \tilde{n}_1 \cdot \sin \Phi_1 \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Für Medien, die keine Absorption zeigen, vereinfacht sich (Gl. 2.8) zu:

$$n_0 \cdot \sin \Phi_0 = n_1 \cdot \sin \Phi_1 \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Der Anteil des reflektierten und transmittierten Lichts hängt ganz allgemein vom Einfallswinkel, dem Brechungsindex und der Richtung des elektrischen Feldvektors, d.h. der Polarisationsrichtung des Lichts ab. Hierbei bleibt für parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht die Polarisationsrichtung nach Reflexion bzw. Transmission jeweils erhalten.

Eine Beschreibung der Reflexion und Transmission von polarisiertem Licht ist über den Reflexionskoeffizienten r bzw. über den Transmissionskoeffizienten t möglich, die nach den Fresnelschen Gleichungen berechnet werden. Für parallel polarisiertes Licht gilt bei dielektrischen Medien:

$$r_p = \frac{E_{r,p}}{E_{e,p}} = \frac{n_1 \cdot \cos \Phi_0 - n_0 \cdot \cos \Phi_1}{n_1 \cdot \cos \Phi_0 + n_0 \cdot \cos \Phi_1} = |r_p| \cdot e^{i\delta_{r,p}} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

$$t_p = \frac{E_{t,p}}{E_{e,p}} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos \Phi_0}{n_1 \cdot \cos \Phi_0 + n_0 \cdot \cos \Phi_1} = |t_p| \cdot e^{i\delta_{t,p}} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Für senkrecht polarisiertes Licht gilt:

$$r_s = \frac{E_{r,s}}{E_{e,s}} = \frac{n_0 \cdot \cos \Phi_0 - n_1 \cdot \cos \Phi_1}{n_1 \cdot \cos \Phi_1 + n_0 \cdot \cos \Phi_0} = |r_s| \cdot e^{i\delta_{r,s}} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

$$t_s = \frac{E_{t,s}}{E_{e,s}} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos \Phi_0}{n_0 \cdot \cos \Phi_0 + n_1 \cdot \cos \Phi_1} = |t_s| \cdot e^{i\delta_{t,s}} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Die Beträge $|r_p|$, $|r_s|$ bzw. $|t_p|$, $|t_s|$ stellen das Amplitudenverhältnis von einfallendem und reflektiertem bzw. transmittiertem Licht dar, während $\delta_{r,p}$, $\delta_{r,s}$ bzw. $\delta_{t,p}$, $\delta_{t,s}$ die Phasenver-

schiebungen der reflektierten bzw. transmittierten Teilstrahlen bezüglich des einfallenden Lichts angeben.

Unter Berücksichtigung der beiden Polarisationszustände kann durch den Reflexionsgrad R bzw. den Transmissionsgrad T der reflektierte bzw. transmittierte Anteil der Intensität beschrieben werden. Es gilt:

$$R_p = |r_p|^2 \quad \text{und} \quad R_s = |r_s|^2 \quad (\text{Gl. 2.14})$$

$$T_p = \frac{n_1 \cdot \cos \Phi_1}{n_0 \cdot \cos \Phi_0} \cdot |t_p|^2 \quad \text{und} \quad T_s = \frac{n_1 \cdot \cos \Phi_1}{n_0 \cdot \cos \Phi_0} \cdot |t_s|^2 \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Ein Vergleich der Reflexionskoeffizienten r_p (Gl. 2.10) und r_s (Gl. 2.12) lässt erkennen, dass diese beiden Größen, und damit auch der Reflexionsgrad R_p und R_s , einen unterschiedlichen Verlauf in Abhängigkeit des Einfallswinkels zeigen. Für eine Diskussion der Abhängigkeit des Reflexionsgrades vom Einfallswinkel sind mit der äußeren Reflexion (Reflexion am optisch dichteren Medium, d.h. $n_1 > n_0$) und der inneren Reflexion (Reflexion am optisch dünneren Medium, d.h. $n_1 < n_0$) zwei unterschiedliche Fälle zu betrachten.

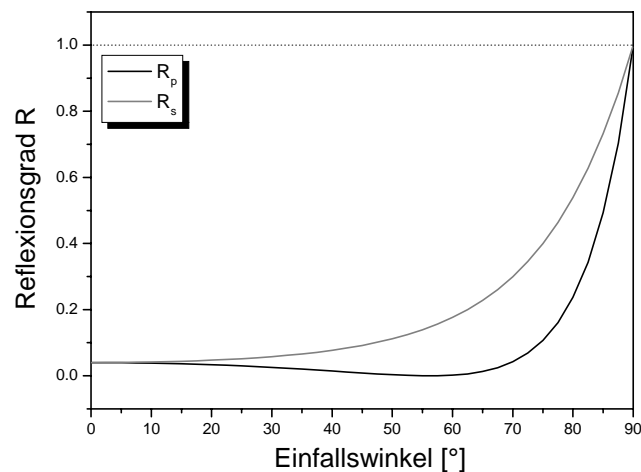


Abbildung 2.2: Abhängigkeit des Reflexionsgrades vom Einfallswinkel für parallel (R_p) und senkrecht (R_s) zur Einfallsebene polarisiertes Licht für den Fall der äußeren Reflexion ($n_1 > n_0$)

Die Abhängigkeit des Reflexionsgrades für s- und p-polarisiertes Licht vom Einfallswinkel für den Fall der äußeren Reflexion ($n_1 > n_0$) an einer Luft-Glas-Grenzschicht ist in *Abbildung 2.2* dargestellt. Während der Reflexionsgrad R_s für s-polarisiertes Licht von kleineren zu größeren Winkeln hin monoton ansteigt und bei einem Winkel von 90° den Maximalwert 1 erreicht, durchläuft der Reflexionsgrad R_p für p-polarisiertes Licht bei einem bestimmten

Winkel, dem so genannten *Brewster-Winkel*, ein Minimum mit $R_p=0$, um dann ebenfalls auf den Maximalwert 1 bei 90° anzusteigen. Am Brewster-Winkel ist somit das reflektierte Licht vollständig s-polarisiert und es gilt:

$$\tan \Phi_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Dagegen zeigt die in *Abbildung 2.3* dargestellte Winkelabhängigkeit des Reflexionsgrades für s- und p-polarisiertes Licht im Falle der inneren Reflexion ($n_1 < n_0$) an einer Glas-Luft-Grenzschicht, dass ab einem definierten Grenzwinkel Φ_g der Reflexionsgrad einen Maximalwert von 1 annimmt, d.h. der Lichtstrahl tritt nicht mehr aus dem Medium aus. Diese Situation wird als Totalreflexion bezeichnet. Für den Grenzwinkel Φ_g gilt:

$$\sin \Phi_g = \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Für die Grenzschicht Glas-Luft beträgt dieser Grenzwinkel Φ_g etwa 42° , während sich für die Grenzschicht Glas-Wasser ein Grenzwinkel Φ_g von etwa 62° ergibt [18]. Für s-polarisiertes Licht zeigt sich wiederum ein monoton ansteigender Verlauf des Reflexionsgrades bis zum Maximalwert 1. Der Reflexionsgrad für p-polarisiertes Licht hingegen durchläuft in Analogie zur äußeren Reflexion am Brewster-Winkel ein Minimum mit $R_p=0$, um dann auf den Maximalwert 1 anzusteigen.

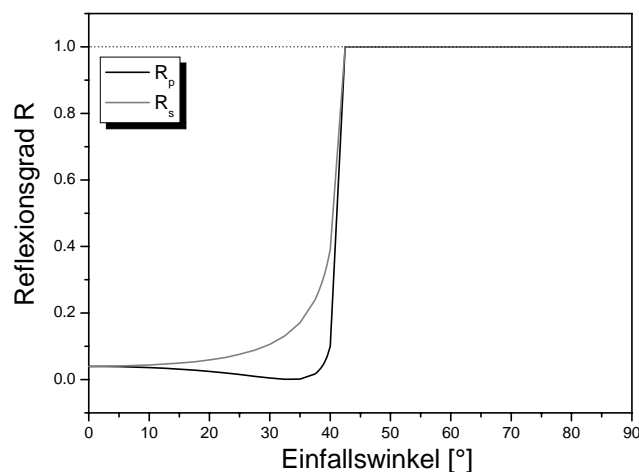


Abbildung 2.3: Abhängigkeit des Reflexionsgrades vom Einfallswinkel für parallel (R_p) und senkrecht (R_s) zur Einfallsebene polarisiertes Licht für den Fall der inneren Reflexion ($n_1 < n_0$)

2.1.4 Reflexion und Transmission an einem Mehrschichtsystem

Trifft ein Lichtstrahl der Wellenlänge λ auf ein Schichtsystem mit mehr als einer Grenzfläche, so tritt an jeder Grenzfläche sowohl Reflexion als auch Transmission auf. Als Beispiel ist in *Abbildung 2.4* ein Schichtsystem gezeigt, bei dem sich eine Zwischenschicht der endlichen Dicke d_1 und einem Brechungsindex n_1 zwischen zwei Umgebungsmedien befindet, die durch den Brechungsindex n_0 bzw. n_2 charakterisiert sind. Im Punkt A wird der einfallende Strahl sowohl reflektiert (Teilstrahl a) als auch unter dem Winkel Φ_1 in die Zwischenschicht gebrochen. Dieser Strahl wird im Punkt B wiederum in einen reflektierten Teilstrahl und in einen transmittierten Teilstrahl a' unterteilt. Durch Mehrfachreflexion an den unterschiedlichen Grenzflächen wird der einfallende Strahl I_e somit in eine unendliche Zahl reflektierter und paralleler Strahlen a, b, c, ... sowie transmittierter Strahlen a' , b' , c' , ... geteilt. Ist die optische Weglängendifferenz kleiner als die Kohärenzlänge, so können die Teilstrahlen interferieren. Hierbei ergibt sich der Phasenunterschied zwischen zwei Teilstrahlen als Produkt zwischen der Wellenzahl k_0 des freien Raumes und der optischen Weglängendifferenz Δ_l der Strahlen:

$$\beta_1 = k_0 \cdot \Delta_l = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta_l \quad (\text{Gl. 2.18})$$

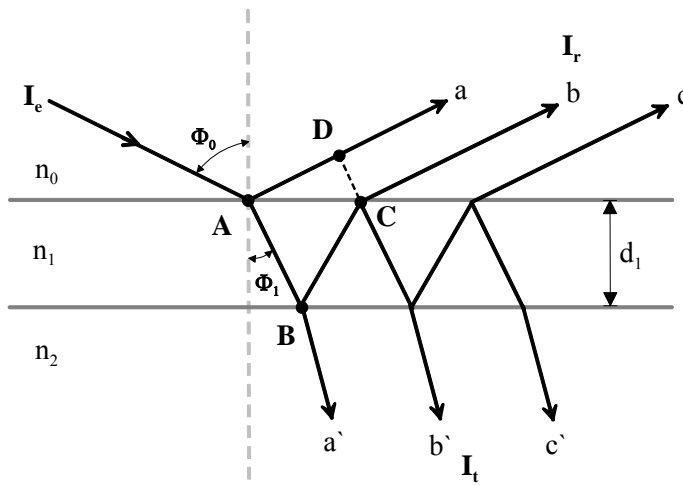


Abbildung 2.4: Reflexion an einem Mehrschichtsystem unter Interferenz der reflektierten Teilstrahlen

Aus geometrischen Überlegungen folgt für die winkelabhängige optische Weglängendifferenz Δ_l [19]:

$$\Delta_1 = n_1 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_0 \cdot \overline{AD} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$$= \frac{2 \cdot n_1 \cdot d_1}{\cos \Phi_1} - 2 \cdot d_1 \cdot \tan \Phi_1 \cdot \sin \Phi_0 \quad (\text{Gl. 2.20})$$

$$= 2 \cdot d_1 \cdot n_1 \cdot \cos \Phi_1 \quad (\text{Gl. 2.21})$$

$$= 2 \cdot d_1 \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 \Phi_0} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

Trifft der Lichtstrahl senkrecht auf das Schichtsystem, so vereinfacht sich (Gl. 2.22) zu:

$$\Delta_1 = 2 \cdot n_1 \cdot d_1 \quad (\text{Gl. 2.23})$$

Nach (Gl. 2.22) verringert sich dagegen die Weglängendifferenz Δ_1 bei nicht senkrechter Einstrahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Der Reflexionskoeffizient eines Mehrschichtsystems ergibt sich aus den Reflexionskoeffizienten der einzelnen Phasengrenzen, so dass gilt [18]:

$$\mathfrak{R}_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{-(i \cdot 2 \cdot \beta_1)}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{-(i \cdot 2 \cdot \beta_1)}} \quad \text{und} \quad \mathfrak{R}_s = \frac{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{-(i \cdot 2 \cdot \beta_1)}}{1 + r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{-(i \cdot 2 \cdot \beta_1)}} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

mit r_p^{01} , r_s^{01} als Reflexionskoeffizienten der Phasengrenze zwischen Medium 0 und Medium 1 und r_p^{12} , r_s^{12} als Reflexionskoeffizienten der Phasengrenze zwischen Medium 1 und Medium 2. Der Reflexionsgrad eines Mehrschichtsystems ergibt sich somit in Analogie zu (Gl. 2.14) zu:

$$R_p = |\mathfrak{R}_p|^2 \quad \text{und} \quad R_s = |\mathfrak{R}_s|^2 \quad (\text{Gl. 2.25})$$

2.2 Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIFS)

Die Mehrfachreflexion an dünnen Schichten wird bei der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIFS) zur zeitaufgelösten Bestimmung der optischen Schichtdicke, die durch das Produkt aus physikalischer Schichtdicke d und Brechungsindex n dieser Schichten gegeben ist, ausgenutzt [20], [21].

Dabei wird zunächst ein Schichtsystem bestehend aus einem Glassubstrat, einem Polymerfilm und dem umgebenden Medium (Superstrat) betrachtet. Strahlt man polychromatisches Licht senkrecht auf dieses Schichtsystem, so wird an den einzelnen Phasengrenzen des Schichtsystems wegen der unterschiedlichen Brechungsindices der Phasen ein Teil des eingestrahnten, weißen Lichts reflektiert, während der größte Teil des Lichts die Phasengrenzen durchdringt. In der schematischen Darstellung dieser Verhältnisse in *Abbildung 2.5* ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ein schräg einfallender Lichtstrahl eingezeichnet, während in dem verwendeten RIFS-Messaufbau ein senkrechter Einfall erfolgt.

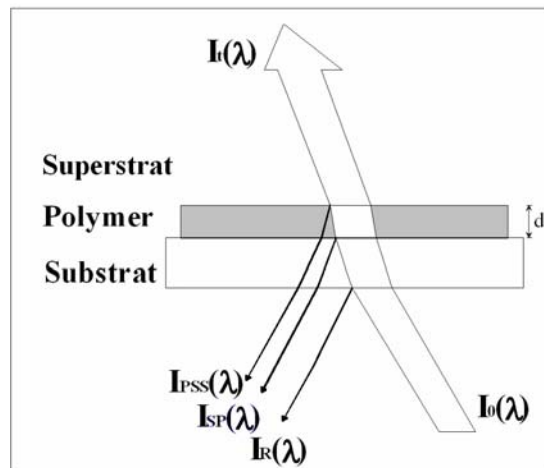


Abbildung 2.5: Interferenz an einem Mehrschichtsystem

Liegt die betrachtete Schichtdicke unter der Kohärenzlänge, so besitzen die an den beiden Phasengrenzen (Substrat/Polymer) und (Polymer/Superstrat) reflektierten Teilstrahlen eine definierte Phasenbeziehung und können je nach Weglängendifferenz konstruktiv oder destruktiv interferieren. Für die Gesamtintensität des reflektierten Lichts gilt dann:

$$I_r(\lambda) = I_{SP} + I_{PSS} + 2 \cdot \sqrt{I_{SP} \cdot I_{PSS}} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta_1\right) \quad (\text{Gl. 2.26})$$

mit

$$\Delta_1 = 2 \cdot d_1 \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 \Phi_0}$$

Somit ergibt sich eine periodische wellenlängenabhängige Modulation der Intensität des reflektierten Lichts.

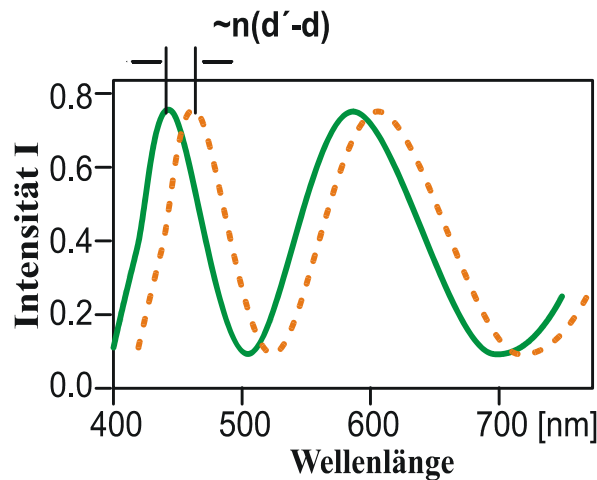


Abbildung 2.6: Interferenzspektrum eines Schichtsystems und Verschiebung bei Änderung der optischen Schichtdicke

Wird die Intensität der interferierenden Teilstrahlen unter Berücksichtigung der Reflektivität eines unbeschichteten Referenzsystems (Glasträger ohne Polymerfilm) wellenlängenaufgelöst registriert, so erhält man ein Interferenzspektrum (Abbildung 2.6), das gemäß [20] definiert ist:

$$IFS(\lambda) = \frac{R(\lambda)_{\text{Polymerschicht}}}{R(\lambda)_{\text{Referenz}}} \quad (\text{Gl. 2.27})$$

Die Lage von Minima und Maxima im Interferenzspektrum wird dabei durch die optische Schichtdicke bestimmt.

Es gilt:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta_1 = k \cdot 2\pi \quad (\text{Gl. 2.28})$$

bzw. $\Delta_1 = k \cdot \lambda \quad (\text{Gl. 2.29})$

mit $k = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots \Rightarrow \text{Maximum} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \Rightarrow \text{Minimum} \end{cases}$

Aus (Gl. 2.29) ergibt sich für die Lage $\lambda_{Extremum}$ eines Extrempunktes auf der Wellenlängenskala in Abhängigkeit der Weglängendifferenz Δ_l und der Ordnungszahl k :

$$\lambda_{Extremum} = \frac{\Delta_l}{k} = \frac{2 \cdot d_1 \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 \Phi_0}}{k} \quad (Gl. 2.30)$$

Aus (Gl. 2.30) ist ersichtlich, dass eine Änderung der optischen Schichtdicke ($n_1 \cdot d_1$) mit einer Änderung der Lage eines Extrempunktes verbunden ist. Mit der Bedingung, dass sich bei der Schichtdickenänderung der Brechungsindex n_l nicht ändert, erhält man:

$$\frac{\partial \lambda_{Extremum}}{\partial d_1} = \frac{2 \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 \Phi_0}}{k} \quad (Gl. 2.31)$$

Bei Wechselwirkung der Polymerschicht mit Molekülen im Umgebungsmedium kommt es durch Einlagerung von Molekülen in die Polymerschicht zu einem Quellen der Schicht unter Änderung der physikalischen bzw. optischen Schichtdicke (vgl. Kapitel 2.4.2). Nach (Gl. 2.31) ergibt sich daraus eine Verschiebung der Extrempunkte im Interferenzspektrum zu größeren Wellenlängen hin (Abbildung 2.6). In der vorliegenden Arbeit wurde die Änderung der optischen Schichtdicke aus dem Interferenzspektrum durch Polynomannpassung an den Kurvenverlauf eines lokalen Extremums ermittelt. Weitere Algorithmen zur Auswertung sind in [22] gegeben.

2.3 Total Reflektometrische Interferenzspektroskopie (TRIS)

Bei der Diskussion der Winkelabhängigkeit des Reflexionsgrades wurde gezeigt, dass im Falle der inneren Reflexion ($n_1 < n_0$) an einem Schichtsystem ab einem definierten Grenzwinkel Φ_g Totalreflexion auftritt, d.h. der Reflexionsgrad einen Maximalwert von 1 annimmt, und der Lichtstrahl nicht mehr aus dem Medium austritt. Dies findet bei der Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie Anwendung. Während bei der „klassischen“ Reflektometrischen Interferenzspektroskopie der Lichtstrahl unter einem Einfallswinkel $\Phi_0 = 0$ auf das Schichtsystem trifft, wird bei der Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie der Einfallswinkel variiert, bis der Lichtstrahl an der Grenzschicht Polymerfilm / Superstrat Totalreflexion erfährt.

Die Reflektivität bei einem Einfallswinkel $\Phi_0 = 0$ an der Phasengrenze Glas / Wasser beträgt nach [23] lediglich 0.35%. Im Gegensatz dazu bietet die Messung unter Totalreflexion den Vorteil, dass theoretisch eine Reflektivität von 100% für die Interferenzspektroskopie erzielt werden kann. Für eine Anwendung in der Interferenzspektroskopie ist aber zusätzlich eine Reflexion an der Grenzfläche Substrat / Polymer erforderlich, um Interferenzerscheinungen erst zu ermöglichen. Dies bedingt eine weitere geeignete Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der Polymerschicht, um den Interferenzhub zu maximieren. Auf Eigenschaften und Auswahl der Zwischenschicht soll in *Kapitel 4.4* ausführlicher eingegangen werden.

Da der Lichtstrahl nicht mehr aus dem Polymerfilm austritt, eröffnet die Total Reflektometrische Interferenzspektroskopie darüber hinaus aber auch neue Anwendungsmöglichkeiten. So wurde die TRIS im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen an einem liegenden Tropfen als Superstrat eingesetzt. Die Optimierung und die Anwendung der TRIS auf diese Problemstellung hin werden in *Kapitel 4.4* diskutiert. Die Methodenweiterentwicklung zu einer Kopplung, in der die TRIS als wichtiger Bestandteil Eingang gefunden hat, soll in *Kapitel 4.5* vorgestellt werden.

2.4 Polymere

2.4.1 Definition und Eigenschaften von Polymeren

Der von H. Staudinger (1881 – 1965) in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts geprägte Begriff des Makromoleküls wird nach IUPAC folgendermaßen definiert:

Ein Polymer oder Makromolekül ist eine Substanz, die aus Molekülen aufgebaut ist, die sich durch vielfache Wiederholung von konstitutiven Einheiten auszeichnen und die so groß sind, dass sich ihre Eigenschaften durch Zugabe oder Wegnahme einer oder weniger konstitutiver Einheiten nicht wesentlich ändern. Als konstitutive Einheit wird dabei die kleinste, regelmäßig wiederkehrende Einheit bezeichnet, die den Aufbau der makromolekularen Kette vollständig beschreibt. [24]

Im Allgemeinen sind Polymere aus mehr als 20 Monomereinheiten aufgebaut und zeichnen sich durch eine Molekülmasse über $1 \cdot 10^4$ g/mol aus. Je nach Anzahl der Verknüpfungsstellen in den zu Grunde liegenden Monomeren können Polymere in unterschiedlichen makromolekularen Strukturen vorliegen. So finden sich sowohl lineare Ketten, verzweigte Ketten, zweidimensionale Schicht- bzw. Blattstrukturen und dreidimensionale Raumnetzstrukturen. Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren werden dabei sehr stark vom Grad der Vernetzung einzelner Polymerketten bestimmt. Je nach Vernetzungsgrad, Netzwerkdicke und -struktur, der mittleren Länge der Brückenketten und des Dehnungsgrades des Netzwerks kann eine Einteilung in elastische, gummiartige Polymere, den sog. Thermoplasten und Elastomeren, und spröde, harte Polymere, den sog. Duroplasten, getroffen werden.

Duroplaste sind sehr dicht vernetzt, und die Bindung der Netzwerke ist überwiegend chemischer Art. Deshalb zeigen sich derartige Polymere als temperaturbeständig.

Gummiartige Polymere dagegen sind weitmaschig vernetzt und die Bindung der Netzwerke ist überwiegend physikalischer Natur, d.h. die einzelnen Polymerketten werden nur durch Coulombsche und Van-der-Waalsche Kräfte verbunden. Daraus resultiert eine relativ hohe Beweglichkeit der Polymerketten gegeneinander.

Eine sehr wichtige Größe bei der Beschreibung von Polymereigenschaften ist die Glastemperatur T_G , die das thermische Verhalten eines Polymersystems kennzeichnet. Beim Überschreiten der Glastemperatur gehen amorphe Polymere von einem harten, glasartigen in einen weichen, gummiartigen Zustand über, verbunden mit einer drastischen Änderung der Polymereigenschaften wie Viskosität, Härte und Volumen (*Abbildung 2.7*).

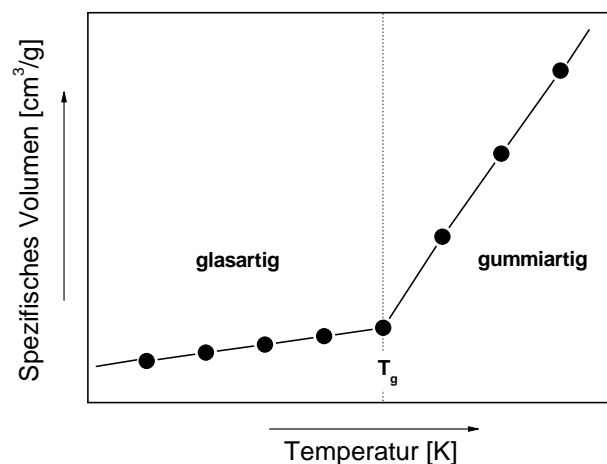


Abbildung 2.7: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens V eines amorphen Polymers

Allgemein ist die Glasübergangstemperatur umso niedriger, je geringer der Vernetzungsgrad und je beweglicher die Polymerketten sind. Somit zeichnen sich Duroplaste durch sehr hohe Glasübergangstemperaturen aus, während Thermoplaste niedrige Glasübergangstemperaturen aufweisen.

2.4.2 Polymere als sensitive Beschichtungen für Chemosensoren

Polymere sind in der Lage, bei Kontakt mit niedermolekularen Verbindungen, wie Lösungsmittelmolekülen, diese in das Polymervolumen zu sorbieren. Während unvernetzte Polymere dabei Gelphasen bilden oder sich bei kleiner Molmasse vollständig auflösen, können vernetzte Polymere diese Moleküle unter Quellung in das Polymernetzwerk einlagern [25]. Da im Gleichgewicht die Kräfte, die zur Quellung des Polymers führen, und die Kräfte, die das Polymernetzwerk zusammenhalten, gleich groß sind, wird das Ausmaß der Quellung wesentlich vom Vernetzungsgrad bestimmt und kann bis zu 250% des Polymervolumens betragen [24]. In der Literatur werden unterschiedliche Sorptions-Typen klassifiziert [26]:

(a) Sorption nach Henry:

Im einfachsten Fall ergibt sich für die Sorptionsisotherme ein linearer Zusammenhang zwischen der im Polymer sorbierten Stoffmenge und der Konzentration im Umgebungsmedium. Proportionalitätsfaktor ist der Löslichkeitskoeffizient. Die Sorption nach Henry tritt bei starken Wechselwirkungskräften innerhalb des Polymernetzwerkes auf.

(b) Sorption nach Langmuir:

Die Sorption nach Langmuir beschreibt Sorptionsvorgänge, bei denen Sättigungseffekte auftreten, d.h. die im Polymer sorbierte Stoffmenge einen maximalen Wert erreicht. Dieses Sorptionsverhalten wird für Polymersysteme gefunden, die geometrische oder funktionelle spezifische Bindungsstellen besitzen. Durch die Anzahl der vorhandenen Bindungsstellen im Polymer wird die Stoffmenge, die aufgenommen werden kann, begrenzt.

(c) Sorption nach Flory-Huggins:

Wenn die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen im Umgebungsmedium stärker sind als die Molekül-Polymer-Wechselwirkungskräfte, tritt die Sorption nach Flory-Huggins auf. In diesem Fall steigt der Löslichkeitskoeffizient mit der Molekülkonzentration im Umgebungsmedium an und es ergibt sich die in *Abbildung 2.8 (c)* dargestellte Sorptionsisotherme.

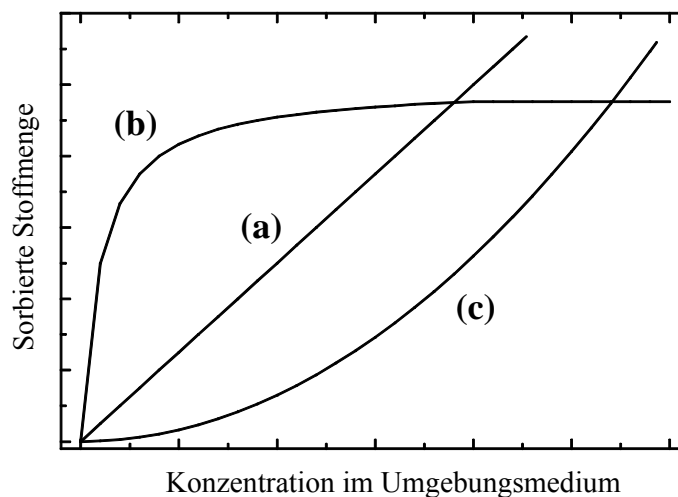


Abbildung 2.8: Sorptionsisotherme nach Henry (a), Langmuir (b) und Flory-Huggins (c)

Der Quelleffekt von Polymeren kann in der Chemosensorik zum Nachweis von niedermolekularen Verbindungen in der Gas- und flüssigen Phase genutzt werden [27]. Dabei finden in der Regel dünne Polymerfilme oder Beschichtungen Anwendung. Eine Quellung der Polymerfilme bei Wechselwirkung mit Analytmolekülen im Umgebungsmedium geht mit Änderungen physikalischer und chemischer Filmeigenschaften (Masse, Widerstand, physikalische Schichtdicke, Brechungsindex) einher. Diese Änderungen können mit unterschiedlichen Sensorprinzipien verfolgt werden und somit einen Nachweis bzw. eine Quantifizierung dieser Analyte ermöglichen [28], [29].

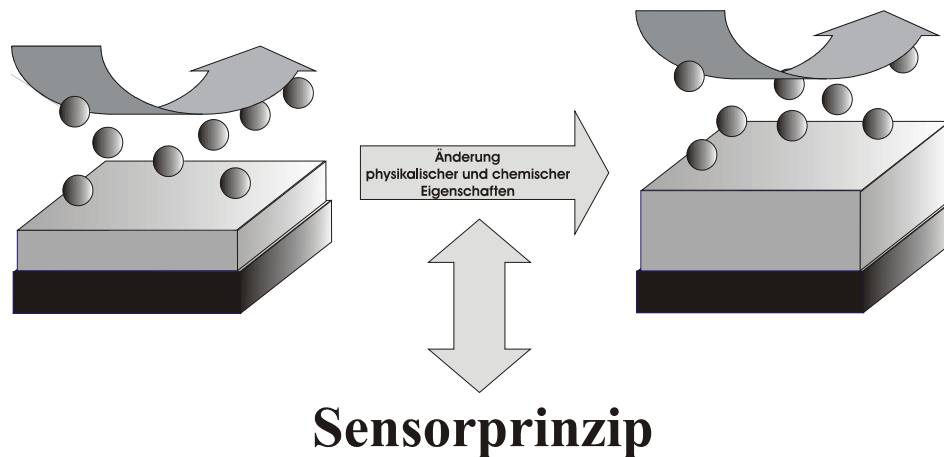


Abbildung 2.9: Sensorische Anwendung der Polymerquellung bei Analytwechselwirkung unter Änderung physikalischer und chemischer Filmeigenschaften

Während der Gleichgewichtszustand des gequollenen Polymers durch die Sorptionseigenschaften des Polymers bestimmt wird, beeinflusst die Diffusion der Analyte aus dem Umgebungsmedium in das Polymervolumen hinein die Zeit bis zum Erreichen dieses Zustands. Werden die Ketten des Polymernetzwerks überwiegend durch schwächere physikalische Bindungen zusammengehalten, so kann eine hohe Beweglichkeit der Analytmoleküle in den Polymeren erreicht werden. Insbesondere oberhalb der Glastemperatur T_G erfüllen die Polymereigenschaften die Bedingungen für eine rasche Quellung. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist das freie Volumen V_f , das den Volumenanteil am Gesamtvolumen einer Polymerprobe V darstellt, der nicht von den Polymersegmenten eingenommen wird.

Das freie Volumen ergibt sich somit gemäß:

$$V_f = V - V_0 \quad (\text{Gl. 2.32})$$

mit dem von Polymersegmenten besetzten Volumen V_0 .

V_f lässt sich auch über die Gesamtheit aller Hohlräume oder Poren im Polymer beschreiben:

$$V_f = \sum_i n_i \cdot v_i \quad (\text{Gl. 2.33})$$

Nach *Abbildung 2.7* ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens V_f :

Für $T > T_G$ gilt: $V_f = f(T)$; flexible Hohlraumstruktur

Für $T < T_G$ gilt: $V_f \approx \text{konstant}$; definierte, starre Hohlraumstruktur

Da der Stofftransport in das Polymer durch V_f erfolgt [26], bewirkt eine Temperaturerhöhung über die Glastemperatur hinaus bzw. eine sensorische Anwendung oberhalb der Glastemperatur des Polymers eine rasche Diffusion und somit eine rasche Quellung. Andererseits kann durch stärkere Quervernetzung bzw. durch eine entsprechende makromolekulare Struktur die

Diffusion des Analyten in das Polymervolumen sterisch gehindert sein. Somit ergibt sich insbesondere bei Polymersystemen, die sich durch eine hohe Glas temperatur auszeichnen, ein deutlicher Einfluss auf die Wechselwirkungskinetik zwischen Analyt und Polymer.

Weitere Besonderheiten und Eigenschaften der hier verwendeten Polymersysteme werden in *Kapitel 2.6* vorgestellt.

2.5 Strategien zur kovalenten Fixierung von Polymeren

Bei Verwendung polymerbasierter Chemosensoren in der Gasphase wird im Allgemeinen bereits für nicht kovalent auf einem Trägersubstrat gebundene Polymerfilme eine ausreichende Langzeitstabilität gefunden. Dagegen ist für den Einsatz in der flüssigen Phase aufgrund der größeren mechanischen Beanspruchung in der Regel eine Immobilisierung der Polymersysteme durch kovalente Anbindung auf dem Träger erforderlich [30]. Dabei finden in der Adhäsionstechnologie unterschiedliche Immobilisierungsstrategien Anwendung, die in der Regel auf einer Modifizierung von Festkörperoberflächen mit unterschiedlichen Haftvermittlern bzw. Kopplungsreagenzien basieren [31], [32]. Eine sehr häufig eingesetzte Methode zur Modifizierung von Festkörperoberflächen besteht in einer Aktivierung der Oberflächen und einer nachfolgenden Silanisierung. Neben Änderungen der Oberflächenpolarität sowie der Benetzungseigenschaften kann darüber hinaus für weitere Kopplungsreaktionen eine Funktionalisierung der Oberflächen erfolgen.

Die Silanisierung von Festkörperoberflächen als wichtige Methode zur Oberflächenmodifizierung und -funktionalisierung findet in sehr unterschiedlichen Bereichen Anwendung [32], [33], [34]. In jüngerer Zeit sind insbesondere auch die Modifizierung von biokompatiblen Materialien, wie Dentalmaterialien, und die Anbindung von Zahnfüllungen basierend auf Silanen als Kopplungsreagenzien in der Literatur beschrieben [35], [36]. Ferner wurde in [37] ein nanolithographischer Prozess zur strukturierten Silanisierung von Glasoberflächen und nachfolgender Anbindung von Biomolekülen eingesetzt. Trotz einer breiten Anwendung dieser Oberflächenmodifizierung und einer Vielzahl an Untersuchungen zur Reaktivität unterschiedlicher Silane bzw. zum Einfluss unterschiedlicher Reaktionsbedingungen, finden sich in der Literatur zum Teil widersprüchliche Aussagen hinsichtlich dieser Einflussgrößen. So variieren beispielsweise die in der Literatur angegebenen „optimalen“ Silanisierdauern für Alkoxy- bzw. Chlorsilane von wenigen Minuten [38] bis zu mehreren Stunden bzw. Tagen [39]. Da insbesondere zur Anbindung von Biomolekülen häufig länger-kettige Silane verwendet werden, stehen Untersuchungen an Systemen mit einer C-Kettenlänge von $n = 18 - 30$ im Vordergrund [40], [41], während nur wenige Arbeiten zur Charakterisierung kurz-kettiger Silane durchgeführt wurden [42]. Vor diesem Hintergrund wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Einflussgrößen auf die Oberflächenmodifizierung durch Silanisierung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in *Kapitel 4.1*.

2.6 Untersuchte Polymer-Systeme

2.6.1 Resorcin[4]aren-Polysiloxan-Systeme

Polysiloxane zeichnen sich durch lineare Si-O-Si-Ketten aus (*Abbildung 2.10*), die über funktionelle Gruppen R an den Si-Atomen in unterschiedlichem Grad quervernetzt sein können. Die makromolekularen Eigenschaften von Polysiloxanen werden sehr wesentlich dadurch bestimmt, dass auch in teilweise quervernetzten Systemen in der Regel eine hohe Beweglichkeit der Ketten insgesamt verbleibt. Deswegen zeichnet sich diese Polymerklasse durch sehr niedrige Glastemperaturen aus [43], so dass die Polymernetzwerke bei Raumtemperatur überwiegend im gummiartigen Zustand vorliegen.

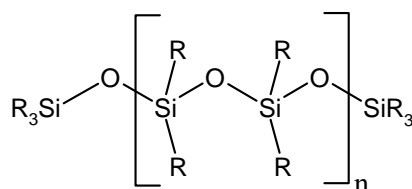


Abbildung 2.10: Grundgerüst von Polysiloxanen

Aufgrund dieser Eigenschaften werden Polysiloxane in sehr unterschiedlichen Bereichen eingesetzt [44]. Da die makromolekulare Struktur und die daraus resultierenden Eigenschaften insbesondere eine rasche Sorption und Desorption von Molekülen ermöglichen, finden sie auch als sensitive Beschichtungen für unterschiedliche Sensorprinzipien in der Chemosensorik breite Anwendung [6]. Aufgrund ihrer im Vergleich zu anderen Polymersensoren geringeren mechanischen Stabilität sind überwiegend sensorische Anwendungen in der Gasphase beschrieben [45], [46], [47]. Darüber hinaus erfolgten aber auch Untersuchungen zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen in der flüssigen bzw. wässrigen Phase mit unterschiedlichen Sensorprinzipien unter Verwendung von Polysiloxanen als sensitive Beschichtungen [48], [49], [50], [51], [52]. Dabei wurde auch vereinzelt versucht, durch unterschiedliche Modifikationen die besondere Situation beim Einsatz in der flüssigen Phase zu berücksichtigen und insbesondere die Langzeitstabilität der sensitiven Beschichtungen zu erhöhen [53], [54]. Da sich Polysiloxane in sensorischen Anwendungen überwiegend polaritätsselektiv zeigen, besteht ein interessanter Ansatz zur Modifizierung derartiger Systeme in der Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen R. Erste Untersuchungen zur Einführung unterschiedlich polarer Gruppen sind in [55] beschrieben. Insbesondere eine reproduzierbare Einbindung der funktionellen Gruppen in das Polymernetzwerk war dort jedoch nicht

möglich. Um die Selektivität eines Polysiloxansystems weiter zu erhöhen, ist ferner auch die Anbindung bzw. Einbindung supramolekularer Erkennungsstrukturen denkbar. So ist in [56] die Charakterisierung eines Cyclodextrin-Systems in PDMS beschrieben. Darüber hinaus ist die Anbindung supramolekularer Erkennungsstrukturen an Polysiloxanen als Trägermaterial in der Chromatographie weit verbreitet [57].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau eines Resorcin[4]aren-PDMS-Systems untersucht. Resorcin[4]arene leiten sich vom Grundbaustein Resorcin ab, der in einer säurekatalysierten Zyklisierungsreaktion zu einem tetrameren Zyklus umgesetzt werden kann.

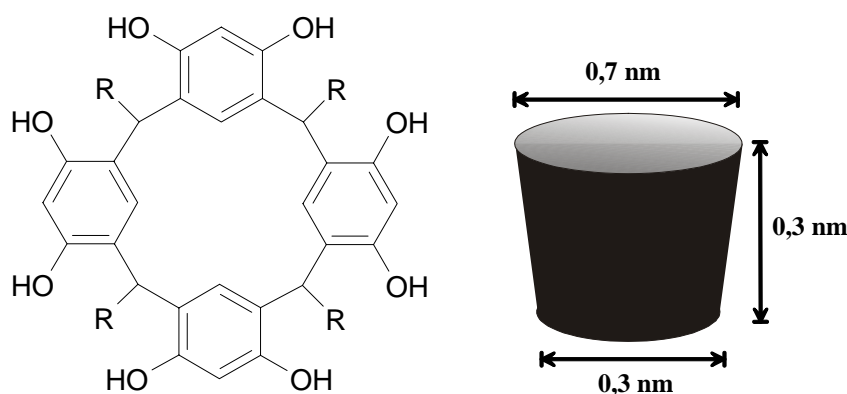


Abbildung 2.11: Struktur und Geometrie der Resorcin[4]aren-Kavität nach [58]

Hierbei bildet der Resorcin[4]aren-Grundkörper, wie in *Abbildung 2.11* dargestellt, eine kelch- bzw. vasenartige Kavität, die als supramolekulare Erkennungsstruktur zur Einlagerung von Molekülen fungieren kann. Darüber hinaus ist durch Derivatisierungsreaktionen der Hydroxylgruppen am oberen Kelchrand eine Vielzahl an Modifikationen möglich [59]. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Cyclodextrinen weist die Kavität der Resorcin[4]arene *a priori* keine Chiralität auf. Modifikationen am oberen Kelchrand ermöglichen es aber, chirale Wechselwirkungszentren einzuführen und auf diese Weise enantioselektive molekulare Erkennungsstrukturen zu schaffen [60].

Die Wirt-Gast-Wechselwirkungen derartiger achiraler bzw. chiraler supramolekularer Erkennungsstrukturen eröffnet dieser Verbindungsklasse ein weites Anwendungsfeld. Wenngleich die Verwendung von Resorcinarenen als Selektoren in der Chromatographie noch am Beginn steht [59], ist bereits eine Vielzahl an Veröffentlichungen zur Anwendung in der Gaschromatographie [61], [62], [63], [64] und der Flüssigchromatographie [65], [66], [67] bekannt.

Molekulare Erkennungsstrukturen haben aber auch als Chemosensoren an Bedeutung gewonnen [68]. So finden sich in der Literatur Untersuchungen zur Wechselwirkung von aromatischen bzw. aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit Resorcinarenfilmen mittels QCM [69], Ellipsometrie [70] und SPR [71], [72], [73] beschrieben. Darüber hinaus

sind auch erste Untersuchungen mit unterschiedlichen Sensorprinzipien zum Einsatz von Resorcinaren-Phasen in der flüssigen Phase bekannt. So wurden in [74] Resorcinarenfilme zum Nachweis unterschiedlicher organischer Verunreinigungen in Wasser eingesetzt. Polyvinylchlorid-Membrane, die als Rezeptoren Resorcinarene beinhalten, finden sich in [75] zum Nachweis von Nitrophenol-Isomeren beschrieben.

Während in den bereits angeführten Untersuchungen für chromatographische Anwendungen der Resorcinaren-Selektor entweder kovalent oder adsorptiv an die Stationärphase gebunden bzw. der Mobilphase als Additiv zugegeben wurde, erfolgte für sensorische Anwendungen überwiegend entweder direkt eine Immobilisierung des Selektors auf dem Trägersubstrat, oder es kamen sehr dünne Langmuir-Blotgett-Filme zum Einsatz. Eine Ausnahme bilden hierbei lediglich die bereits genannten PVC-Membranen mit eingelagertem Selektor. Im Gegensatz dazu wurde in der vorliegenden Arbeit eine sensitive Phase charakterisiert, bei der der Resorcin[4]aren-Selektor kovalent in ein Polydimethylsiloxan eingebunden wurde. Zum Aufbau des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems wurde dabei genutzt, dass die Synthese von Polysiloxanen unter anderem durch Platin-katalysierte Hydrosilylierungs-Reaktion erfolgen kann, bei der das Polymer-Gerüst durch Si-H-Addition einer Hydrido-Komponente an ein divinylterminiertes Siloxan-System aufgebaut wird [43], [76]. Zur Präparation von Chemosensoren wurde diese Methode erstmalig in [55] verwendet. Wird zusätzlich eine weitere Komponente hinzugegeben, die ebenfalls über terminale Doppelbindungen verfügt, so ist gleichzeitig ein Einbau dieser Komponente in das Polymernetzwerk möglich. Der Aufbau des PDMS-Grundgerüsts unter gleichzeitigem Einbau einer Selektor-Kavität ist schematisch in *Abbildung 2.12* dargestellt.

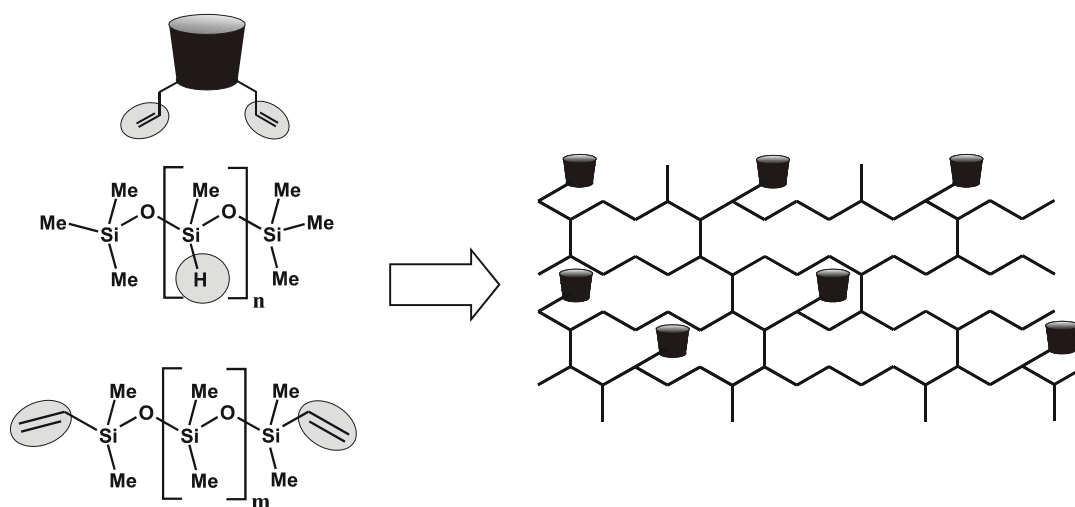


Abbildung 2.12: Hydrosilylierungs-Reaktion zum Aufbau eines PDMS-Grundgerüsts unter gleichzeitigem Einbau eines Selektor-Systems

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde uns freundlicherweise das in *Abbildung 2.13* dargestellte Resorcin[4]aren-System von der Arbeitsgruppe Prof. Schurig, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, zur Verfügung gestellt. Am unteren Kelchrand waren über Spacer-Ketten die zur Einbindung erforderlichen terminalen Doppelbindungen gebunden, während durch Modifizierungen am oberen Kelchrand sowohl achirale als auch chirale funktionelle Gruppen A eingefügt wurden.

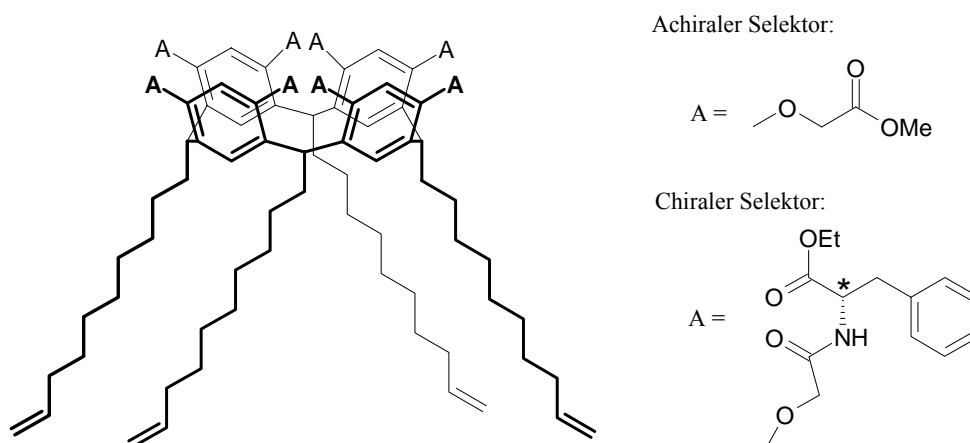


Abbildung 2.13: Struktur der verwendeten Selektor-Systeme

Die Charakterisierung des aufgebauten Resorcin[4]aren-PDMS-Systems und eine Diskussion der Wechselwirkungen dieser sensitiven Filme mit unterschiedlichen Molekülen in der flüssigen Phase wird in *Kapitel 4.2* gegeben.

2.6.2 Mikroporöse Polymere

Im Gegensatz zu den in *Kapitel 2.6.1* vorgestellten Polysiloxanen zeichnen sich amorphe Polymere, die eine sehr hohe Glasübergangstemperatur besitzen, bei Raumtemperatur durch eine rigide makromolekulare Struktur mit definierten Hohlräumen bzw. Poren aus. Je nach Größe der vorliegenden Hohlräume können diese Polymere in ultramikro-, mikro-, meso- und makroporöse Systeme eingeteilt werden (*Tabelle 2.1*), wobei in der Regel eine Porengrößenverteilung im Polymer vorliegt.

	<i>ultramikroporös</i>	<i>mikroporös</i>	<i>mesoporös</i>	<i>makroporös</i>
d [nm]	< 0,7	0,7 – 2	2 – 50	> 50

Tabelle 2.1: Klassifizierung mikroporöser Polymere nach Hohlraumgröße [8]

Durch das definierte freie Volumen poröser Polymere ist für kleine Analytmoleküle eine hohe Zugänglichkeit des Polymervolumens gegeben. Im Gegensatz dazu kann die Diffusion von Analytmolekülen, die größer als die im Polymer gegebenen Hohlräume sind, sterisch gehindert sein.

In sensorischen Anwendungen finden sich insbesondere mikroporöse Polymere beschrieben. Typische Vertreter dieser Polymergruppe sind aromatische Polykondensate wie Polycarbonate, Polyetherketone, Polyethersulfone oder Polyimide, bzw. Acrylate wie Polymethylmethacrylat oder Polyethylmethacrylat.

Eine umfassende Charakterisierung unterschiedlicher mikroporöser Polymere und die Untersuchung der Eignung für Gassensoren ist in [8] gegeben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Polyimid-System als Vertreter mikroporöser Polymere als Chemosensor in der flüssigen Phase untersucht. Wenngleich sich Polyimide überwiegend in Anwendungen der Mikroelektronik und der Halbleiter-Technik finden [77], wurde auch bereits über deren sensorische Anwendung berichtet. Bis dato stand hierbei jedoch die Verwendung als Sensor-Material für die Gasphase im Vordergrund. Neben Untersuchungen zur Sorption von Wassermolekülen aus feuchter Luft [78], [79], [80] sowie von CO₂ [81] und der Verwendung als Sensor zum Nachweis von Wasserstoffperoxid [82] und als Ammoniak-Sensor [83], finden sich Polyimid-Sensoren in der Literatur auch zur Detektion flüchtiger organischer Verbindungen in der Gasphase beschrieben [85], [86], [87]. Eine erste Anwendung zum Einsatz in der flüssigen Phase ist in [88] mit der Beschreibung von Polyimidfilmen als Schutzschicht auf einem SAW-Sensor gegeben. Die Eignung derartiger Systeme als optische Chemosensoren in der wässrigen Phase wurde in [89] untersucht. Dort wurden insbesondere eine große mechanische Stabilität und eine daraus resultierende große Langzeitstabilität dieser Sensoren gefunden.

Aufgrund der Eignung von mikroporösen Polymeren zum Nachweis kleinerer Analytmoleküle im Allgemeinen und aufgrund der besonderen Eigenschaften der Polyimide wurde für die in *Kapitel 4.3* diskutierten Untersuchungen das kommerzielle Polyimid PI 2566 mit der in *Abbildung 2.14* gezeigten chemischen Struktur eingesetzt.

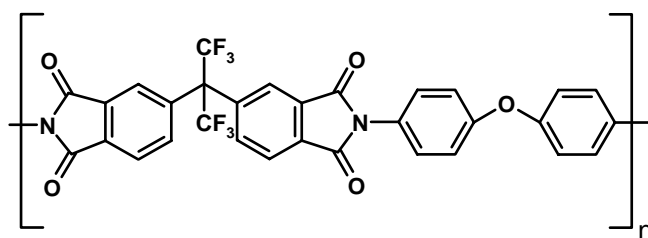


Abbildung 2.14: Chemische Struktur des kommerziellen Polyimids PI 2566

2.6.3 Hochverzweigte Polyester

Hochverzweigte Polyester (*Hyperbranched Polyester, HBP*) sind aus aromatischen AB_2 -Monomeren mit jeweils zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen A bzw. B aufgebaut.

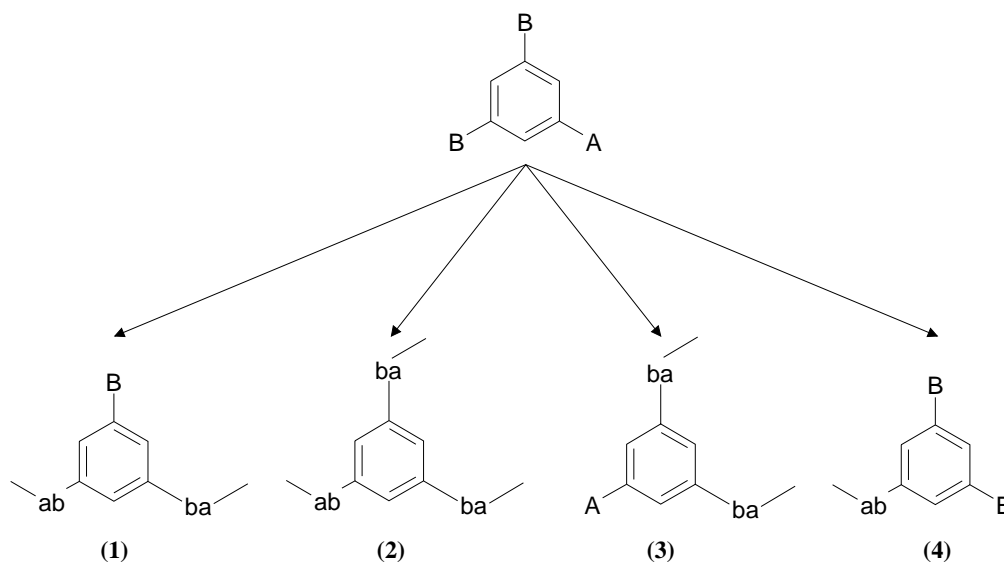


Abbildung 2.15: Lineare (1), dendritische (2), fokale (3) und terminale (4) Struktureinheiten in hochverzweigten Polyestern mit funktionellen Gruppen A, B und Verknüpfungsstellen ab bzw. ba der Monomeren

Die besondere Struktur dieser Polymersysteme liegt darin begründet, dass die Monomere, die über Ester-Bindungen miteinander verknüpft werden, wie in *Abbildung 2.15* dargestellt, je nach Verknüpfungsart im Polymer unterschiedliche Struktureinheiten ausbilden können. Hierbei werden fokale, terminale, lineare und dendritische Einheiten unterschieden.

Jedes HBP-Gerüst enthält genau eine fokale Einheit, in der die A-Funktionalität noch erhalten ist. Terminale Einheiten des Polymergerüsts weisen zwei freie B-Funktionalitäten auf. Der Aufbau des Polymergrundgerüsts wird durch lineare und dendritische Struktureinheiten gegeben. Während in linearen Einheiten noch eine freie funktionelle Gruppe B erhalten bleibt, sind in dendritischen Einheiten alle drei Funktionalitäten eines Monomers mit jeweils einer weiteren Monomereinheit verknüpft, so dass sich eine Verzweigungsstelle im Polymergerüst ergibt. Auf diese Weise wird ein vollaromatisches und hochverzweigtes Polymergrundgerüst mit verbleibenden funktionellen Gruppen erhalten (*Abbildung 2.16*).

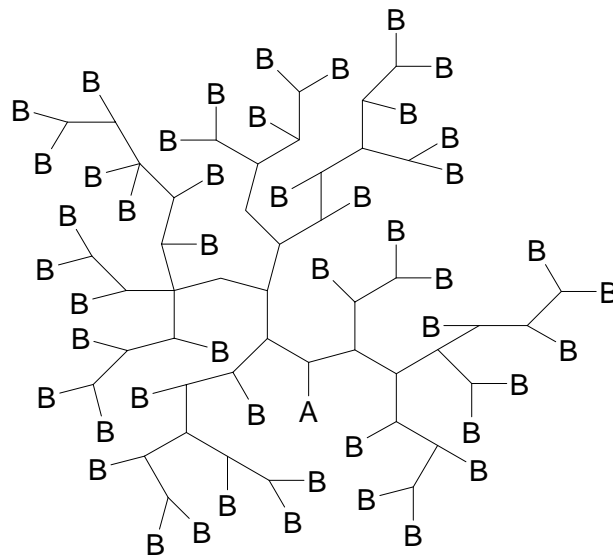


Abbildung 2.16: Struktur aromatischer hochverzweigter Polyester mit funktionellen Gruppen B

Durch den hohen Verzweigungsgrad entsteht eine baumartige Anordnung mit folgeverzweigten Molekülketten, die somit keine Verschlaufungen ausbilden können. Dies bedingt ein sprödes Verhalten der reinen HBP-Materialien. Die Polymersegmente nehmen vielmehr eine globulare Gestalt an, wobei die einzelnen Segmente untereinander nicht weiter vernetzt sind. Die makromolekulare Struktur insgesamt wird somit durch schwache Kräfte (van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den einzelnen Polymersegmenten bestimmt. Die besondere Struktur der HBP bedingt auch wesentlich deren Eigenschaften, wie z.B. sehr gute Löslichkeit und gute Kompatibilität mit anderen polymeren Werkstoffen [90], [91].

Im Gegensatz zu den begrifflich und strukturell verwandten Dendrimeren (*dendron = Baum*), die als Spezialfall hochverzweigter Baumpolymere aus gleich langen, linearen Kettenstücken und regelmäßigen Verzweigungsstellen gleicher Funktionalität aufgebaut sind [24], zeichnen sich die hier untersuchten hochverzweigten Polymere durch eine uneinheitliche, statistische Struktur aus, in der zum einen die linearen Einheiten unterschiedlich lang sind und zum anderen die Sequenz der Verzweigungspunkte unregelmäßig ist. Dendrimere und hochverzweigte Polymere finden sich aber unter dem Begriff dendritische Polymere zusammengefasst. Als Vorteil gegenüber Dendrimeren, deren Synthese eine Vielzahl an Synthesestufen und Reinigungsschritten bedingt, ist jedoch der wesentlich geringere präparative Aufwand bei der Synthese von HBP zu sehen, da diese häufig in Eintopfreaktionen erhalten werden können.

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften haben hochverzweigte Polymere in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und in eine Vielzahl von Anwendungen Eingang gefunden [92]. Neben der Verwendung als Additive, Beschichtungs- oder Blendmaterialien [93], [94], [95], [96] finden sich auch erste Untersuchungen zur Anwendung von HBP als Membrane für die Gas- und Flüssigtrennung. So werden in [97] hochverzweigte Polymermembrane zur Trennung von CO₂ und N₂ eingesetzt. Die Anwendung von hochverzweigten Polyesteramiden für die Lösungsmittel-Extraktion ist in [98], [99] beschrieben. Trotz dieser ersten erfolgreichen Untersuchungen zur Diskriminierung bzw. zur Trennung von Molekülen mittels hochverzweigten Polymermembranen sind bis dato nur wenige Arbeiten zur sensorischen Anwendung derartiger Systeme bekannt. Erste Ansätze einer Verwendung als Chemosensor stellt die Beschreibung eines polymeren „molekularen Filters“ basierend auf einem hochverzweigten Polymerfilm und einem β -Cyclodextrin-Rezeptor dar [100]. Im Rahmen von Quelluntersuchungen an dünnen Filmen aus stark verzweigten Polyacrylsäuren mittels Ellipsometrie [101] und durch Untersuchungen an oberflächengebundenen Dendrimeren mittels SAW-Sensoren [102] konnte gezeigt werden, dass organische Substanzen in der Gasphase mit diesen Filmen in Wechselwirkung treten und absorptiv bzw. adsorptiv gebunden werden. Ebenso konnte durch Diffusionsexperimente die Wechselwirkung zwischen feuchter Luft und einem hydroxy-terminierten HBP beobachtet werden [103]. In [104] wurden hochverzweigte Polyester als Sensormaterialien zur Quantifizierung von Einzelanalyten in der Gasphase eingesetzt.

Erste Untersuchungen zu Oberflächeneigenschaften und Quellverhalten von HBP in der wässrigen Phase finden sich in [105]. Darüber hinaus sind jedoch keine sensorischen Anwendungen von hochverzweigten Polymeren in der flüssigen Phase bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden somit erstmalig hochverzweigte Polyester als Chemosensoren in der flüssigen Phase eingesetzt. Die dabei untersuchten Systeme wurden uns freundlicherweise vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. zur Verfügung gestellt. Zur Verdeutlichung der Struktur ist in *Abbildung 2.17* eine lineare Einheit der beiden verwendeten Systeme mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen B dargestellt.

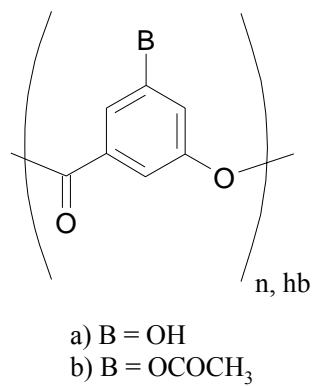


Abbildung 2.17: Lineare Einheit der untersuchten hochverzweigten Polyester

Die Synthese erfolgte durch Polykondensation in der Schmelze bei 170°C bzw. 235°C aus den entsprechenden AB₂-Monomereinheiten (3,5-Trimethylsiloxybenzoylchlorid bzw. 3,5-Diacetoxybezoessäure). Weitere Informationen zur Synthese und Funktionalisierung hochverzweigter Polyester finden sich in [106]. Wichtige Eigenschaften der nachfolgend als HBP-OH bzw. HBP-OAc bezeichneten Polymersysteme sind in *Tabelle 2.2* zusammengestellt.

<i>Polymer</i>	<i>M_w [g/mol]</i>	<i>T_g [°C]</i>	<i>Verzweigungsgrad</i>	<i>Wassergehalt [%]</i>
HBP-OH	16.000	220	0,6	1,9
HBP-OAc	13.500	155	0,5	0,3

Tabelle 2.2: Eigenschaften hochverzweigter Polyester

Die Charakterisierung der HBP-Filme sowie die sensorische Anwendung dieser Filme zur Quantifizierung von Multianalytgemischen wird in *Kapitel 4.3* vorgestellt.

2.7 Charakterisierung von Oberflächen und Schichten

Das sensorische Verhalten polymerer Schichten wird durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. Im Besonderen für die Diskussion und Erklärung ihres Wechselwirkungsverhaltens mit Analyten und bei der Postulierung entsprechender Wechselwirkungsmechanismen ist die möglichst umfassende Kenntnis über diese Eigenschaften eine wichtige Voraussetzung. Deswegen kommt der Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften wie Oberflächenrauigkeit, Oberflächenspannung und Benetzbarkeit sowie der Bestimmung von Eigenschaften dünner Schichten wie physikalische Schichtdicke, Brechungsindex, Schichthomogenität und der chemischen Struktur eine besondere Bedeutung zu. Neben der Charakterisierung der polymeren Schichten ist aber auch die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften der Glassubstrate und die begleitende Charakterisierung einzelner Präparationsschritte, wie z.B. der Silanisierung als zentralen Schritt der Anbindung der Polymerschichten auf den Glassubstraten, von großem Interesse.

Deshalb kam im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Charakterisierung von Oberflächen und Schichten ein besonders großer Stellenwert zu. Dabei wurden unterschiedliche instrumentelle Methoden eingesetzt, von denen die wichtigsten bzw. häufig verwendeten an dieser Stelle vorgestellt werden sollen.

2.7.1 Oberflächenrauigkeit und Schichtdickenbestimmung

Reale Grenzflächen und Oberflächen weisen stets eine gewisse Rauigkeit auf, die im Idealfall bei sehr glatten Proben im atomaren Maßstab liegen kann. Die Oberflächenrauigkeit von Polymerschichten, die durch Spin-Coating hergestellt werden, kann dagegen mehrere Nanometer betragen. Eine rasche und einfache Bestimmung der Oberflächenrauigkeit ist mit dem so genannten kontaktierenden Oberflächenprofilometer (*Alphastep Surface Profiler*) möglich. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Oberfläche mit einer Diamantspitze kontaktierend abgefahren und die resultierende Höhenverschiebung des Diamantkopfes registriert.

Eine weitere wichtige Anwendung dieser Methode ist die Schichtdickenbestimmung von Polymerfilmen. Wird vor der Messung die Polymerschicht vom Substrat mittels Skalpell teilweise abgetragen (*Abbildung 2.18*), so kann die Schichtdicke näherungsweise mit dem Oberflächenprofilometer bestimmt werden.

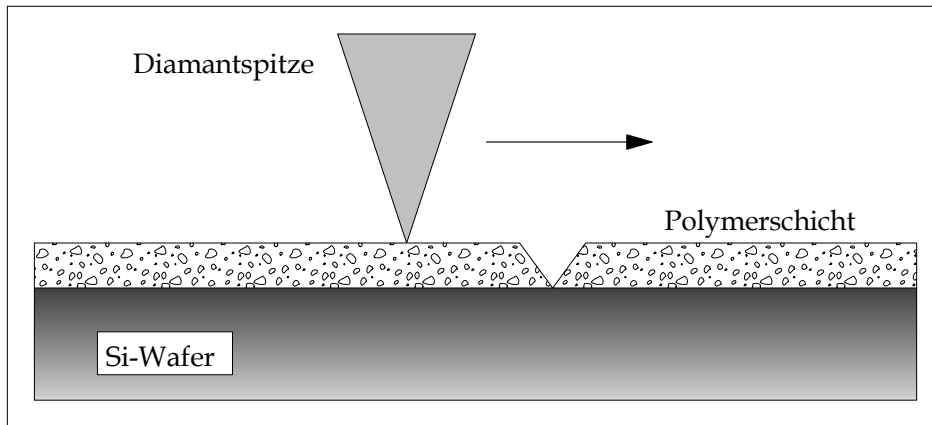


Abbildung 2.18: Bestimmung der Schichtdicke mittels Oberflächenprofilometer

Auf diese Weise lassen sich Polymerschichtdicken von 20 nm bis zu mehreren μm einfach, schnell und sicher bestimmen. Hierbei ist im Besonderen eine direkte Bestimmung der Polymerschichtdicken auf Glas-Substraten möglich, während alternative Methoden, wie z.B. die spektrale Ellipsometrie, nur eine Schichtdickenbestimmung auf Silizium-Wafern ermöglichen. Limitierend für Schichtdickenbestimmungen mittels kontaktierendem Oberflächenprofilometer ist jedoch die Härte des Polymersystems. Bei weicheren Polymeren, wie z.B. Poly-siloxanen, kommt es zu einem Eingraben der Diamantspitze in den Polymerfilm, so dass eine Schichtdickenbestimmung nicht möglich ist. Darüber hinaus erfolgt durch das Abtragen der Polymerschicht eine irreparable Beschädigung des Films, so dass dieser einer weiteren Verwendung nicht zur Verfügung steht.

2.7.2 Bestimmung von Grenzflächenspannungen durch Kontaktwinkelmessungen

Die Grenzflächenspannung σ zwischen zwei verschiedenen Materialien bestimmt die Benetzung von Festkörperoberflächen [107] und stellt deshalb bei der Diskussion von Oberflächeneigenschaften und Wechselwirkungen an Oberflächen eine zentrale Größe dar. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase erfolgt durch statische Kontaktwinkelmessungen nach der Methode des aufliegenden Tropfens. Dabei wird die Oberfläche mit einer Testflüssigkeit benetzt, wobei sich im Grenzpunkt des Dreiphasensystems fest / flüssig / gasförmig ein Kontaktwinkel θ ausbildet.

Der Kontaktwinkel Θ ergibt sich dabei gemäß *Abbildung 2.19* aus den drei Oberflächenspannungsvektoren $\vec{\sigma}$ am Berührungspunkt aller drei Phasen.

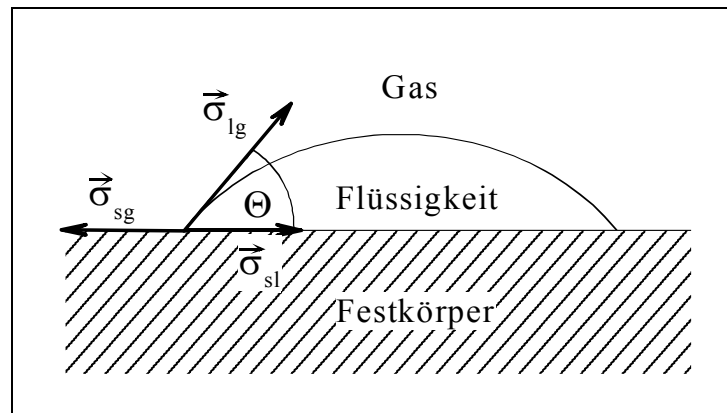


Abbildung 2.19: Dreiphasenkontakt eines auf der Oberfläche liegenden Tropfens

Die Indizes s, l und g kennzeichnen dabei die Oberflächenspannungsvektoren zwischen jeweils zwei Phasen.

Aus *Abbildung 2.19* lässt sich über ein Kräfteparallelogramm die Young-Gleichung ableiten:

$$\vec{\sigma}_{sg} = \vec{\sigma}_{sl} + \vec{\sigma}_{lg} \cos \Theta \quad \text{oder} \quad \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \Theta \quad (\text{Gl. 2.34})$$

Fasst man die Differenz der Oberflächenspannung σ_{sg} und σ_{sl} , die nicht einzeln bestimmt werden können, zur Benetzungsspannung σ_B zusammen, so ergibt sich:

$$\sigma_B = \sigma_{lg} \cos \Theta \quad (\text{Gl. 2.35})$$

Die Bestimmung von Oberflächenenergien ist nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble möglich [108]. Diese postulierten einen polaren Anteil (Wechselwirkung permanenter Dipole) sowie einen dispersen Anteil (Wechselwirkung induzierter Dipole) an der Grenzflächenspannung. Die Gesamtgrenzflächenspannung ergibt sich demnach als Summe aus dispersem und polarem Anteil:

$$\sigma = \sigma^{dispers} + \sigma^{polar} \quad (\text{Gl. 2.36})$$

Beim Kontakt zweier Phasen wechselwirken entlang der Grenzfläche nur polare mit polaren und disperse mit dispersen Anteilen der jeweiligen Grenzflächenspannung. Bei bekannten polaren und dispersen Anteilen der Grenzflächenspannung von Testflüssigkeiten kann der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung von Festkörpern bestimmt werden.

Für eine Flüssigkeit (l) und einen Festkörper (s) gilt:

$$\sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p \quad \text{und} \quad \sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad (\text{Gl. 2.37})$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \cdot \sqrt{\sigma_l^d \cdot \sigma_l^p} - 2 \cdot \sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_s^p} \quad (\text{Gl. 2.38})$$

Unter Einbeziehung der Young'schen Gleichung (Gl. 2.5) lässt sich eine grenzflächenenergetische Zustandsgleichung für den Kontaktwinkel formulieren:

$$\cos \Theta = fkt(\sigma_s; \sigma_s^d; \sigma_l; \sigma_l^d) \quad (\text{Gl. 2.39})$$

Für einen Satz von Testflüssigkeiten mit unterschiedlichen, aber bekannten dispersen und polaren Grenzflächenspannungen σ^d und σ^p ergibt sich eine Geradengleichung $y = m \cdot x + b$.

Für den Abszissenwert x bzw. für den Ordinatenwert y ergibt sich:

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \quad \text{und} \quad y = \frac{1 + \cos \Theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} \quad (\text{Gl. 2.40})$$

Nach Bestimmung der Kontaktwinkel Θ der Testflüssigkeiten und einer linearen Regression der erhaltenen Daten erlauben die Steigung m der Regressionsgeraden sowie der Schnittpunkt mit der Ordinate bei $x = 0$ die Berechnung der Grenzflächenspannung des Festkörpers:

$$\sigma_s^p = m^2 \quad \text{und} \quad \sigma_s^d = b^2 \quad (\text{Gl. 2.41})$$

2.7.3 Tropfenprofilanalyse (Axisymmetric Drop Shape Analysis, ADSA)

Die Young-Gleichung (vgl. Gl. 2.34) ermöglicht keine Aussage über Form bzw. Krümmung einer Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche, da sie nur das Gleichgewicht im Dreiphasenkontaktpunkt beschreibt. Aussagen zur Krümmung an jedem Punkt einer Tropfenoberfläche sind dagegen mit der Laplace-Gleichung möglich:

$$\Delta P = \sigma_{lg} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Gl. 2.42})$$

Hierbei wird die Druckdifferenz ΔP an jedem Punkt der gekrümmten Grenzfläche mit der Grenzflächenspannung σ_{lg} und den Krümmungsradien R_1 und R_2 , die zur Beschreibung des Punktes auf der gekrümmten Tropfenoberfläche herangezogen werden, korreliert. Zur

Herleitung der Laplace-Gleichung ausgehend von unterschiedlichen Ansätzen sei an dieser Stelle auf [109], [110] verwiesen.

Basierend auf der Laplace-Gleichung ist eine Berechnung theoretischer Tropfenprofile möglich, die an ein experimentell ermitteltes Tropfenprofil angepasst bzw. mit diesem verglichen werden können [111], [112]. Auf diesem Vorgehen beruht die so genannte Tropfenprofilanalyse (*Axisymmetric Drop Shape Analysis, ADSA*). Bei dieser Methode wird ein Tropfen, wie in *Abbildung 2.20* dargestellt, mit einer Lichtquelle beleuchtet und das Tropfenprofil mit einer CCD-Kamera zeitaufgelöst aufgenommen, über einen Frame-Grabber digitalisiert und als Graustufen-Grafik gespeichert. Über eine Grauwertanalyse kann dann das Profil des Tropfens erhalten werden. Weitere Eingabedaten sind außer dem Tropfenprofil die Erdbeschleunigung und die Dichtedifferenz zwischen Gas- und Flüssigphase. Als Ergebnis ermöglicht die ADSA eine simultane Bestimmung von Oberflächenspannung, Kontaktwinkel, Tropfenvolumen und Kontaktradius. Dabei können sowohl liegende als auch hängende Tropfen untersucht werden.

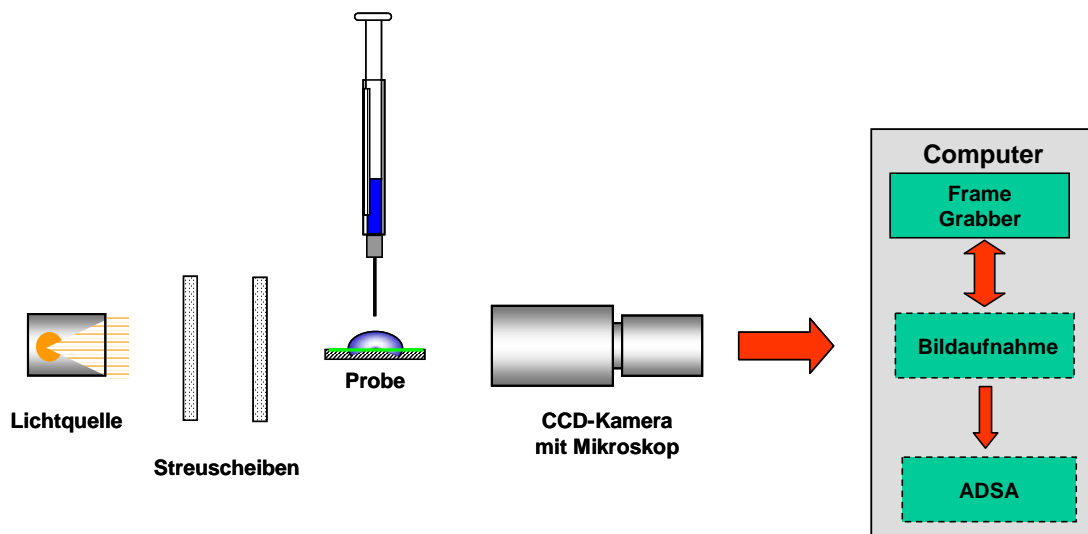


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Tropfenprofilanalyse ADSA

Die ADSA hat sich in der Vergangenheit als leistungsstarke und nützliche *in situ*-Methode erwiesen, um Änderungen der Grenzflächenspannung durch Adsorptionsprozesse zu charakterisieren [113]. Insbesondere die zeitaufgelöste Untersuchung der Proteinadsorption an Festkörperoberflächen und polymeren Oberflächen ist mittels ADSA möglich [114].

In Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Kopplungstechnik aufgebaut und erprobt, bei der die ADSA mit der Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (TRIS) kombiniert wurde.

Die Realisierung und die erste Erprobung der TRIS-ADSA-Kopplung soll in *Kapitel 4.5* vorgestellt werden.

2.7.4 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde hier als wichtige Methode zur Charakterisierung dünner Polymerfilme auf Substraten eingesetzt. Sie basiert auf der Änderung des Polarisationszustandes sowie der Phasenverschiebung von parallel und senkrecht polarisiertem Licht bei der Reflexion an Oberflächen und Schichtsystemen und ermöglicht die Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex dieser Schichten. Eine ausführliche Einführung in die Ellipsometrie ist in [115], [116] gegeben, so dass hier nur die wesentlichen Grundlagen dieser Methode vorgestellt werden sollen.

Bei der Ellipsometrie werden die so genannten ellipsometrischen Parameter, der Winkel Ψ und die Phasendifferenz Δ , gemessen. Diese können aus den Intensitäten bestimmt werden [115]. Die Phasendifferenz Δ ist hierbei durch die Differenz der Phasenverschiebungen δ zwischen den parallel und senkrecht polarisierten Komponenten des Lichts vor ($\delta_1 = \phi_{1p} - \phi_{1s}$) und nach ($\delta_2 = \phi_{2p} - \phi_{2s}$) der Reflexion gegeben:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (\text{Gl. 2.43})$$

Das Verhältnis der Amplituden der parallel und senkrecht zur Einfallsebene orientierten elektromagnetischen Strahlung nach der Reflexion ist als $\tan \Psi$ definiert, so dass gilt:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (\text{Gl. 2.44})$$

Aus (Gl. 2.44) kann die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie [115] abgeleitet werden, die den Zusammenhang zwischen den komplexen Fresnelschen Reflexionskoeffizienten und den ellipsometrischen Parametern Ψ und Δ herstellt:

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{Gl. 2.45})$$

$$\text{bzw.} \quad \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{Gl. 2.46})$$

Die Reflexionskoeffizienten sind mit dem komplexen Brechungsindex und der Schichtdicke der Probe verknüpft. Da ellipsometrische Messungen nur zwei linear unabhängige Parameter $\tan \Psi$ und Δ liefern, können bei einer Wellenlänge und einem Winkel nur zwei physikalische Größen bestimmt werden. Ist die Anzahl der unbekannt Parameter > 2 , so müssen entsprechend mehr Ψ - Δ -Werte für die Berechnung herangezogen werden. Hierbei stehen mehrere messtechnische Möglichkeiten zur Verfügung:

- *Variable Angle Ellipsometry (VAE)*:
es wird mit monochromatischer Lichtquelle unter mehreren Einfallswinkeln gemessen
- *Spectroscopic Ellipsometry (SE)*:
bei einem festen Einfallswinkel wird spektroskopisch gemessen
- *Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE)*:
sowohl Winkel als auch Wellenlänge werden variiert

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sowohl die *VAE* als auch die *SE* eingesetzt. Der schematische Aufbau des verwendeten Spektral-Ellipsometers ist in *Abbildung 2.21* dargestellt.

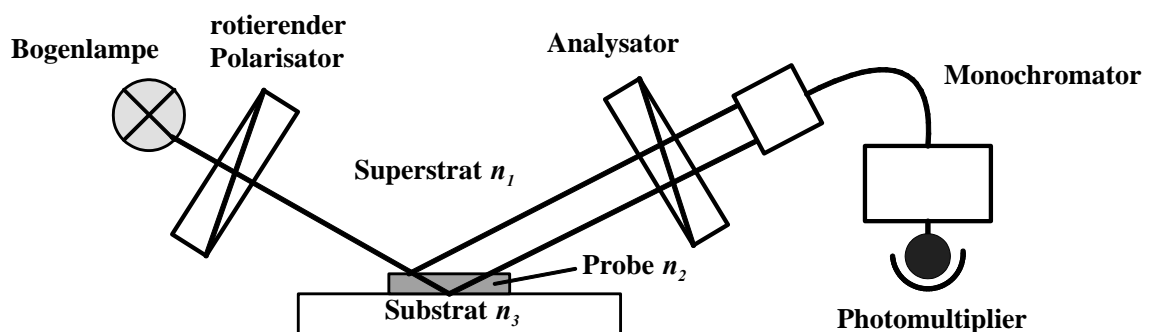


Abbildung 2.21: Messaufbau des Spektral-Ellipsometers mit rotierendem Polarisator und Analysator

Zur Charakterisierung von dünnen Filmen oder Schichtsystemen auf einem entsprechenden Substrat und für die Bestimmung der unbekannt Größen wie Schichtdicke und optischer Konstanten wird ein optisches Modell zur Beschreibung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Systems erstellt. In dieses Modell geht auch die Charakterisierung des Substrats ein. Nach Erstellung des Modells wird iterativ eine Anpassung der errechneten Werte mit den experimentell ermittelten Werten durchgeführt. Durch Variation der Modell-Parameter wird der Unterschied minimiert. Hierzu stehen unterschiedliche Approximations-Methoden zur Verfügung.

2.8 Multivariate Datenanalyse

In der modernen instrumentellen Analytik werden zunehmend große Datenmengen generiert. Bei der Interpretation dieser Daten kann eine bestimmte Zielgröße in den seltensten Fällen ursächlich auf einen einzigen Parameter zurückgeführt werden. Vielmehr sind es meist mehrere Einflussgrößen, die in einem mehr oder weniger komplexen Zusammenhang auf eine Zielgröße einwirken bzw. diese bestimmen. Um zum einen die unterschiedlichen Einflussgrößen zu erkennen und zum anderen die Zusammenhänge zwischen diesen Größen zu ermitteln, finden in den letzten Jahren zunehmend mathematische Methoden zur Datenauswertung und -analyse Anwendung. Die Entwicklung und Anwendung dieser Methoden hat zur Entstehung einer neuen Disziplin in der Chemie, der so genannten Chemometrie, geführt. An dieser Stelle sollen kurz die chemometrischen Auswertemethoden vorgestellt werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kamen. Weitergehende Informationen finden sich in [17], [117] und [118].

2.8.1 Modellbasierte Verfahren zur Datenanalyse

Um eine quantitative Beziehung zwischen zwei Gruppen von Variablen zu finden, z.B. für Messwerte und Konzentration, wird bei den modellbasierten Verfahren ein Modell für die experimentellen Daten erstellt. Hierbei werden in der Regel lineare Zusammenhänge zwischen den Variablen vorausgesetzt.

Die verschiedenen quantitativen Verfahren, die hierzu Anwendung finden, bauen auf der qualitativen Auswertung einer Hauptkomponentenanalyse (*Principal Component Analysis, PCA*) auf. Ziel dieser Projektionsmethode ist es, die m Variablen der Datenmatrix durch eine geringere Anzahl $l < m$ von untereinander unkorrelierten Hauptkomponenten so darzustellen, dass alle Informationen eines Datensatzes sichtbar gemacht werden, und die ursprüngliche Information der Variablen weitgehend erhalten bleibt. Voraussetzung hierfür ist, dass Zusammenhänge zwischen den Variablen des Datensatzes bestehen, d.h. die Variablen zu einem gewissen Grad redundant sind. Diese Hauptkomponenten stellen als optimale Linearkombinationen der ursprünglich generierten Messvariablen neue, „künstliche“ Variablen dar, die selbst nicht direkt durch Messung zugänglich sind, sondern aus den gemessenen Variablen errechnet werden. Der Vorteil dieser künstlichen Größen ist, dass sie mehr Information tragen als jede einzelne Ausgangsvariable.

Das Vorgehen bei der Hauptkomponentenanalyse kann wie folgt beschrieben werden: Im

Variablenraum wird zunächst die Richtung gesucht, in der sich die Variablen am meisten unterscheiden. Diese Richtung stellt die 1. Hauptkomponente (*Principal Component 1, PCI*) dar. Orthogonal dazu wird dann im Variablenraum die Richtung gesucht, in der sich die Daten nun am meisten unterscheiden und somit die 2. Hauptkomponente ermittelt. So kann weiter verfahren werden, bis die Anzahl der Hauptkomponenten der Variablenanzahl entspricht, wobei in der Regel nur die Hauptkomponenten mit niedrigem Rang betrachtet werden, da die restlichen meist nur Rauschen enthalten. Zusammengefasst stellt die PCA somit die Suche nach einem neuen orthogonalen Koordinatensystem dar, in dem die Koordinaten entsprechend ihres Ranges eine unterschiedliche Information tragen. Dieses Koordinatensystem ermöglicht insbesondere eine graphische Veranschaulichung der wesentlichen Struktur eines Datensatzes. Die Hauptkomponentenregression (*Principal Component Regression, PCR*) baut auf der Hauptkomponentenanalyse auf und kann als Kombination einer PCA und einer nachfolgenden Multiplen Linearen Regression (MLR) angesehen werden. Im ersten Schritt erfolgen eine Hauptkomponentenanalyse und eine Auswahl der signifikantesten Variablen. Bei der Auswahl der Hauptkomponenten kommt sehr häufig die Kreuzvalidierungsmethode zum Einsatz. Dabei wird der Ausgangsdatsatz in k Teildatsätze zerlegt und in k Durchgängen jeweils ein Teil der Daten als Testdatsatz ausgelassen. Für die erhaltenen PC wird eine Regression durchgeführt und der Kalibrationsfehler unter Verwendung des ausgelassenen Testdatsatzes berechnet. Es werden dann nur die Hauptkomponenten mit minimalem Kalibrationsfehler verwendet. Die MLR untersucht dann den funktionalen Zusammenhang zwischen mehreren unabhängigen Variablen, den so genannten Regressoren, und mehreren abhängigen Variablen, den so genannten Regressanden.

In *Kapitel 4.3.3.2* kommt die Hauptkomponentenregression zur Quantifizierung von Analytgemischen zum Einsatz.

2.8.2 Modellfreie Verfahren zur Datenanalyse – Künstliche neuronale Netze (ANN)

2.8.2.1 Aufbau und Funktion künstlicher neuronaler Netze

Unter neuronalen Netzen versteht man ganz allgemein Information verarbeitende Systeme, die aus einer großen Anzahl einfacher Verarbeitungseinheiten, den so genannten Neuronen aufgebaut sind. Zwischen diesen Neuronen werden Signale über gerichtete Verbindungen ausgetauscht. In Aufbau und Funktion sind künstliche neuronale Netze (*Artificial Neural Networks, ANN*) biologischen neuronalen Netzen, wie dem Gehirn, nachempfunden. Der prinzipielle Aufbau eines ANN ist in *Abbildung 2.22* dargestellt. Über die Neuronen der

Eingabeschicht des ANN erfolgt die Einspeisung der Daten in das Netz. Die Zahl der Neuronen in der Eingabeschicht kann variieren, wird aber zumeist durch die Problemstellung eingegrenzt (Anzahl der verwendeten Sensoren, Anzahl der verwendeten Messzeitpunkte, usw.). Der Eingabeschicht folgt eine variable Anzahl an so genannten verdeckten Schichten (Verarbeitungsschichten) mit einer variablen Anzahl an Neuronen. Die Anzahl der verdeckten Schichten und die Anzahl der Neuronen dieser Schichten sind auf der Grundlage von Erfahrungswerten als Startbasis zu definieren. Häufig jedoch werden Netz-Topologien mit nur einer verdeckten Schicht verwendet [119]. Über die Ausgabeschicht erfolgt die Ausgabe des Netz-Ergebnisses also z.B. die Konzentration eines Analyten.

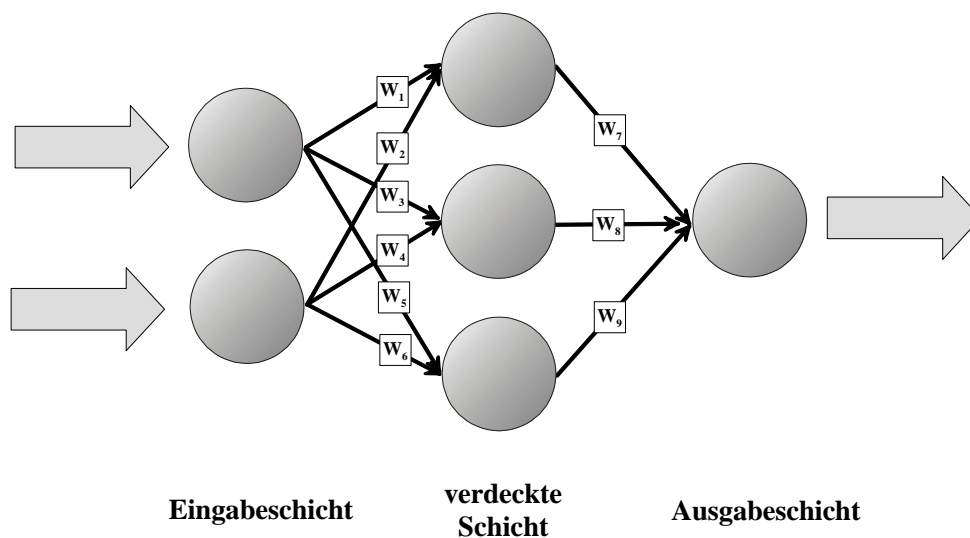


Abbildung 2.22: Aufbau und Funktion künstlicher neuronaler Netze

Die Neuronen der einzelnen Schichten sind über gerichtete Verbindungen (Links) miteinander verknüpft. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vollständig verknüpfte Feedforward-Netze verwendet, bei denen jedes Neuron einer Schicht mit allen Neuronen der jeweils direkt nachfolgenden Schicht verknüpft ist, und die Daten nur in der Richtung Eingabeebene \Rightarrow Ausgabebene weitergegeben werden. Die Weitergabe der Daten entlang der gerichteten Links erfolgt mit jeweils anpassbaren Gewichten.

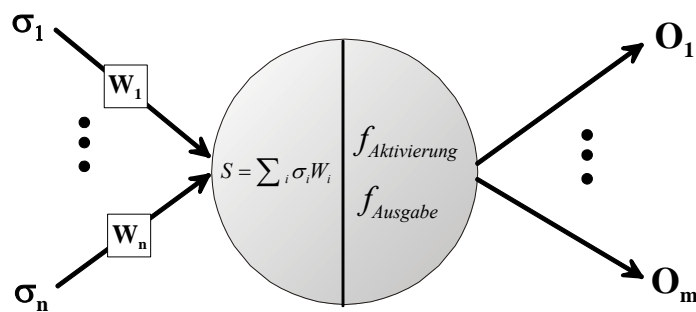


Abbildung 2.23: Funktionsweise eines einzelnen Neurons

Bei der Verarbeitung der gewichteten Daten in einem Neuron, wie in *Abbildung 2.23* dargestellt, werden alle ankommenden Daten (gewichtete Ausgabedaten der vorhergehenden Neuronen) zunächst zu einem Summensignal S addiert. Mit einer Transferfunktion wird dann die Ausgabe O_i des Neurons berechnet. Die Transferfunktion setzt sich in der Regel aus einer Aktivierungsfunktion $f_{Aktivierung}$ und einer Ausgabefunktion $f_{Ausgabe}$ zusammen, wobei als Ausgabefunktion häufig die Identität verwendet wird. Als Aktivierungsfunktionen finden häufig sigmoide Funktionen wie der Tangens Hyperbolicus (Gl. 2.47) oder die logistische Funktion (Gl. 2.48) Anwendung.

$$f_{\tan}(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (\text{Gl. 2.47})$$

$$f_{\log}(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (\text{Gl. 2.48})$$

Wenngleich künstliche neuronale Netze im Vergleich zu den biologischen Vorbildern stark vereinfacht und idealisiert sind, so ist ihnen mit diesen gemeinsam, dass sie nicht *a priori* an die Problemstellung angepasst werden müssen, oder vorab ein Modell erstellt werden muss. Vielmehr lernt das ANN während einer Trainingsphase anhand von Test- bzw. Kalibrierdaten die relevanten Informationen unterschiedlicher Einflussgrößen sowie deren Zusammenhang und Einfluss auf bestimmte Zielgrößen selbstständig zu erkennen. Deswegen werden ANN zu den modellfreien Auswertemethoden gezählt. Um den Fehler bei der Vorhersage der Zielgrößen (z.B. Analyt-Konzentration in einem Gemisch) zu minimieren, findet eine Vielzahl an Lernverfahren Anwendung [17]. Sehr häufig steht bei diesen Lernverfahren eine iterative Anpassung der Gewichte, mit denen die Daten durch die Netztopologie weitergegeben werden, im Vordergrund. Zu Beginn des Lernprozesses wird in der Regel zunächst eine zufällige Startbelegung für die Gewichte der einzelnen Verbindungen vorgegeben und diese

während der Lernphase angepasst. Deshalb wird nach der Lernphase für jedes neue Netz ein anderes Fehlerminimum erhalten. Somit kann die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens nur anhand der Vorhersagegenauigkeit möglichst vieler Netze beurteilt werden [120]. Als Basis für viele Lernverfahren dient das Backpropagation-Verfahren. Bei diesem Gradientenverfahren wird der Gradient der Fehlerfunktion bei Anpassung der Gewichte ermittelt, um ein Minimum der Fehlerfunktion zu finden. Die Anpassung der Gewichte erfolgt dabei entgegen der Richtung („*backpropagation*“), in der die Daten durch das Netz weitergegeben werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit dem Scaled-Conjugated-Gradient-Algorithmus (SCG) ein weiterentwickelter Lern-Algorithmus verwendet, der auf den Backpropagation-Verfahren aufbaut [121]. Der SCG zeichnet sich zum einen durch eine wesentlich größere Lerngeschwindigkeit aus und ermöglicht einen besseren Umgang mit lokalen Minima der Fehlerfunktion, d.h. es wird in größerem Umfang gewährleistet, dass das gefundene Minimum in der Nähe des globalen Minimums liegt.

2.8.2.2 Optimierung künstlicher neuronaler Netze

Künstliche neuronale Netze sind in der Lage, selbst komplizierte Funktionen zu approximieren. Im Gegensatz zu modellbasierten Verfahren können im Besonderen auch nicht lineare Zusammenhänge zwischen Einfluss- und Zielgrößen verarbeitet und ausgewertet werden. Je größer die Netztopologie ist, desto mehr freie Parameter stehen dem Netz dabei zur Verfügung. Andererseits besteht auch die Gefahr, dass das Netz die Kalibrierdaten lediglich auswendig lernt (*Overtraining, Overfitting*) und nicht generalisiert. Dieses Overtraining kann daran erkannt werden, dass der Vorhersagefehler für bereits gelernte Daten sehr gering ist, während für unbekannte, unabhängige Testdaten ein großer Vorhersagefehler erhalten wird. Bei der Beurteilung dieser beiden gegenläufigen Effekte ist allgemein die Ansicht vorherrschend, dass Netze mit weniger freien Parametern besser generalisieren können als größere Netze [17]. Deswegen finden unterschiedliche Algorithmen zur Optimierung der Netztopologie Anwendung.

Beim Pruning-Verfahren wird zunächst ein vollständig verbundenes Netz in einer ersten Lernphase trainiert. Nachfolgend werden nach bestimmten Kriterien einzelne Verbindungen und Neuronen entfernt und das verkleinerte Netz erneut trainiert. Dieser Zyklus wird bis zu einem definierten Abbruchkriterium wiederholt. Die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Pruning-Algorithmen wird in [122] verglichen.

Das umgekehrte Vorgehen liegt dem Greedy-Verfahren zu Grunde. Hierbei wird zunächst von einem nur aus Eingabe- und Ausgabeneuronen bestehenden Netz ausgegangen. Die Netztopologie wird dann durch den Greedy-Algorithmus vergrößert, indem verdeckte Neuronen hinzugefügt werden, und das jeweils neue Netz trainiert wird, bis eine ausreichend große Netzwerkstruktur aufgebaut ist.

Darüber hinaus werden für die Optimierung von ANN Algorithmen eingesetzt, die eine Anpassung der Netzgröße bzw. der Netztopologie auf der Basis einer Variablenselektion durchführen. Die unterschiedlichen Eingabevariablen eines Datensatzes unterscheiden sich in der Regel in ihrem Informationsgehalt stark. Neben signifikanten Informationsträgern sind auch redundante Daten vorhanden. Im Rahmen einer Variablenselektion wird der Datensatz auf signifikante Daten verkleinert, und somit der Satz der notwendigen Eingabevariablen reduziert. Eine solche Variablenselektion kann mit dem so genannten Wachsenden Neuronalen Netzwerk-Algorithmus durchgeführt werden [123]. Dieser Algorithmus startet mit einem leeren Netzwerk, d.h. mit einer Netztopologie, die keine verdeckten Neuronen und keine Verbindungen aufweist. In jedem Schritt werden Neuronen eingefügt, wobei über eine begrenzte Zahl an Eingabeverbindungen das Netz auf wenige Eingabeneuronen (Eingabevariablen) beschränkt bleibt. Nach jeder Netzvergrößerung wird das neue Netz trainiert, so dass über den Vorhersagefehler der Informationsgehalt der hinzugekommenen Eingabevariablen beurteilt werden kann. Im Verlauf des Trainings können auf diese Weise relevante bzw. signifikante Eingabevariablen ermittelt und nach ihrem Informationsgehalt geordnet werden (*Data-Ranking*). Die endgültige Netztopologie wird nun aufgebaut, indem mit der signifikantesten Variablen begonnen wird, und nachfolgend iterativ weitere Eingabevariablen entsprechend der ermittelten Reihenfolge hinzugefügt werden, bis sich der Vorhersagefehler der jeweils neuen, vergrößerten Netztopologie nicht mehr verbessert.

Die Anwendung der Optimierung künstlicher neuronaler Netze durch Variablenselektion wird in *Kapitel 4.3.3* vorgestellt.

2.8.3 Quantifizierung von Multianalytgemischen

Eine wichtige Anwendung der vorgestellten Verfahren zur multivariaten Datenanalyse besteht in der Quantifizierung von Multianalytgemischen. Für den Einsatz von Chemosensoren zur Quantifizierung von Analytgemischen sind dabei unterschiedliche Ansätze möglich. Während in der Vergangenheit der Einsatz von Sensorarrays, d.h. die Kombination von mehreren Sensoren zu einem Messsystem, im Vordergrund stand, sind aktuelle Ansätze gerade darauf

ausgerichtet, die Anzahl der zur Quantifizierung erforderlichen Sensoren zu reduzieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen lediglich die grundlegenden Züge dieser beiden Ansätze vorgestellt werden. Eine ausführliche Diskussion und die Anwendung auf die Quantifizierung von Multianalytgemischen mit unterschiedlichen Sensor-Prinzipien ist in [17] gegeben.

2.8.3.1 Statische Messungen mit einem Sensorarray zur Multianalyt-Quantifizierung

Im klassischen Ansatz zur Quantifizierung von Multianalytgemischen werden mehrere unspezifische Sensoren in einem Sensorarray kombiniert, die gegenüber den zu quantifizierenden Analyten unterschiedliche Empfindlichkeiten zeigen [124], [125], [126]. Bei der Kalibration des Sensorarrays werden dann üblicherweise Größen wie die Fläche unter dem Sensorsignal, die Steigung an das Sensorsignal oder die Höhe des Sensorsignals z.B. im Gleichgewicht oder am Ende der Analytexposition genutzt, um einen Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und der Sensorantwort herzustellen. In der Regel wird dabei jedoch nur jeweils eine einzige Eigenschaft des erhaltenen Sensorsignals für die Auswertung herangezogen, häufig die Signalthöhe. Wie in *Abbildung 2.24* dargestellt, erfordert die Quantifizierung von Multianalytgemischen mit Sensorarrays somit bei multivariaten Kalibrationsmethoden in der Regel mindestens genauso viele Sensoren wie Analyte, die es zu quantifizieren gilt, da sonst das System statistisch unterbestimmt ist [127].

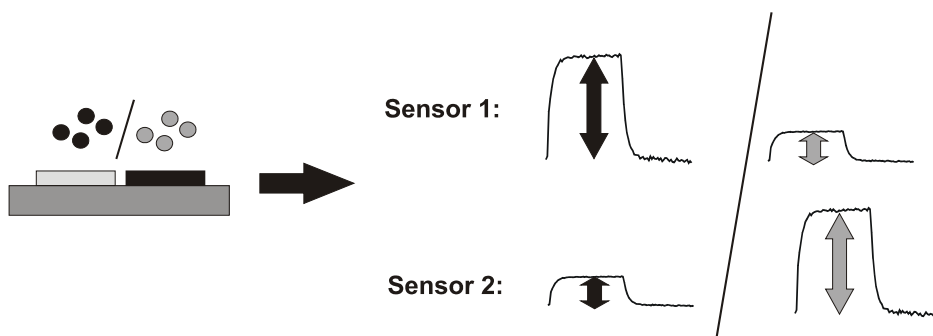


Abbildung 2.24: Statische Messungen unter Verwendung eines Sensorarrays

Ein Vorteil der Kombination unspezifischer Sensoren ist in der Möglichkeit zu sehen, dieses Sensorarray für mehrere unterschiedliche Analyte zu verwenden, ohne jeweils spezifische sensitive Schichten finden zu müssen [128]. Großer Nachteil dieser statischen Auswertung von Messungen mit Sensorarrays ist, dass in Realmessungen durch weitere Störeinflüsse wie Rauschen, unbekannter Wechselwirkungen der Analyte und weiteren nicht-idealen Bedingun-

gen in der Regel mehr Sensoren im Sensorarray als zu quantifizierende Analyte im Gemisch notwendig werden.

2.8.3.2 Zeitaufgelöste Messungen mit einem Sensorarray zur Multianalyt-Quantifizierung

Die Auswertung der zeitspezifischen Information von Sensorsignalen bei Wechselwirkung mit Analyten oder Analytgemischen hat in der jüngeren Vergangenheit im Besonderen zur Quantifizierung von Analytgemischen Eingang gefunden [129], [130], [131].

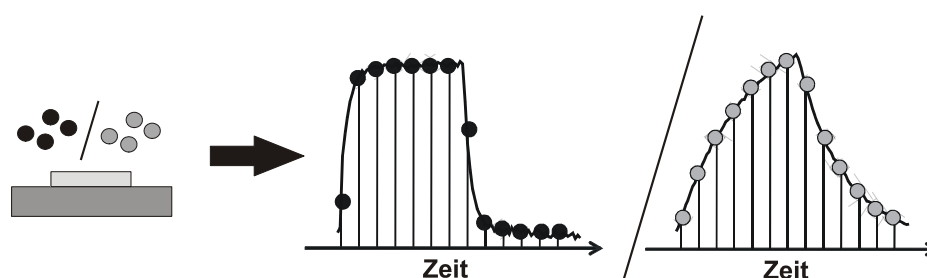


Abbildung 2.25: Zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung eines Einzelsensors

Zeigen die unterschiedlichen Analyte eines Gemisches unterschiedliche Wechselwirkungskinetiken bei Wechselwirkung mit dem Sensor, so ergibt sich für das Sensorsignal bei zeitaufgelöster Registrierung, wie in *Abbildung 2.25* dargestellt, ein unterschiedliches Signalprofil. Bei der Auswertung unterschiedlicher Messzeitpunkte kann somit eine zusätzliche zeitliche Information des Sensors bzw. des Sensorsignals erhalten werden, die die parallele Information von unterschiedlichen Sensoren eines Sensorarrays zu erbringen vermag. Dadurch wird es möglich, die erforderliche Sensoranzahl im Sensorarray zu verringern. Grundvoraussetzung ist, dass sich das zeitabhängige Wechselwirkungsverhalten der verschiedenen Analyte unterscheidet. Für eine sinnvolle Datenaus- bzw. Datenbewertung zeitaufgelöster Messungen ist der Einsatz geeigneter chemometrischer Methoden, wie künstlicher neuronaler Netze, erforderlich, um im Besonderen nicht-lineare Zusammenhänge der zeitspezifischen Information auswerten zu können.

Die Anwendung des hier beschriebenen Ansatzes findet sich in der Literatur auf die Quantifizierung von binären bzw. ternären Gemischen sowohl in der Gas- als auch in der flüssigen Phase unter Verwendung von Einzelsensor-Systemen beschrieben [131], [132], [133]. Darüber hinaus wurden in [134] zwei unterschiedliche Einzel-Sensor-Systeme für die Quantifizierung eines quartären Gemisches in der Gasphase eingesetzt. Eine vergleichbare Untersuchung zur Quantifizierung von Multianalytgemischen in der flüssigen Phase wurde bis dato

jedoch nicht in der Literatur beschrieben. Zwar fand in [135] ein Polymersensor auf die Quantifizierung eines binären Gemisches in Wasser Anwendung, dabei wurden jedoch keine zeitaufgelösten Messungen durchgeführt bzw. keine zeitspezifische Sensorinformation zur Datenauswertung herangezogen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zeitaufgelöste Messungen somit erstmalig auf die Quantifizierung eines Multianalytgemisches in der flüssigen Phase angewandt und dem klassischen Ansatz vergleichend gegenübergestellt. Zur Datenauswertung kamen dabei sowohl wachsende neuronale Netze als auch die Hauptkomponentenregression zum Einsatz. In *Kapitel 4.3.3* wird die Anwendung des hier vorgestellten Ansatzes auf die Quantifizierung eines quartären Gemisches vorgestellt und der Datenauswertung mittels Hauptkomponentenregression vergleichend gegenübergestellt. Ein umfassender Vergleich der Ergebnisse zeigt dort insbesondere das große Potential der Auswertung zeitaufgelöster Messungen.

3 Material und Methoden

3.1 Geräte und Apparatives

3.1.1 RIfS-Messaufbau

Zur RIfS-Messung in der flüssigen Phase wurde der in *Abbildung 3.1* schematisch gezeigte Aufbau verwendet.

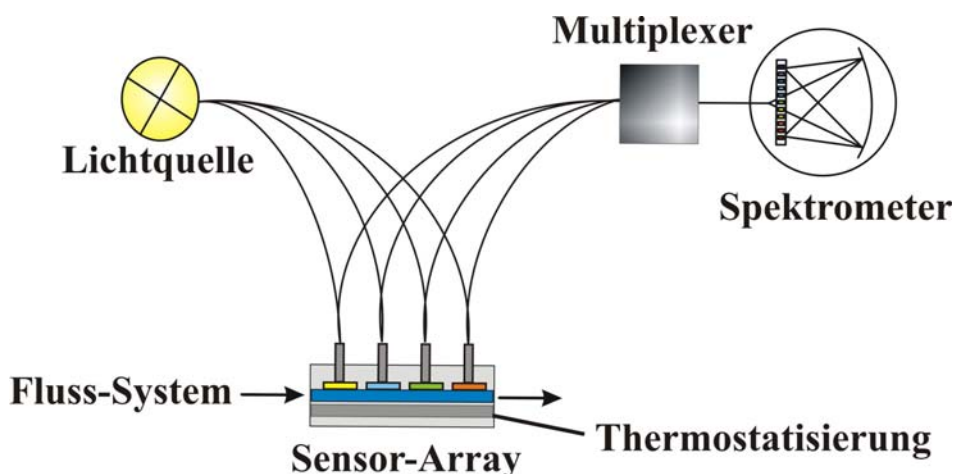


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des RIfS-Messaufbaus

Einzelne Komponenten des Aufbaus:

a) Optischer Teil:

- Weißlichtquelle 100 W / 12 V; Osram, München
- Linsen, Spiegel, Positionieroptik; Spindler&Hoyer, Göttingen
- Polymerlichtleiter (PMAA, $n = 1,490$, Koppellement 1x2 (50:50), 1 mm Faserdurchmesser mit SMA 905 Fasersteckern; Microparts, Dortmund
- Optischer (4:1)-Multiplexer DiCon VX 500-C; Laser Components, Olching
- MMS-Diodenzeilenspektrometer mit Liliput-PC-Einheit; Analytik-Jena, Jena

b) Liquidhandling:

- 10-Positionsventil VICI; Valco Europa, Schenk, Schweiz
- Peristaltic-Pumpe Reglo-Digital; Ismatec, Wertheim
- Edelstahlkapillaren, Schrauben, Fittings; Rheodyne, USA

3.1.2 TRIS-Messaufbau

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisierte Messaufbau für Messungen unter Totalreflexion ist schematisch in *Abbildung 3.2* gezeigt.

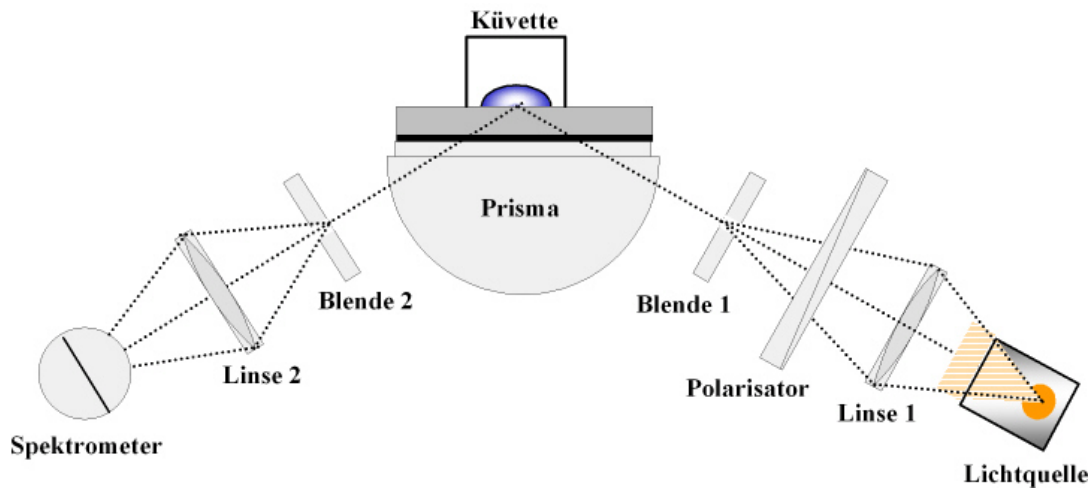


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des TRIS-Messaufbaus

Einzelkomponenten des Aufbaus:

- Spektrometer Spekol 1100 mit MMS-Diodenzeilenspektrometer, Analytik-Jena, Jena
- Weißlichtquelle MR4 5 V / 5 W mit elliptischem Reflektor, Oshino Lamps, Nürnberg
- Polymerlichtwellenleiter FSMA Kabelpigtail simplex POF 1 / 2,2 mm, Ratioplast-Optoelectronics, Löhne
- Optischer Aufbau aus Standardkomponenten, LINOS Photonics, Göttingen

3.1.3 Weitere Geräte

- Spin-Coater Convac 1001, Convac, Wiernsheim
- Oberflächenprofilmessgerät, Alphastep 500, Tencor Instruments, Mountain View, Californien
- Kontaktwinkelmessgerät CAM 200, KSV, Helsinki
- Lichtmikroskop mit CCD-Kamera, Olympus Inc., Melville, USA
- Spektralellipsometer ES4G, Sopra, Paris
- Minsearch Ellipsometer ELX-02-C enhanced, DRE, Ratzeburg

- FI-IR-Spektrometer Bruker Equinox55, Bruker, Karlsruhe
- Thermal Activity Monitor TAM 2277, Thermometric, Järfälla, Schweden
- Multimode™ SPM-Gerät, Digital Instruments, Santa Barbara, USA
- Vakuumaufdampfanalge PLS 570, Pfeiffer-Vakuum GmbH, Wetzlar, mit Aufdampf- und Kontrolleinheit der Firma Telemark, USA
- Wafersäge DAD 321, Disco Hi-Tec Europe GmbH, Kirchheim
- Plasmaverascher 100-E Plasma System, TePla TechnicsPlasma GmbH, Kirchheim

3.2 Chemikalien und Lösungen

- Chemikalien und Lösungsmittel sowie die zur Messung verwendeten Analyte wurden von den Firmen Merck (Darmstadt), Fluka (Neu Ulm) und Sigma-Aldrich (Seelze) bezogen.
- HSA und BSA: Sigma-Aldrich (Seelze)
- Silane und Siloxane: ABCR, Karlsruhe
- Polyimid PI 2566 und Haftvermittler VM-651, HD MicroSystems, Bad Homburg
- Polystyrol Avocado, M.M. ca. 100,000, ABCR GmbH, Karlsruhe
- Vollentsalztes Wasser (18,2 M Ω /cm) wurde mittels einer Filtrationsanlage MilliQ (Millipore, Eschborn) erhalten.

3.3 Substrate und Beschichtungen der Substrate

3.3.1 Siliziumsubstrate

Die verwendeten, hochreinen Silizium-Wafer wurden von der Firma Wacker, München, bezogen und zur weiteren Verwendung auf unterschiedliche Größen (20mm x 20mm, 15mm x 15mm, 10mm x 10mm) zugeschnitten.

3.3.2 Glassubstrate für RfS-Messungen

Für RfS-Messungen wurde ausschließlich reflexionsverstärkendes Glas der Firma mso Mikroschichtoptik, Jena, als Glaträger für sensitive Beschichtungen verwendet. Dabei handelt es sich um ein Mehrschichtsystem (45 nm Ta₂O₅, 20 nm SiO₂) auf 1 mm D 263. Das einseitig beschichtete Glas wurde zur Präparation in 10 mm x 10 mm große Wafer geschnitten.

3.3.3 Glassubstrate für TRIS-Messungen

Als Grundsubstrat und Teil des Messaufbaus wurde ein Halbrundprisma (BK 7, Ø 42 mm, Grundfläche 21 mm x 20 mm, Willy Krombach OHG, Wetzlar-Naunheim) verwendet. Als Träger der Polymerfilme dienten Standard-Objektträger (BK 7, Menzel-Gläser, Braunschweig, 15mm x 25mm). Diese wurden mit Chromschichten (1 nm bis 20 nm Schichtdicke) bedampft (Aufdampfrate 0,1 – 0,6 Å / s).

3.4 Präparation sensitiver Schichten

3.4.1 Allgemeines zur Präparation sensitiver Schichten

Sämtliche Arbeiten im Rahmen der Präparation sensitiver Schichten wurden unter Reinraumbedingungen durchgeführt.

3.4.1.1 Reinigung und Aktivierung der Glassubstrate

Zur Reinigung der Glassubstrate wurden drei unterschiedliche Techniken angewandt.

a) „Piranha“-Technik

Die Glassubstrate wurden in eine frisch angesetzte Mischung aus 30 Vol.-% Wasserstoffperoxidlösung (30%ig) und 70 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure („Piranha-Lösung“) eingelegt und für 30 Minuten im Ultraschallbad belassen. Nach ausgiebigem Spülen mit vollentsalztem Wasser wurden die Träger im Stickstoffstrom getrocknet und unmittelbar der weiteren Präparation zugeführt.

b) RCA-Technik

Die Glassubstrate wurden in eine frisch angesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid (35%ig), Ammoniumhydroxid (28%ig) und vollentsalztem Wasser im Verhältnis 1:1:5 eingelegt und für 30 Minuten auf einer Heizplatte bei 70°C unter Rühren belassen. Nach ausgiebigem Spülen mit vollentsalztem Wasser wurden die Träger im Stickstoffstrom getrocknet und unmittelbar der weiteren Präparation zugeführt.

c) O-PEDC-Technik

Zur Reinigung im Sauerstoffplasma wurden die Glassubstrate in die Veraschungsanlage gebracht, und nach zweimaligem Evakuieren und Spülen mit Sauerstoff das Plasma bei einem Sauerstoffdruck von 0,8 mbar und 300 W gezündet. Die Substrate wurden für 30 Minuten im Plasma belassen und dann ohne weitere Behandlung für die weitere Präparation verwendet.

3.4.1.2 *Spin-Coating*

Die Präparation der sensitiven Schichten erfolgte nach dem in der Beschichtungstechnik etablierten Spin-Coating-Verfahren. Nach Ermittlung der optimalen Spin-Coating-Parameter (Umdrehungen pro Sekunde, Spin-Dauer) für eine bestimmte Lösung eines Polymers bzw. Polymerisationsansatzes war eine reproduzierbare Präparation sensitiver Schichten mit definierter Schichtdicke möglich.

3.4.1.3 *Silanisierung von Oberflächen*

Zur Silanisierung von Glas- oder Silizium-Wafern wurden diese in frisch gereinigtem Zustand mit einer Lösung des jeweiligen Silans überschichtet und abgedeckt für eine vorgegebene Zeit auf dem Rütteltisch bei Raumtemperatur belassen. Nach zweimaligem Waschen mit dem verwendeten Lösungsmittel und Trocknung im Stickstoffstrom wurden die silanierten Substrate unmittelbar für die weitere Präparation verwendet oder der Charakterisierung zugeführt. Im Rahmen der in *Kapitel 4.1.2.3* diskutierten Untersuchungen wurden die silanierten Wafer nach der Trocknung im Stickstoffstrom für 15 h bei 60°C im Trockenschrank belassen.

3.4.2 Präparation von PDMS- und Resorcin[4]aren-PDMS-Filmen durch On-Chip-Polymerisierung

Zur kovalenten Anbindung der Polymersysteme wurden die Oberflächen der hier verwendeten Glassubstrate mit 0,1 Vol-% Lösungen von Methacryloxypropyl- bzw. Acryloxypropylsilanen in Toluol funktionalisiert.

3.4.2.1 Polydimethylsiloxan-System

225 μl DMS-V31 (Polysiloxan mit 0,18 – 0,26 Gew.-% endständigen Vinylgruppen) und 20 μl einer Lösung des Katalysators SIP 6830.0 (1,5 μl Katalysator in 1 ml Toluol) wurden in einem definierten Volumen Toluol (0,5 ml / 1 ml / 1,5 ml) bzw. im entsprechenden Volumen eines Toluol-THF-Gemisches (2:1) gelöst und im Ultraschallbad homogenisiert. Nach Zugabe von 25 μl HMS-301 (Copolymer mit 25 % SiHMe-Gruppen) und nachfolgender Homogenisierung wurde der Polymerisationsansatz unmittelbar zur Präparation der in üblicher Weise vorbehandelten Glaträger verwendet. (Spin-Coating-Parameter: 40 μl / 60 s / 4000, 6000, 9000 rpm). Nach Zugabe der Hydrido-Komponente verblieb ein Zeitfenster von ca. 30 Minuten, bis die deutlich einsetzende Polymerisierung der Präparation homogener Schichten entgegenwirkte. Die Polymerfilme wurden nachfolgend für 15 h bei 40°C unter Vakuum belassen, um eine vollständige Polymerisierung zu gewährleisten.

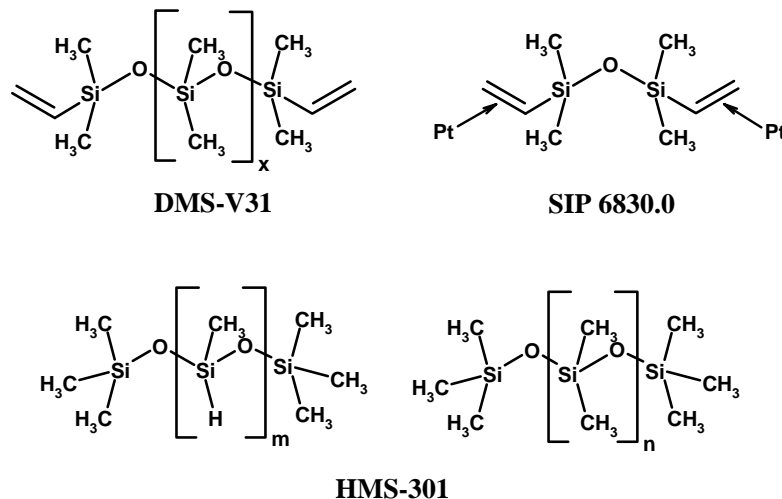


Abbildung 3.3: Einzelkomponenten der On-Chip-Polymerisierung von PDMS

3.4.2.2 Resorcin[4]aren-PDMS-System

Eine definierte Menge (10 mg, 15 mg, 30 mg) des achiralen bzw. chiralen Resorin[4]aren-Selektors wurden in einem definierten Volumen Toluol (0,5 ml / 1 ml / 1,5 ml) bzw. im entsprechenden Volumen eines Toluol-THF-Gemisches (2:1) vollständig gelöst. Nachfolgend wurden die weiteren Komponenten analog zu *Kapitel 3.4.2.1* zugegeben. Im Vergleich zum Ansatz für das reine PDMS-System war hier jedoch eine größere Katalysatormenge (30 – 50 µl Katalysator-Lösung) erforderlich, um eine vergleichbar rasche Polymerisation auf dem Chip zu gewährleisten. Auch hier verblieb für die Präparation ein Zeitfenster von ca. 30 bis 45 Minuten.

3.4.3 Präparation von Polyimidfilmen durch On-Chip-Imidisierung

Zur kovalenten Anbindung des in *Kapitel 2.6.2* vorgestellten Polyimids wurden die Oberflächen der hier verwendeten Glassubstrate unmittelbar vor der Präparation mit dem Haftvermittler Pyralin VM-651 (Aminoterminiertes Silan) in einer von *Kapitel 3.4.1.3* abweichenden Methode funktionalisiert. Dabei wurden 20 µl Haftvermittler auf die rotierenden Substrate (20 s / 3000 rpm) aufgebracht, und diese nachfolgend für 60 Sekunden bei 100°C auf der Heizplatte belassen. Die noch heißen Glasträger wurden unmittelbar der weiteren Beschichtung zugeführt.

Die Präparation der Polyimidfilme erfolgte durch On-Chip-Imidisierung einer Polyamidsäure als Precursor, der in N-Methylpyrrolidon gelöst und in üblicher Weise aufgebracht werden konnte (Spin-Coating-Parameter: 40 µl / 60 s / 5000, 7000, 9000 rpm). Unmittelbar nachfolgend wurde in einem ersten Tempersschritt (*soft-bake*, 60 Sekunden bei 100°C auf der Heizplatte) das Lösungsmittel ausgetrieben. In einem zweiten Tempersschritt (*hard-bake*) oberhalb der Glas temperatur des Polymers ($T_g=290^\circ\text{C}$) erfolgte dann die Imidisierung unter gleichzeitiger Vernetzung und kovalenter Anbindung an die Substratoberfläche. Dabei wurde unter Schutzgas über einen Zeitraum von 2,5 h auf 400°C hoch geheizt, die Endtemperatur für 1 h belassen und nachfolgend über Nacht natürlich abgekühlt.

3.4.4 Präparation hochverzweigter Polyesterschichten

Zur Erhöhung der Langzeitstabilität im Flusssystem wurden die Oberflächen der hier verwendeten Glassubstrate unmittelbar vor der Präparation mit dem Haftvermittler Pyralin VM-651 (Aminoterminiertes Silan) bzw. mit einer 1 Vol-% Lösung von Aminopropylsilanen in Toluol funktionalisiert.

Beide HBP-Systeme (vgl. *Kapitel 2.6.3*) wurden zur Schichtpräparation in THF in unterschiedlichen Konzentrationen (5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 15 Gew.-%) gelöst. Die Präparation erfolgte dann durch Spin-Coating (Spin-Coating-Parameter: 40 μ l / 60 s / 3000, 5000, 7000 rpm). Um zur Anbindung eine weitere Reaktion zwischen den funktionalisierten Substratoberflächen und den funktionellen Gruppen der HBP-Systeme zu gewährleisten, wurden die Filme nachfolgend über Nacht bei 60°C unter Vakuum belassen.

3.4.5 Präparation von Polystyrolschichten

Da die Polystyrolschichten für Untersuchungen an einem liegenden Flüssigkeitstropfen und nicht in einem Flusssystem eingesetzt werden sollten, erfolgte hier keine vorherige Funktionalisierung der Trägeroberflächen und somit keine kovalente Anbindung des Polymersystems. Das Polymer wurde in Toluol in unterschiedlichen Konzentrationen (10 Gew.-%, 15 Gew.-%, 20 Gew.-%) gelöst, wobei eine vollständige Lösung erst nach ca. 15 bis 20 Stunden beobachtet werden konnte. Nach dem Spin-Coating der Lösungen (Spin-Coating-Parameter: 60 μ l / 60 s / 3000, 4000, 5000, 7000, 9000 rpm) wurden die Filme 5 Minuten lang bei 100°C auf einer Heizplatte belassen, um das restliche Lösungsmittel auszutreiben. Nach dem Abkühlen wurden die beschichteten Substrate in der Regel direkt für TRIS- bzw. TRIS-ADSA-Messungen verwendet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Reinigung und Silanisierung von Oberflächen

Bei der Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Polymersensoren wurde ein wesentlicher Schwerpunkt auf die Optimierung der kovalenten Anbindung der entsprechenden Systeme gelegt. Im Nachfolgenden soll deswegen auf die Reinigung und die Silanisierung von Oberflächen als zentrale Schritte der Immobilisierungsstrategie eingegangen werden.

4.1.1 Reinigung und Aktivierung von Oberflächen

Für die Reinigung von Oberflächen finden sich sowohl unterschiedliche nasschemische Methoden [39], [136] als auch die Verwendung von Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma (*oxidative / reductive plasma-enhanced desorption of contaminants, PEDC*) [137] beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die bereits in *Kapitel 3.4.1.1* eingeführten unterschiedlichen Techniken zur Reinigung und Aktivierung von Glasträgern mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht und verglichen. In *Tabelle 4.1* sind die aus den Kontaktwinkeln der Testflüssigkeiten Wasser, Glycol und Dekalin nach der in *Kapitel 2.7.2* beschriebenen Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble ermittelten Oberflächenspannungen zusammengefasst.

Dauer der Reinigung	„Piranha“-Technik			RCA-Technik			O-PEDC-Technik		
	σ^p	σ^d	σ	σ^p	σ^d	σ	σ^p	σ^d	σ
	[mN/m ²]			[mN/m ²]			[mN/m ²]		
0 Min.	45,9	10,8	56,7	45,9	10,8	56,7	45,9	10,8	56,7
5 Min.	77,3	65,7	143,0	75,6	66,9	142,5	78,2	65,9	144,1
15 Min.	76,9	65,9	142,8	75,4	67,2	142,6	78,1	65,9	144,0
30 Min.	76,7	65,6	142,3	75,7	66,9	142,6	76,2	66,3	142,5
60 Min.	76,2	66,4	142,6	75,6	66,9	142,5	77,3	66,3	143,6

Tabelle 4.1: Oberflächenspannung ungereinigter bzw. gereinigter Glassubstrate in Abhängigkeit von Reinigunstechnik und Reinigunsdauer

Die Zunahme der Oberflächenspannungen bei Reinigung bzw. Aktivierung der Glasträger kann auf die Bildung von Silanolgruppen an der Glasoberfläche sowie die Entfernung organischer Verschmutzungen zurückgeführt werden. Im Vergleich der unterschiedlichen Techniken ergibt sich hierbei weder eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Reinigungstechnik noch von der Reinigungsdauer. Die offenbar sehr rasche und leichte Aktivierung der hier verwendeten Glasträger kann darauf zurückgeführt werden, dass als Deckschicht der Glasträger eine 20 nm dicke SiO_2 -Schicht aufgebracht wurde, während in ähnlichen Untersuchungen lediglich eine native SiO_2 -Schicht vorhanden war [138]. In Analogie zu [139] konnte somit ein wesentlicher Einfluss einer unterschiedlichen Vorbehandlung von Glasoberflächen auf die Aktivierung und auf eine nachfolgende Silanisierung nicht gefunden werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für das praktische Vorgehen während der Präparation ist das Alterungsverhalten frisch gereinigter Glasoberflächen. Wie anhand der Änderung des Kontaktwinkels von Wasser in Abhängigkeit der Alterungsdauer gereinigter Glasträger bei Raumtemperatur zu sehen ist (*Abbildung 4.1*), ändert sich die Oberflächenpolarität über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht, so dass in dieser Zeit die Glasoberflächen ohne Aktivitätsverlust einer weiteren Modifizierung zur Verfügung stehen. Erst nach ca. 5 Tagen wird eine Abnahme der Oberflächenpolarität beobachtet.

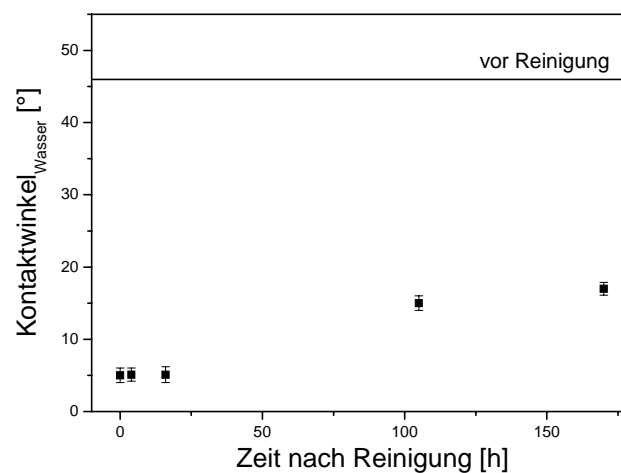


Abbildung 4.1: Kontaktwinkel_{Wasser} in Abhängigkeit des Alterungsprozesses gereinigter Glasträger

4.1.2 Silanisierung von Oberflächen

Aus den in *Kapitel 2.5* genannten Gründen erfolgten eine umfassende Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Silan-Systeme (*Abbildung 4.2*) und die Untersuchung

unterschiedlicher Einflussgrößen auf die Reaktionsdauer bzw. auf die erhaltene Schicht-homogenität mittels Kontaktwinkelmessung, VAE, Lichtmikroskopie und AFM.

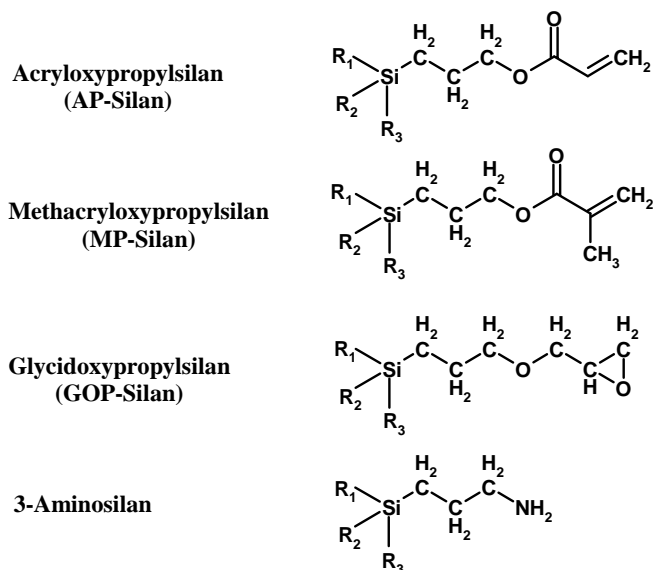


Abbildung 4.2: Struktur der verwendeten Silane mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen R

4.1.2.1 Reaktivität von Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen

Für die funktionellen Gruppen eines Silans kann folgende Unterscheidung getroffen werden:

- (A) Funktionelle Gruppen für die Anbindung an die Oberfläche (R_1 , R_2 , R_3)
- (B) Funktionelle Gruppen für die kovalente Anbindung des Polymers (B)

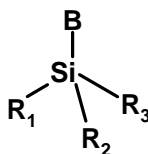


Abbildung 4.3: Funktionelle Gruppen eines Silans

Für die eigentliche Silanisierung ist zunächst ein Einfluss der funktionellen Gruppen (A) bestimmend. Zusätzlich können aber auch unterschiedliche funktionelle Gruppen (B) auf den Verlauf der Silanisierung bzw. auf die erhaltene Silanschicht Auswirkungen haben. Deswegen wurde der Einfluss beider Gruppen untersucht.

Da bereits in [140] eine geringere Stabilität von Silanfilmen unter Verwendung von mono- und difunktionellen Silanen aufgrund sterischer Effekte gefunden wurde, und darüber hinaus

in [39] gezeigt werden konnte, dass bei trifunktionellen Silanen die Oberflächenbelegung bis zu dreimal größer im Vergleich zur Verwendung von difunktionellen Systemen ist, blieben die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auf unterschiedliche trifunktionelle ($R_1 = R_2 = R_3$) Alkoxy- bzw. Chlorsilane beschränkt. Die Silanisierungen erfolgten jeweils in einer 0,1 Vol.-% Lösung der Silane in Toluol. Für diese Systeme wurden drastische Unterschiede im Reaktionsverhalten gefunden. Hierbei nimmt erwartungsgemäß die Reaktivität der Silane in Abhängigkeit der Gruppe R in der Reihe $Cl > OCH_3 > OCH_2CH_3$ ab, da die Polarität der Si-R-Bindung entsprechend dieser Reihe abnimmt, und somit in geringerem Umfang ein nucleophiler Angriff über das Sauerstoffatom der Silanolgruppe erfolgen kann. Wie der zeitliche Verlauf von Schichtdicke und Kontaktwinkel_{Wasser} der unterschiedlichen Systeme in *Abbildung 4.4* zeigt, wird somit für das reaktive Trichlorsilan bereits innerhalb der ersten Minute eine deutliche Reaktion mit der Oberfläche gefunden, die bereits nach 5 Minuten zunächst keine weitere Änderung der Schichtdicke bzw. des Kontaktwinkels mehr zeigt. Im Gegensatz dazu setzt die Reaktion für die beiden Trialkoxysysteme erst nach mehreren Minuten merklich ein. Während für die reaktivere Methoxygruppe die Reaktion bereits nach ca. 60 Minuten abgeschlossen ist, findet sich eine vergleichbare Schichtdickenzunahme bzw. Kontaktwinkeländerung für das Ethoxysystem erst nach einer Reaktionszeit von ca. 16 Stunden.

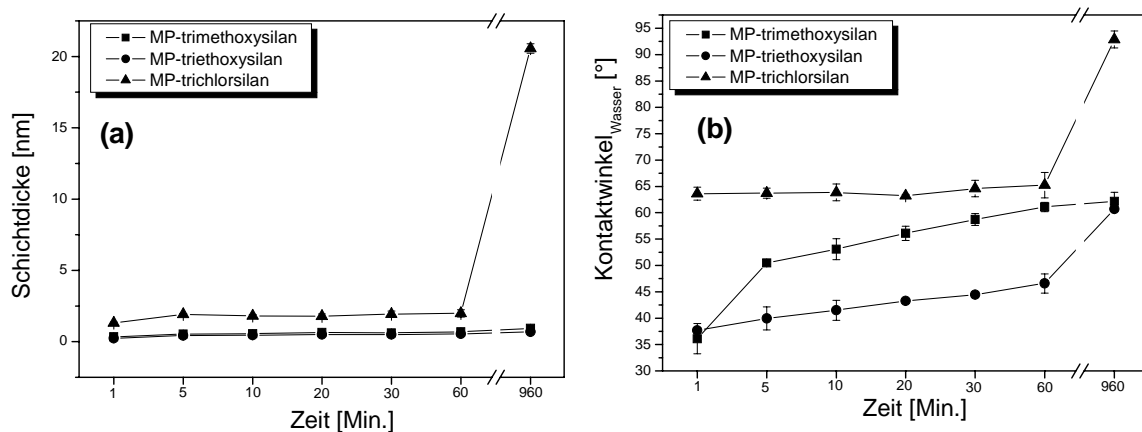


Abbildung 4.4: Schichtdicke (a) und Kontaktwinkel_{Wasser} (b) für unterschiedliche trifunktionelle Silane in Abhängigkeit der Silanisierdauer in Toluol

Um eine gleichmäßige Anbindung der Polymersysteme zu gewährleisten, kommt der Homogenität der erhaltenen Silanfilme eine besondere Bedeutung zu. Um diese im Rahmen dieser Untersuchungen abschätzen zu können, wurde die Schichtdicke an drei bzw. fünf Messspots des Wafers mittels Ellipsometrie bestimmt, und die Abweichung der Schichtdicken einzelner Messspots als Anhaltspunkt für die Homogenität der Filme verglichen (*Abbildung 4.5*).

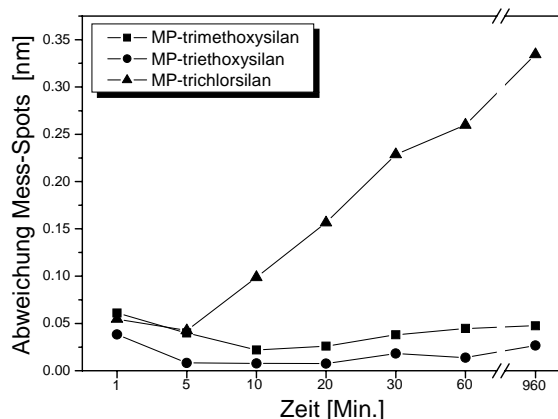


Abbildung 4.5: Schichthomogenität für unterschiedliche trifunktionelle Silane in Abhängigkeit der Silanisierdauer

Deutlich zeigt sich eine drastische Zunahme der Schicht-Inhomogenität für das Trichlorsilan bei einer Reaktionszeit über 5 Minuten, während sich eine längere Silanisierdauer auf die Homogenität der Alkoxysilanfilme kaum auswirkt. Die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit der Ethoxy-Gruppen ermöglicht aber offenbar im Vergleich zum entsprechenden Trimethoxy-Silan die Ausbildung geordneter Filme.

Insgesamt ist auffallend, dass für das Trichlorsilan zum einen unmittelbar nach Beginn der Silanisierung eine Schichtdickenzunahme über den erwarteten Schichtdicken einer Monolage erhalten wird, und zum anderen für eine Reaktionszeit von 16 Stunden eine weitere drastische Zunahme von Schichtdicke und Kontaktwinkel beobachtet werden kann. Darüber hinaus ergibt sich für längere Reaktionszeiten, wie bereits diskutiert, eine deutlich inhomogenere Oberflächenbelegung. Diese Ergebnisse können auf eine Selbst-Kondensation der Chlorsilan-Monomere, die in Konkurrenz zur Reaktion mit den freien Silanol-Gruppen der Festkörperoberfläche steht, zurückgeführt werden. Bereits in [35] wurde auf die Komplexität der Silan-Chemie aufgrund solcher Kondensationsreaktionen verwiesen. Eine zusätzliche katalytische Initiierung dieser Oligomerisierungsreaktionen kann demnach dabei sowohl durch an der Oberfläche gebundenes Wasser als auch durch Wasserspuren im Lösungsmittel erfolgen. Die Anlagerung der Kondensationsprodukte konnte für das hier untersuchte Trichlorsilan mittels Lichtmikroskopie eindeutig verfolgt werden (Abbildung 4.6).

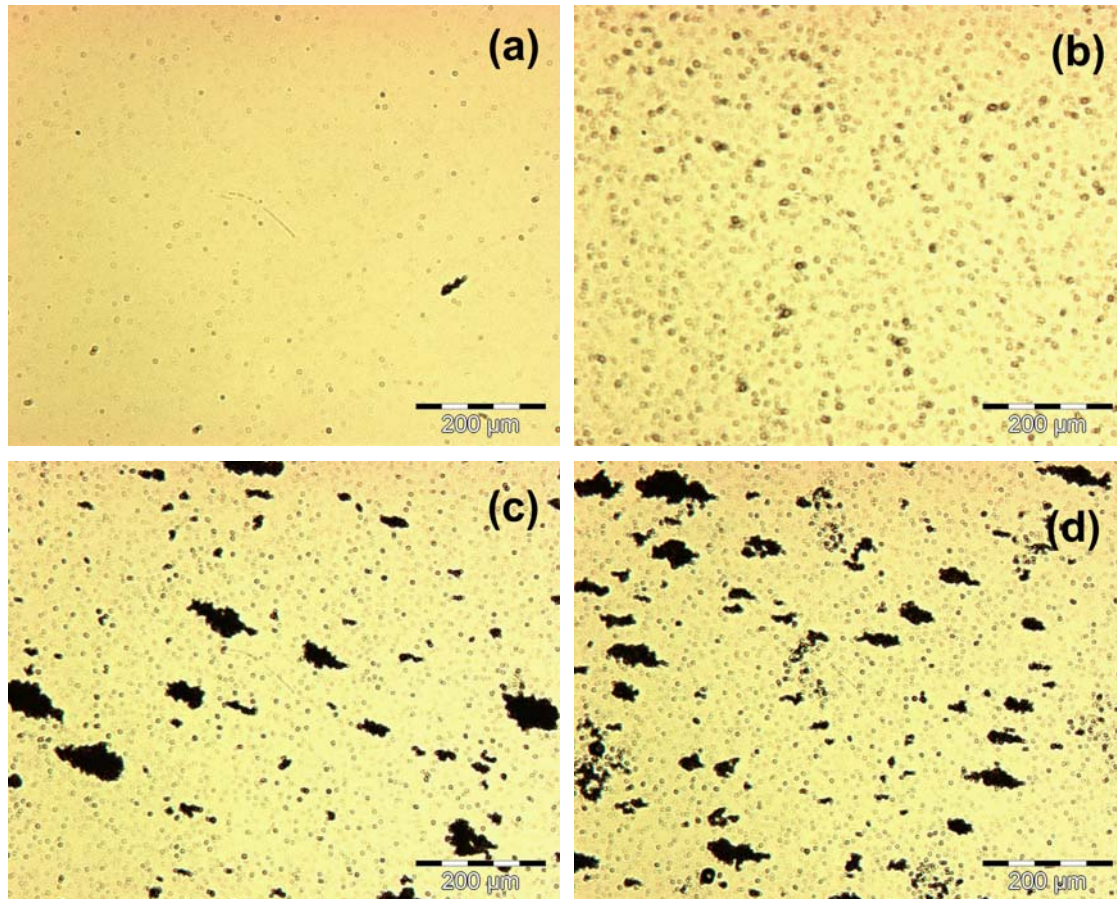


Abbildung 4.6: Lichtmikroskopaufnahme der Oberflächenanlagerung von MP-trichlorsilan-Oligomere nach 5 Min. (a), 20 Min. (b), 30 Min. (c) und 60 Min. (d)

Deutlich ist die Anlagerung immer größerer Oligomerisierungsprodukte bzw. Konglomerate sichtbar, so dass bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten von einem weiten Fortschreiten der Selbst-Kondensation ausgegangen werden muss. Da diese Kondensationsprodukte nicht oder nur bedingt kovalent an die Glasoberfläche gebunden werden, sondern zum größten Teil lediglich adsorptiv angelagert werden, ist eine nachfolgende, stabile und gleichmäßige Anbindung von Polymeren an diese Oberflächen unwahrscheinlich.

Der Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen (B) wurde anhand zweier Trimethoxysilane untersucht. Dabei zeichnet sich das AP-trimethoxysilan durch eine fehlende Methylgruppe an der polymerisierbaren Doppelbindung aus.

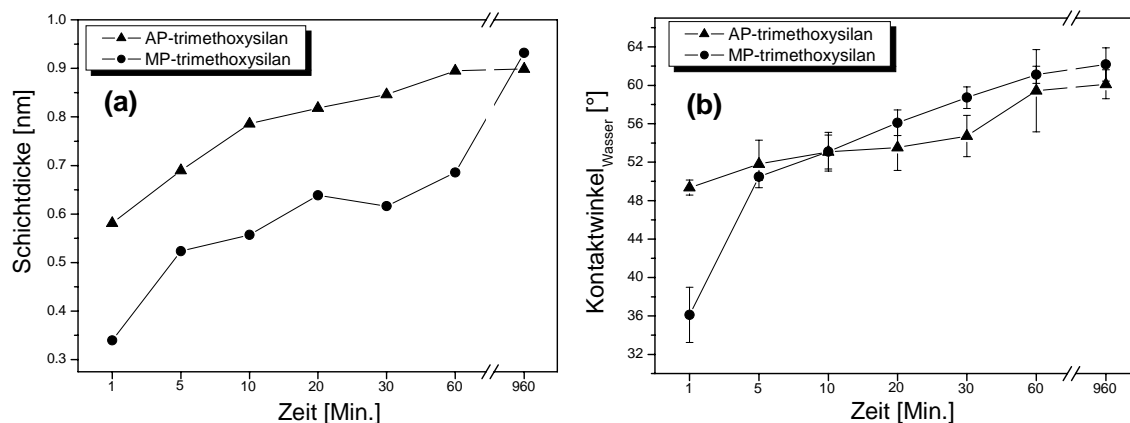


Abbildung 4.7: Schichtdicke (a) und Kontaktwinkel_{Wasser} (b) für unterschiedliche Trimethoxysilane in Abhängigkeit der Silanisierdauer

Wie der zeitliche Verlauf der Schichtdickenzunahme bzw. der Änderung des Kontaktwinkels (Abbildung 4.7) zeigt, wurde für dieses System im Vergleich zum MP-trimethoxysilan eine geringfügig größere Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Bemerkenswert ist, dass sich trotz einer größeren Reaktivität des AP-trimethoxysilans in diesem Fall homogenere Silanfilme ergeben (Abbildung 4.8). Offenbar ist aufgrund der fehlenden Methylgruppen eine sterisch günstigere Orientierung der Monomere während der Anlagerung möglich.

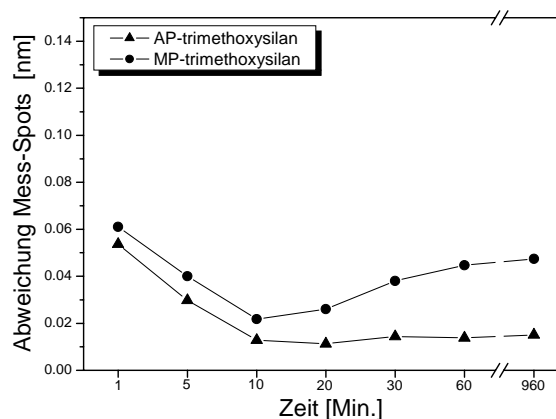


Abbildung 4.8: Schichthomogenität für unterschiedliche Trimethoxysilane in Abhängigkeit der Silanisierdauer

4.1.2.2 Einfluss des Lösungsmittels

Die in Kapitel 4.1.2.1 diskutierten Silanisierungen erfolgten ausschließlich in Toluol. Neben unterschiedlichen funktionellen Gruppen wird die Reaktivität der Silane aber auch durch das Lösungsmittel bestimmt, in dem die Silanisierung der Oberflächen erfolgt [139]. Dabei werden sowohl rein organische Phasen [141] als auch organisch/wässrige Phasen eingesetzt

[142]. Exemplarisch für die hier betrachteten Systeme wurde dieser Einfluss anhand der Silanisierung unter Verwendung einer 0,1% Lösung des MP-trimethoxysilans in unterschiedlichen Phasen untersucht (*Abbildung 4.9*).

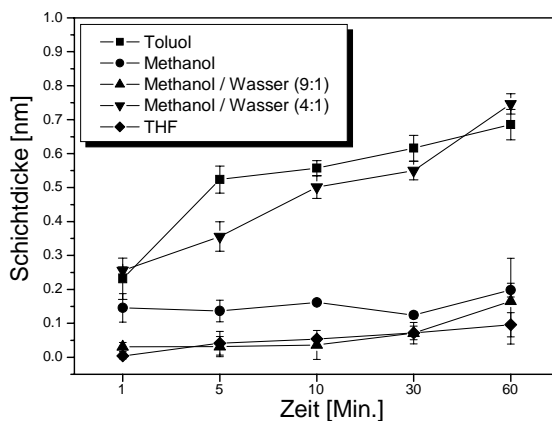


Abbildung 4.9: Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität am Beispiel des MP-trimethoxysilan

Beim Übergang von einer reinen Toluol-Phase zu einer reinen Methanol- bzw. THF-Phase erfolgt nahezu keine Reaktion des Silans mit der Oberfläche mehr. Wird zur Methanol-Phase eine geringe Wassermenge zugegeben, nimmt die Reaktivität des Silans sogar noch weiter ab. Dieser Reaktivitätsverlust in den beiden deutlich polareren Lösungsmitteln ist darauf zurückzuführen, dass eine Wechselwirkung des Silans mit Lösungsmittelmolekülen in Konkurrenz zur Reaktion mit den freien Silanol-Gruppen der Oberfläche tritt und diese sogar nahezu vollständig verhindert. Erst bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils in der Methanol-Wasser-Phase konnte eine Reaktion mit den Silanol-Gruppen unter Anbindung an die Oberfläche beobachtet werden. Hierbei wurde nun im Vergleich zur Reaktion in reiner Toluol-Phase wieder eine ähnliche Reaktivität gefunden. Diese Ergebnisse bestätigen in bemerkenswerter Weise die besondere Bedeutung, die vorhandenen Wassermolekülen bei der Silanisierung zukommt [35], [143]. Ein möglicher Mechanismus für diese katalytische Wirkung von Wasser kann aus einem vorgelagerten Gleichgewicht bestehen, in dem zunächst das entsprechende Alkoxysilan in das reaktivere Silanol überführt wird, das nachfolgend, wie in *Abbildung 4.10* dargestellt, mit den freien Silanol-Gruppen der Oberfläche in Wechselwirkung tritt.

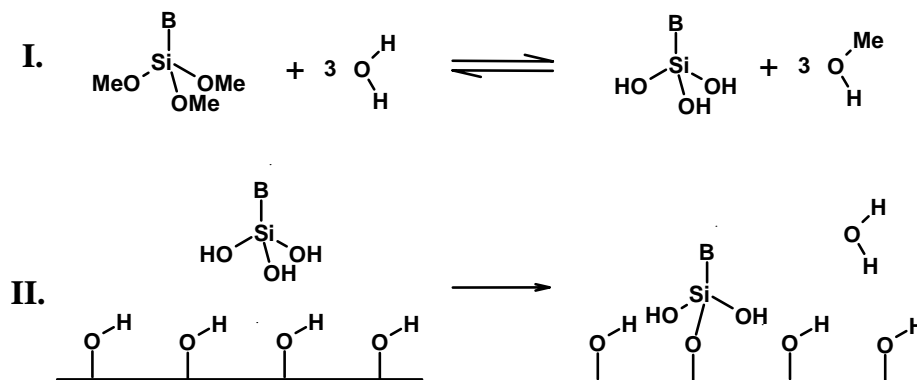


Abbildung 4.10: Möglicher Mechanismus für die katalytische Wirkung von Wasser bei der Silanisierung mit Alkoxysilanen

Aus diesem Mechanismus ergibt sich ferner, dass die Konzentration an reaktivem Silanol in Oberflächennähe über das vorgelagerte Gleichgewicht bestimmt wird. Im Idealfall ist diese Konzentration gerade so groß, dass eine optimale Wechselwirkung mit der Oberfläche unter optimaler Orientierung der einzelnen Monomere zueinander erfolgen kann. Dies könnte auch erklären, dass nach ca. 15 Minuten Reaktionszeit, nachdem sich die beschriebenen Verhältnisse eingestellt haben, im Vergleich zur Reaktion in einer reinen Toluol-Phase hier geringfügig homogenere Schichten erhalten werden. Wenngleich im Rahmen dieser Arbeit wesentliche Hinweise auf einen derartigen Ablauf erhalten wurden, so ist kritisch anzumerken, dass eine weitere Bestätigung durch entsprechende Charakterisierungen der Reaktionen an der Oberfläche zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben muss.

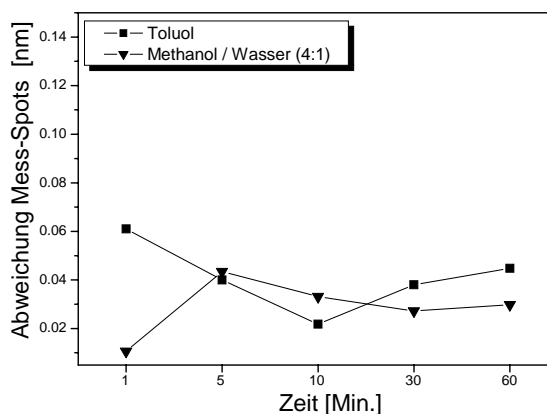


Abbildung 4.11: Einfluss des Lösungsmittels auf die Schicht-Homogenität am Beispiel des MP-trimethoxysilan

4.1.2.3 Tempern silanisierter Oberflächen

Neben der Vorbehandlung bzw. Reinigung der Oberflächen vor der Silanisierung und unterschiedlichen Einflussgrößen während der Silanisierung kann auch eine entsprechende Behandlung der silanisierter Oberflächen Auswirkungen auf das erhaltene Ergebnis haben. In der Literatur finden sich insbesondere unterschiedliche thermische Prozesse zur Nachbehandlung und zum „Ausheilen“ silanisierter Oberflächen beschrieben [139]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb der Einfluss eines Temperschlittes auf die silanisierter Oberflächen untersucht, bei dem die Wafer nach der Silanisierung 15 Stunden lang bei 60°C belassen wurden.

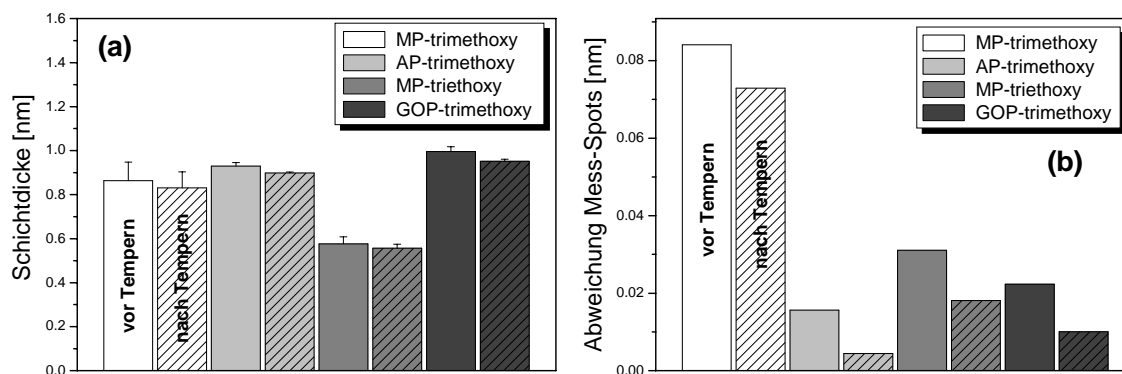


Abbildung 4.12: Einfluss des Tempers silanisierter Oberflächen

Für alle untersuchten Silane ergab sich dabei zum einen eine geringfügige Schichtdickenabnahme (Abbildung 4.12). Darüber hinaus ist bemerkenswert, dass ebenfalls für alle silanisierter Oberflächen eine zum Teil deutliche Abnahme der Schichtdicken-Abweichung zwischen einzelnen Messspots während dem Temperschlitt zu finden ist, d.h. die Oberflächenbelegung ist nach dem Tempern homogener. Beide Beobachtungen deuten auf einen kompakteren Silanfilm hin. Dies kann in möglichen Folgereaktionen der an der Oberfläche gebundenen Silane begründet sein. Wie in Abbildung 4.13 dargestellt, sind bei trifunktionellen Silanen mehrere Anbindungsmöglichkeiten denkbar, bei der unter anderem auch eine Vernetzung der Silane an der Oberfläche erfolgen kann. Wenngleich auch vor dem Tempern die Silane bereits über diese unterschiedlichen Möglichkeiten gebunden sein können, so ist doch eine zusätzliche Weiterreaktion unter Vernetzung der lediglich über eine Silyl-Ether-Bindung primär gebundenen Silane bei Temperaturerhöhung zu erwarten.

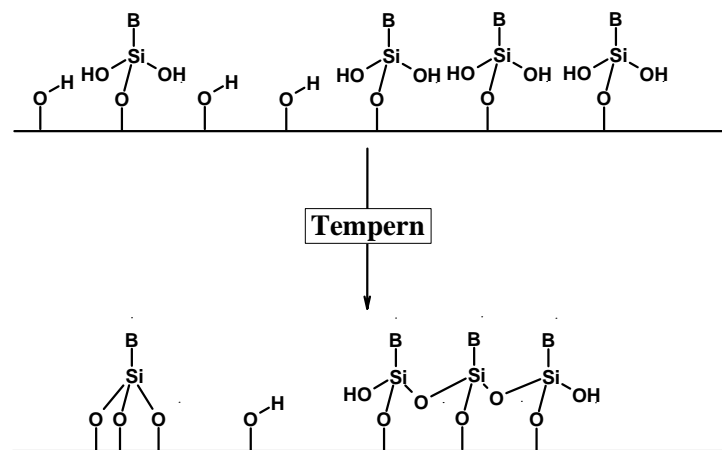


Abbildung 4.13: Mögliche Reaktionen beim Tempern silanisierter Oberflächen

Zusätzlich erfolgte hier eine Charakterisierung der silanisierten Oberflächen vor und nach dem Tempern mittels AFM. Für die beiden Trimethoxysilane erscheinen die Filme (Abbildung 4.14 bzw. Abbildung 4.15) nach dem Tempern homogener und zeigen eine geringere Oberflächenrauigkeit.

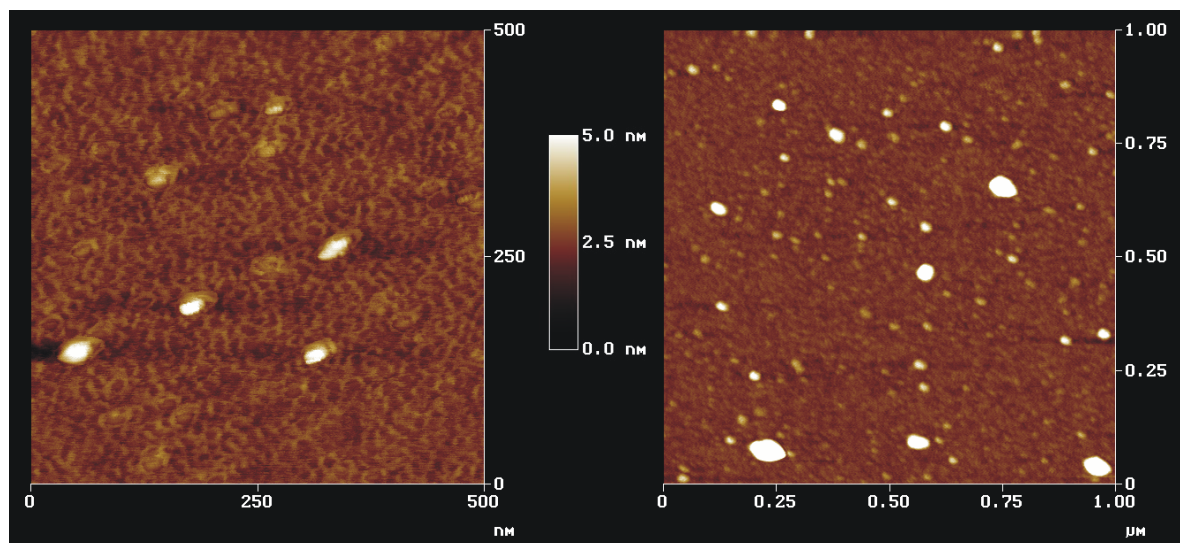


Abbildung 4.14: AP-trimethoxysilanfilm vor (links) und nach (rechts) Tempern der Schicht

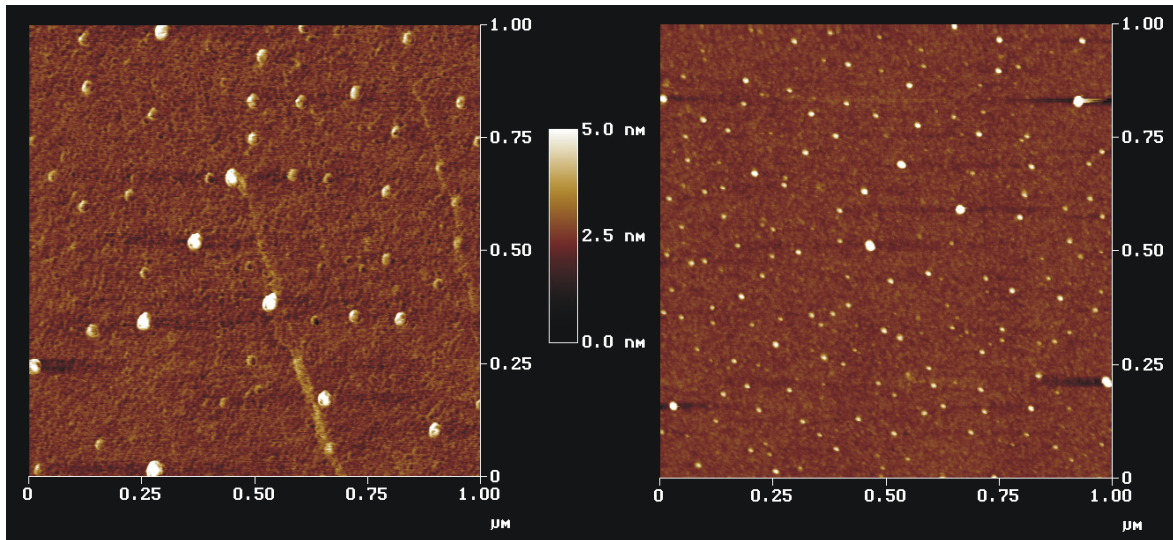


Abbildung 4.15: MP-trimethoxysilanfilm vor (links) und nach (rechts) Tempern der Schicht

Im Gegensatz dazu wurde für einen Film des kommerziellen Haftvermittlers Pyralin, bei dem es sich um ein Aminoterminiertes Silan handelt, ein Aufreißen der Silanoberfläche beim Tempern unter Ausbildung von Löchern im Film beobachtet (*Abbildung 4.16*).

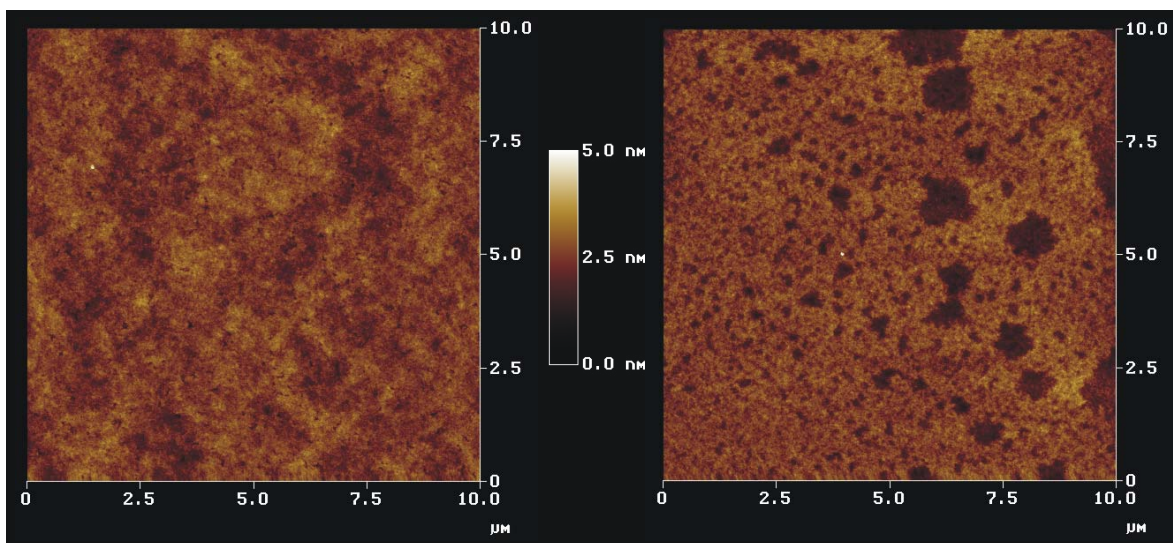


Abbildung 4.16: Pyralin-Schicht vor (links) und nach (rechts) Tempern der Schicht

Das beobachtete Aufreißen der silanisierten Oberflächen kann hier insbesondere auf die bereits angeführte, stärkere Vernetzung primär gebundener Silangruppen und damit auf ein Zusammenziehen des Silanfilms insgesamt zurückgeführt werden.

4.1.3 Zusammenfassung

Während die Reinigung der Glasoberflächen im vorliegenden Fall kaum beeinflusst werden konnte und sich für alle untersuchten Techniken eine rasche und vergleichbar starke Aktivierung ergeben hat, eröffnen sich für die Silanisierung als zentraler Schritt der Immobilisierung von Polymerfilmen unterschiedliche Möglichkeiten zur Beeinflussung bzw. zur Optimierung. Bei der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher funktioneller Gruppen haben sich die verwendeten Trichlorsilane aufgrund ihrer großen Reaktivität und aufgrund der dadurch ablaufenden Nebenreaktionen, wie der Selbst-Kondensation unter Anlagerung von Oligomerisierungsprodukten auf der Oberfläche, zumindest unter den hier betrachteten äußeren Bedingungen (Luftfeuchtigkeit, Verwendung ungetrocknete Lösungsmittel usw.) als ungeeignet erwiesen. Bei Verwendung von Triethoxysilanen wird zwar eine homogenere Oberflächenbelegung erhalten, es ist jedoch im Vergleich zu den entsprechenden reaktiveren Trimethoxysystemen eine deutlich längere Reaktionszeit erforderlich.

Bei der Charakterisierung der Silanisierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln konnte im Besonderen ein großer Einfluss von Wassermolekülen auf die Reaktivität der Silane gefunden werden. Bei der Reaktion in polaren Lösungsmitteln kann dabei ein vorgelagertes Gleichgewicht angenommen werden, bei dem die Alkoxysilane in die reaktiveren Silanole überführt werden.

Ein Tempern der silanisierten Oberflächen bewirkt eine Weiterreaktion der Silane an der Oberfläche, bei der im Falle von trifunktionellen Silanen sowohl eine weitere Anbindung an die Oberfläche als auch eine weitere Vernetzung der monomeren Einheiten erfolgen kann. Bei der Ausbildung der daraus resultierenden kompakteren und teilweise homogenen Filme kann es aber auch zur Ausbildung von Defekten in der Oberflächenbelegung kommen. Eine genaue Präparationskontrolle und ggf. eine Anpassung der Temper-Bedingungen ist deswegen erforderlich.

4.2 Resorcin[4]aren-Polysiloxan-Systeme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte zunächst der Aufbau eines Resorcin[4]aren-Polysiloxan-Systems und die Präparation von sensitiven Beschichtungen nach dem in *Kapitel 2.6.1* vorgestellten Ansatz. Bemerkenswert ist, dass hierbei ein Ansatz verfolgt wurde, bei dem der Aufbau des PDMS-Grundgerüsts unter gleichzeitiger Einbindung des Selektors in einer On-Chip-Polymerisierung auf dem Glaträger durchgeführt werden sollte. Bei der Charakterisierung der dabei erhaltenen Polymerfilme standen, neben dem Nachweis des Einbaus des Selektors in das PDMS-Grundgerüst, die Reproduzierbarkeit der On-Chip-Polymerisierung sowie eine Optimierung der Präparation im Vordergrund. Ein zweiter Schwerpunkt lag auf der Charakterisierung und der Anwendung des Wechselwirkungsverhaltens des Systems mit achiralen bzw. chiralen Analyten.

4.2.1 Präparation und Charakterisierung der Polymerfilme

Der Aufbau des unmodifizierten PDMS-Systems durch On-Chip-Polymerisierung und im Besonderen der Reaktionsfortschritt der Hydrosilylierungsreaktion wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Bandenzuordnung erfolgte hierbei nach [144].

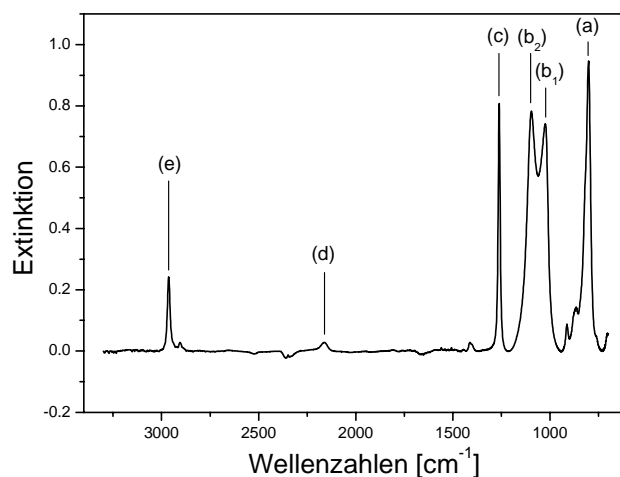


Abbildung 4.17: IR-Spektrum eines unmodifizierten PDMS-Films auf Silizium

So zeigt das IR-Spektrum des unmodifizierten PDMS-Films in *Abbildung 4.17* sowohl mit der Si – O-Beugeschwingung (800 cm^{-1} (a)) und der Si – O-Streckschwingung ($1020\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ (b₁) bzw. (b₂)) typische Banden des Siloxan-Grundgerüsts als auch mit der C – H-Beugeschwingung (1260 cm^{-1} (c)) und der C – H-Streckschwingung (2960 cm^{-1} (e)) charakteristische Banden der Methylgruppen am Siloxan-Grundgerüst. Das nahezu vollständige

Fehlen der Si – H-Bande im Spektrum (2160 cm^{-1} (d)) verdeutlicht den Reaktionsfortschritt bzw. zeigt die fast vollständige Umsetzung der Hydridkomponente bei der On-Chip-Polymerisierung an, da diese Bande im IR-Spektrum des reinen Eduktes deutlich und sehr intensiv sichtbar ist [55]. Somit konnte unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen eine vollständige Polymerisierung nachgewiesen werden.

Wie das IR-Spektrum des reinen achiralen Selektors zeigt (*Abbildung 4.18*), ergeben sich für alle vorhandenen Strukturelemente des Selektors charakteristische Banden. So führen die Alkylketten des aliphatischen Spacers zu den charakteristischen Banden der C – H-Beugeschwingung ($1400\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ (a)) bzw. der C – H-Streckschwingung ($2856\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ (d_1), (d_2)) aliphatischer Gruppen. Darüber hinaus können sowohl die nach [145] charakteristischen vier Banden der C = C-Streckschwingung aromatischer Ringe ($1500\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ (b_1), (b_2), (b_3), (b_4)) als auch die Bande der C – H-Streckschwingung aromatischer Ringe (3020 cm^{-1} (d)) dem aromatischen Resorcin[4]aren-Grundkörper zugeordnet werden. Zur Identifizierung der Estergruppen am oberen Kelchrand kann die intensive C = O-Streckschwingung (1760 cm^{-1} (c)) herangezogen werden.

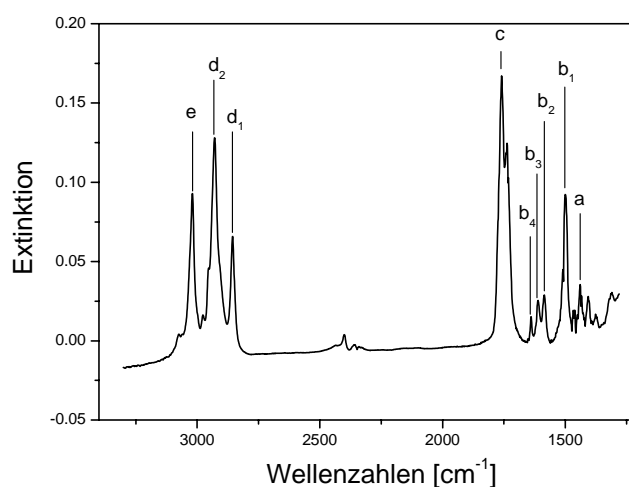


Abbildung 4.18: IR-Spektrum des achiralen Selektor-Systems

Somit sind beim Einbau des Resorcin[4]aren-Selektors in das PDMS-Grundgerüst aufgrund der charakteristischen Strukturelemente im IR-Spektrum der erhaltenen Polymerfilme zusätzliche Absorptionsbanden zu erwarten. Diese konnten im IR-Spektrum eines PDMS-Films mit chiralem Selektor im Wellenzahlenbereich um 1700 cm^{-1} beobachtet (*Abbildung 4.19*) und den C = O-Streckschwingungen der beiden unterschiedlich gebundenen Carbonylgruppen der chiralen Gruppen am oberen Kelchrand zugeordnet werden.

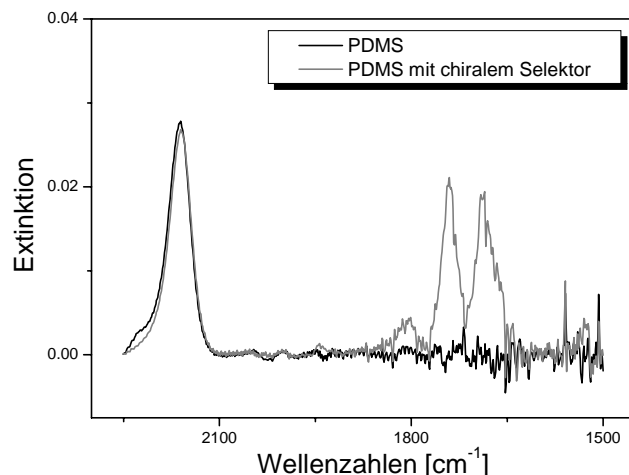


Abbildung 4.19: Vergleich der IR-Spektren eines PDMS-Films und eines PDMS-Films mit chiraalem Selektor

Es sei darauf hingewiesen, dass der Einbau des Selektors im Rahmen der durchgeführten Charakterisierungen ausschließlich über die intensiven Carbonylgruppen-Banden der jeweiligen funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand nachgewiesen werden konnte, während die Banden der weiteren Strukturelemente des Selektors entweder durch Banden des PDMS-Grundgerüsts überdeckt wurden oder eine zu geringe Intensität zeigten.

Ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die On-Chip-Polymerisierung bzw. auf die Qualität der erhaltenen Resorcin[4]aren-PDMS-Filme konnte mittels Lichtmikroskopie untersucht werden. So zeigt ein Vergleich der entsprechenden Lichtmikroskopieaufnahmen in *Abbildung 4.20* und *Abbildung 4.21*, dass eine On-Chip-Polymerisierung aus einem Toluol-THF-Gemisch im Vergleich zu einer Polymerisierung aus reinem Toluol für beide Selektorsysteme zu deutlich homogenen Polymerfilmen führt. Für die On-Chip-Polymerisierung in einem Toluol-THF-Gemisch wurde bei ansonsten gleichen Bedingungen eine wesentlich langsamere Polymerisierung gefunden, die offenbar den Einbau des Selektors in das PDMS-Grundgerüst begünstigt, während bei der deutlich rascheren Polymerisierung in reinem Toluol nicht umgesetzter bzw. nicht eingebauter Selektor nach Verdampfen des Lösungsmittels wieder auskristallisiert und lediglich in das Polymer bzw. in die Polymeroberfläche eingelagert wird.

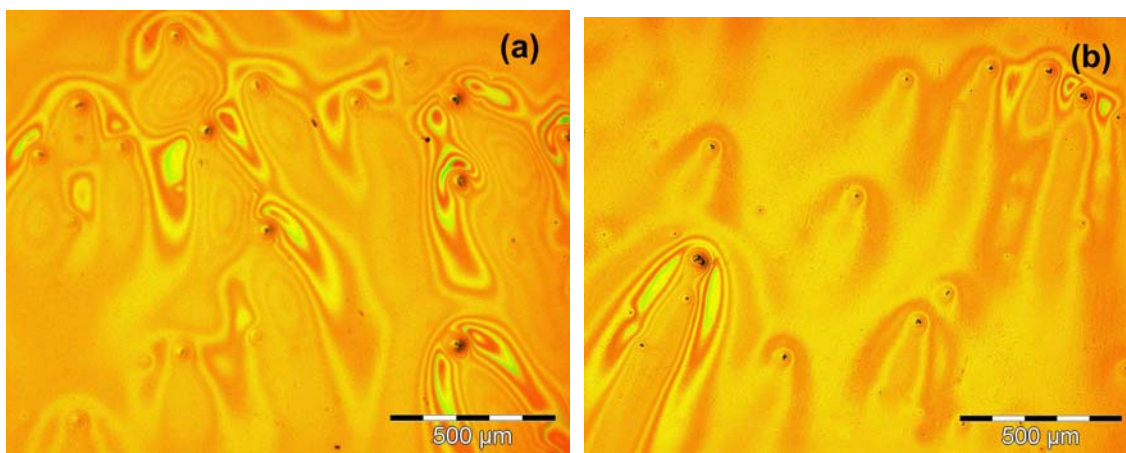


Abbildung 4.20: Lichtmikroskopaufnahme: On-Chip-Polymerisierung aus Toluol mit achiralem Selektor (a) und chiralem Selektor (b)

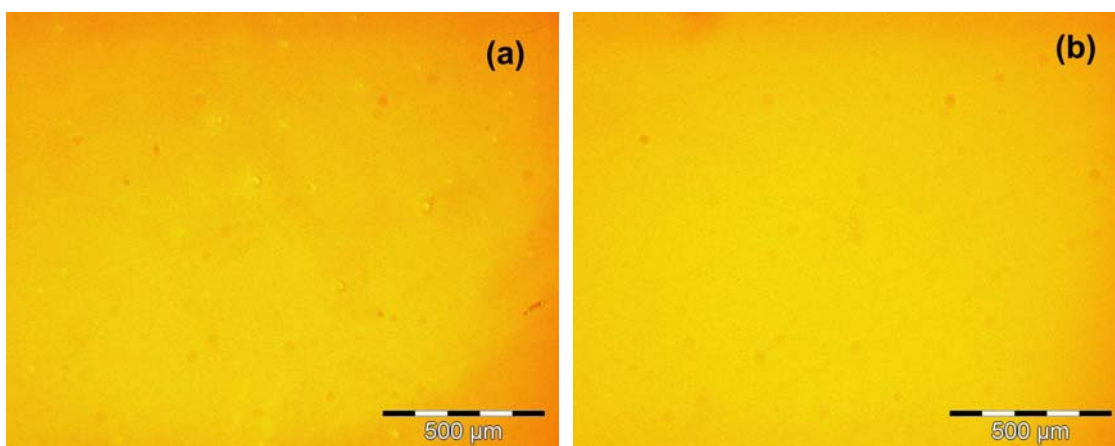


Abbildung 4.21: Lichtmikroskopaufnahme: On-Chip-Polymerisierung aus Toluol-THF mit achiralem Selektor (a) und chiralem Selektor (b)

Vor dem Hintergrund, dass je nach Polymerisationsgeschwindigkeit der Einbau des Selektors offenbar in unterschiedlichem Ausmaß erfolgt, kommt der Charakterisierung der Oberflächenpolarität der Resorcin[4]aren-PDMS-Filme eine zentrale Bedeutung zu. In *Tabelle 4.2* sind die Oberflächenspannungen von Filmen mit und ohne Selektor, die nach der in *Abschnitt 2.8.2* beschriebenen Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble aus den Kontaktwinkeln der Testflüssigkeiten Wasser, Formamid, Benzylalkohol und Decalin bestimmt wurden (*Abbildung 4.22*), einander gegenübergestellt.

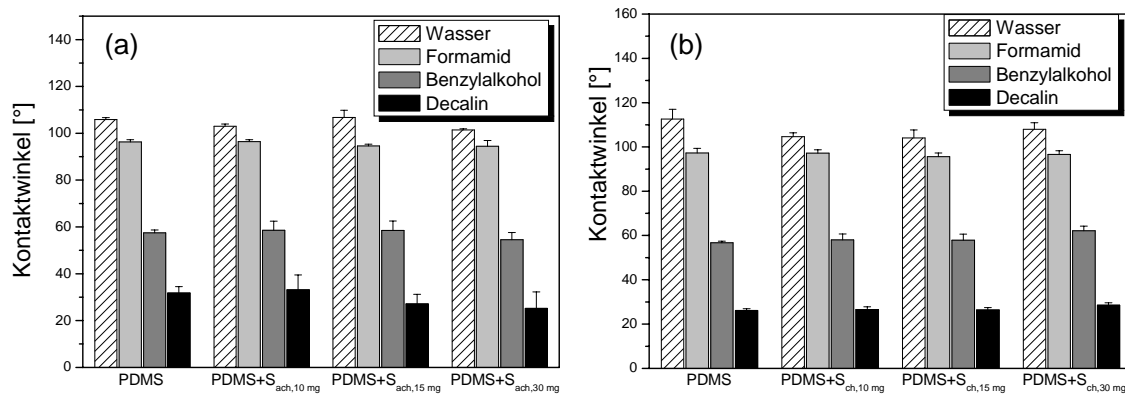


Abbildung 4.22: Kontaktwinkel der PDMS-Schichten mit achiralem (a) und chiralem (b) Selektor

Auffallend ist, dass sich für alle Filme vergleichbar große polare bzw. disperse Anteile der Oberflächenspannung ergeben. Dies deutet darauf hin, dass der jeweilige Selektor unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen überwiegend in das Polymervolumen eingebaut wird, so dass die unterschiedlichen funktionellen Gruppen der beiden Selektorsysteme auf die Oberflächenpolaritäten der Filme keinen bzw. lediglich einen marginalen Einfluss haben. Wie die sehr geringe Gesamtoberflächenspannung verdeutlicht, werden die Oberflächeneigenschaften im Wesentlichen durch das apolare PDMS-Grundgerüst bestimmt. Dies ist in Hinblick auf die Wechselwirkung der Filme mit unterschiedlichen, polaren Analytmolekülen von besonderer Bedeutung.

Schicht	σ^d [mN/m ²]	σ^p [mN/m ²]	σ [mN/m ²]
PDMS	1,98	2,63	4,61
PDMS + 10 mg achiral	2,05	2,62	4,67
PDMS + 15 mg achiral	1,94	2,64	4,58
PDMS + 30 mg achiral	2,05	2,65	4,70
PDMS + 10 mg chiral	1,99	2,64	4,63
PDMS + 15 mg chiral	2,00	2,64	4,64
PDMS + 30 mg chiral	1,93	2,63	4,56

Tabelle 4.2: Oberflächenspannungen der PDMS-Schichten ohne Selektor bzw. mit achiralem und chiralem Selektor

Ein Vergleich der Oberflächencharakterisierung eines PDMS-Films und eines Resorcin[4]aren-PDMS-Films mittels AFM verdeutlicht den Einfluss des Selektorsystems auf den Ablauf der Polymerisierung und den Aufbau des PDMS-Systems. So führt die Polymerisierung des reinen PDMS-Systems, wie aus *Abbildung 4.23* ersichtlich, zu sehr glatten Ober-

flächen, während aus der Polymerisierung unter Einbindung des Selektors Oberflächen mit einer deutlich größeren Oberflächenrauigkeit resultieren (*Abbildung 4.24*).

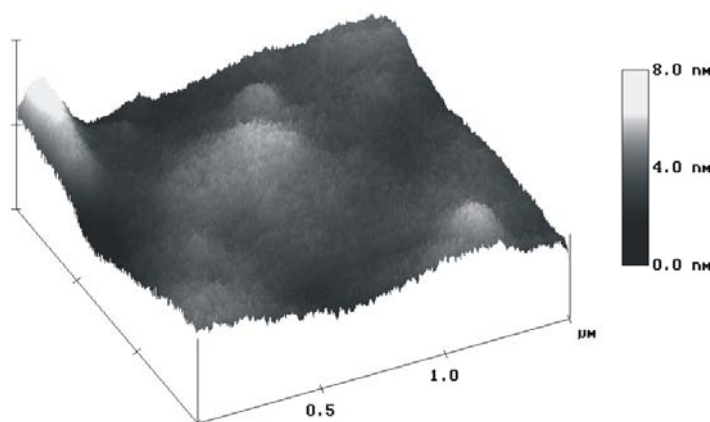


Abbildung 4.23: AFM-Aufnahme einer PDMS-Schicht ohne Selektor

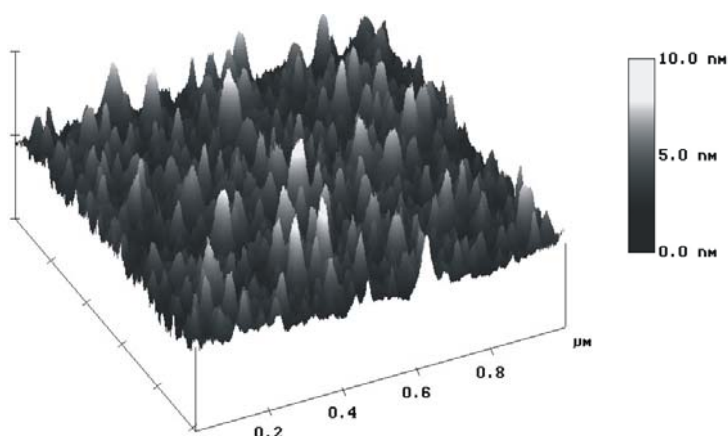
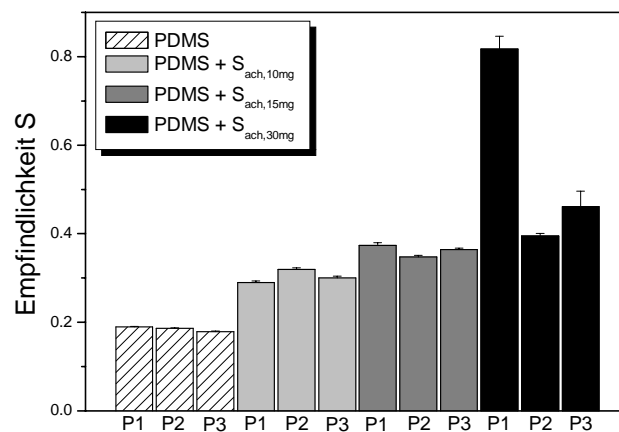


Abbildung 4.24: AFM-Aufnahme einer PDMS-Schicht mit Selektor

Da bereits gezeigt werden konnte, dass ein Einbau des Selektors in das Polymervolumen vorherrschend zu sein scheint, ist die größere Oberflächenrauigkeit der Resorcin[4]aren-PDMS-Filme auf eine uneinheitlichere, makromolekulare Struktur des PDMS-Grundgerüsts insgesamt zurückzuführen. Bei Anwesenheit und Einbau des Selektors ergibt sich eine uneinheitlichere Vernetzung der Polymerketten, die jedoch nicht, wie in rigiden Polymerstrukturen mit hoher Glasübergangstemperatur, zu Hohlräumen im Polymernetzwerk führen kann, sondern sich bei diesen amorphen Polymeren lediglich durch eine größere Oberflächenrauigkeit äußert. Wenngleich im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Verhältnis der einzelnen Komponenten im Polymerisationsansatz nicht näher untersucht wurde, ist vor diesem Hintergrund anzunehmen, dass durch eine entsprechende Variation der quervernetzenden Kompo-

nente im Polymerisationsansatz auch auf die erhaltene Filmqualität Einfluss genommen werden kann.

Während die Präparation von sensitiven Polymerfilmen durch Spin-Coating einer Lösung des entsprechenden Polymers in der Regel mit einer äußerst hohen Reproduzierbarkeit erfolgen kann, ergibt sich für eine On-Chip-Polymerisierung eine Vielzahl an Parametern, die auf die Reproduzierbarkeit der Filmpräparation negativ Einfluss nehmen können. So wurde bereits darauf hingewiesen, dass im Rahmen der Untersuchungen in [55] ein reproduzierbarer Einbau von funktionellen Gruppen unterschiedlicher Polarität in ein PDMS-System durch On-Chip-Polymerisierung nicht möglich war. Um die Reproduzierbarkeit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingeführten On-Chip-Polymerisierung beurteilen zu können, sind in *Abbildung 4.25* die Empfindlichkeiten sensitiver Filme ohne und mit Selektor, die aus drei unterschiedlichen Präparationschargen erhalten wurden, gegenüber Phenol gezeigt.



*Abbildung 4.25: Empfindlichkeit gegenüber Phenol:
Reproduzierbarkeit der On-Chip-Polymerisierung*

Ein Vergleich der Empfindlichkeiten zeigt, dass die On-Chip-Polymerisierung des reinen PDMS-Systems bzw. des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems mit geringer Selektormenge mit einer hohen Reproduzierbarkeit möglich ist. Im Gegensatz dazu ergeben sich für die unterschiedlichen Präparationschargen der Filme PDMS + S_{ach,30mg} zum Teil große Abweichungen. Offenbar kann es bei hoher Selektormenge im Polymerisationsansatz trotz entsprechender Maßnahmen zur Homogenisierung zu einer lokal höheren Konzentration und somit zu einer größeren Selektormenge im Polymerfilm kommen. Durch eine Präparation der Filme im ersten Drittel des Zeitfensters, das nach Zugabe des Katalysators zum Polymerisationsansatz bis zur vollständigen Polymerisierung verbleibt, kann jedoch auch hier die Reproduzierbarkeit erhöht werden (P2, P3).

4.2.2 Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens

Das aufgebaute Resorcin[4]aren-PDMS-System zeichnet sich, wie in *Abbildung 4.26* dargestellt, durch unterschiedliche Substrukturen aus, die jeweils zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit Analytmolekülen befähigt sind [59].

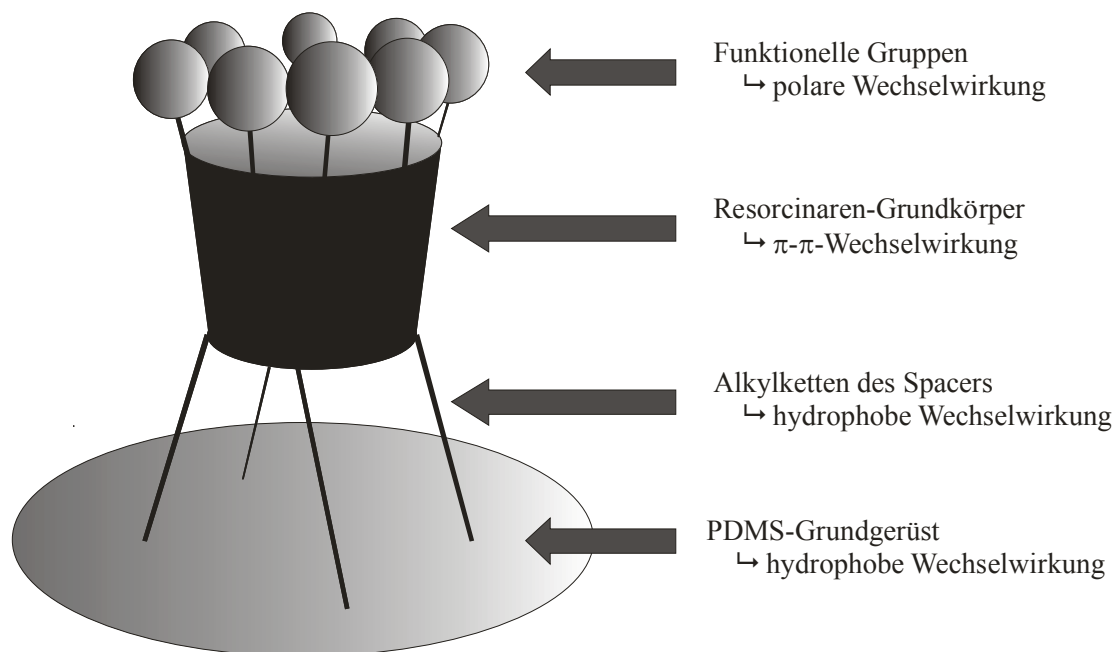


Abbildung 4.26: Substrukturen und mögliche Wechselwirkungen des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems

Darüber hinaus ist auch prinzipiell eine Einlagerung von Analytmolekülen in die Kavität des Resorcin[4]arens denkbar. Die sterische Überfrachtung der Kavität am oberen Kelchrand mit acht funktionellen Gruppen macht jedoch ein Eindringen eines Analyten von oben in den Hohlraum des Resorcin[4]arens unwahrscheinlich. Ebenso ist auch ein Eindringen in die Kavität von der Unterseite her für größere Analyte wenig wahrscheinlich, da hier eine Abschirmung durch die Alkylspacer in den Brückenpositionen erfolgt. So konnte bei Untersuchungen an strukturverwandten Calixaren-Systeme in der GC eine entsprechende Einlagerung nicht beobachtet werden [146].

Um die Bedeutung der einzelnen Substrukturen bei der Wechselwirkung mit Analytmolekülen in der wässrigen Phase zu untersuchen, erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine umfassende Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens. In der Chromatographie finden sich zur Untersuchung und zur Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen Analyten und Stationärphase unterschiedliche Testverfahren bzw. Testgemische etabliert [147], [148], [149], bei denen Testsubstanzen mit bestimmten Eigenschaften kombiniert werden. In Anlehnung an diese Testgemische wurden die hier verwendeten Test-Analyte in

Hinblick auf die unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Substrukturen zusammengestellt, so dass sowohl aliphatische Verbindungen unterschiedlicher C-Kettenlänge mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen als auch unterschiedlich substituierte aromatische Systeme vertreten sind (Abbildung 4.27). Zur Charakterisierung des chiralen Selektors wurden darüber hinaus mehrere chirale Verbindungen herangezogen.

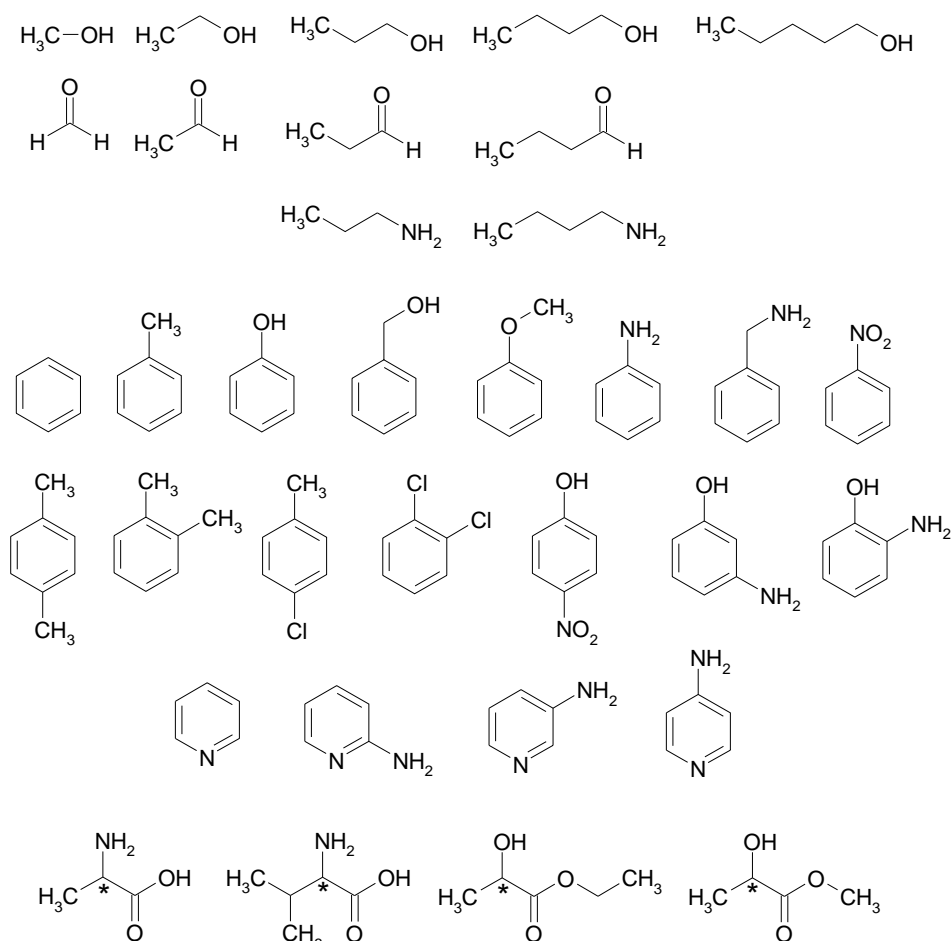


Abbildung 4.27: Test-Analyte zur Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems

Im Folgenden soll die Charakterisierung der einzelnen Wechselwirkungsmöglichkeiten des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems entsprechend der unterschiedlichen Substrukturen bei Wechselwirkung mit den Test-Analyten in der wässrigen Phase vorgestellt werden. Dabei wurden ausschließlich Einzelanalytkalibrierungen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden neben einem reinen PDMS-System drei unterschiedliche sensitive Filme betrachtet, die sich hinsichtlich der Konzentration des Resorcin[4]aren-Selektors im Polymerisationsansatz unterschieden haben.

Zur Diskussion werden zunächst die Empfindlichkeiten als Steigung der Kalibriergeraden

bzw. als Anfangssteigung der Kalibrierkurven betrachtet. Um die zusätzliche spezifische Wechselwirkung des Selektors von der Wechselwirkung, die auf das PDMS-Grundgerüst zurückzuführen ist, zu trennen bzw. zu unterscheiden, kann darüber hinaus eine normierte Empfindlichkeit herangezogen werden, bei der gemäß (Gl. 4.1) eine Normierung der Empfindlichkeit des Sensors mit Selektor auf die Empfindlichkeit des reinen PDMS-Systems erfolgt.

$$S_{Norm.} = \frac{S_{Selektor}}{S_{PDMS}} \quad (Gl. 4.1)$$

4.2.2.1 Hydrophobe Wechselwirkungen des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems

Um den Beitrag der Alkylketten des Spacers und des PDMS-Grundgerüsts zu hydrophoben Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden sowohl homologe Alkohole als auch homologe Aldehyde herangezogen. Wie in *Abbildung 4.28* bzw. *Abbildung 4.29* zu erkennen ist, ergibt sich für beide Verbindungsklassen bei einer Verlängerung der hydrophoben C-Kette sowohl für das reine PDMS-System als auch für die Systeme mit Selektor eine größere Empfindlichkeit. Da für alle Homologen beider Verbindungsklassen jedoch jeweils eine normierte Empfindlichkeit um eins gefunden wurde, ist die stärkere Wechselwirkung mit den hydrophoberen Analyten auf das PDMS-Grundgerüst zurückzuführen. Ein dominierender Beitrag der Alkylketten des Spacers zu hydrophoben Wechselwirkungen des Systems konnte nicht gefunden werden.

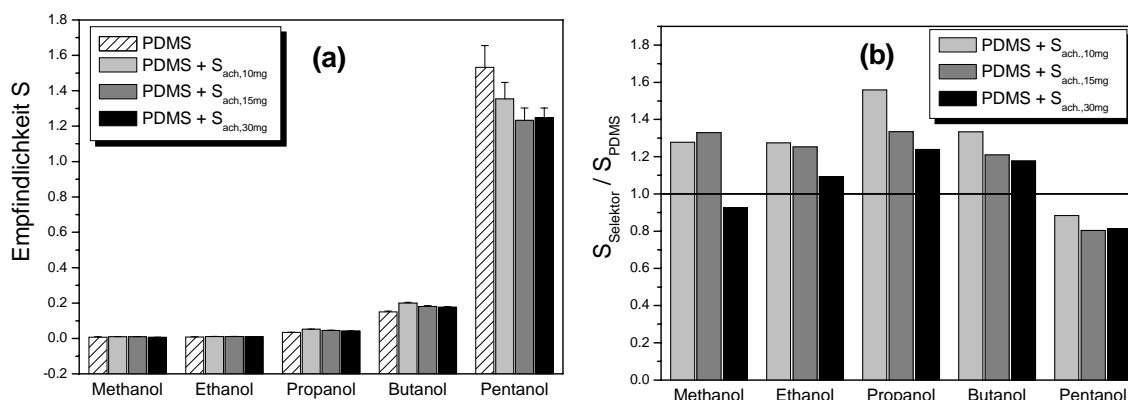


Abbildung 4.28: Empfindlichkeit (a) und normierte Empfindlichkeit (b) der Kalibrierung mit homologen Alkohole

Eine genauere Betrachtung der normierten Empfindlichkeiten der Kalibrierung mit homologen Alkoholen zeigt jedoch, dass für Methanol, Ethanol, Propanol und 1-Butanol eine zusätzliche spezifische Wechselwirkung mit dem Selektor gefunden wird, da sich hier normierte Empfindlichkeiten ergeben, die etwas größer als eins sind. Dies ist jedoch auf polare Wechselwirkungen der OH-Gruppen mit den funktionellen Gruppen des Selektors zurückzuführen. Im Gegensatz dazu führen die Aldehyd-Gruppen offenbar nicht zu zusätzlichen, polaren Wechselwirkungen mit dem Selektor (vgl. *Abbildung 4.29 (b)*). Eine ausführliche Diskussion polarer Wechselwirkungen soll jedoch an dieser Stelle den nachfolgenden Kapiteln vorbehalten bleiben.

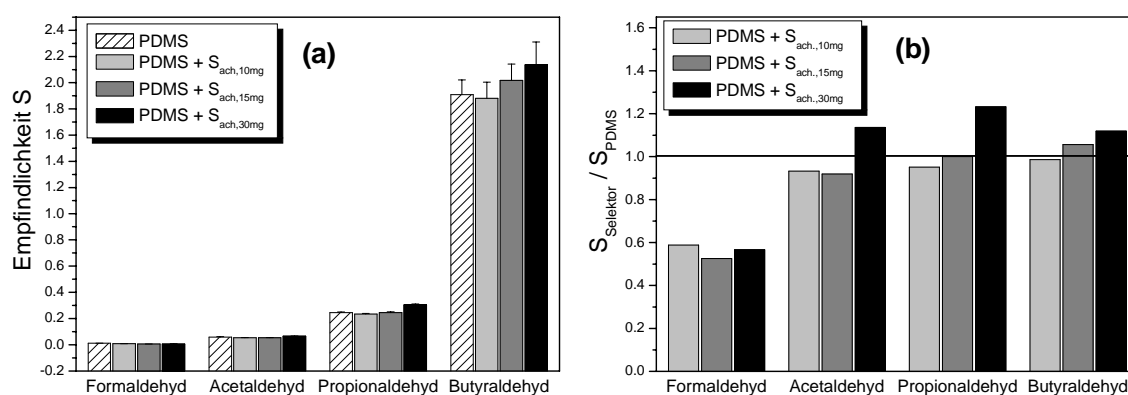


Abbildung 4.29: Empfindlichkeit (a) und normierte Empfindlichkeit (b) der Kalibrierung mit homologen Aldehyden

4.2.2.2 π - π -Wechselwirkungen des Resorcin[4]aren-Grundkörpers

Über die aromatischen Systeme des Resorcin[4]aren-Grundkörpers sind prinzipiell π - π -Wechselwirkungen mit entsprechenden π -Systemen insbesondere aromatischer Verbindungen möglich.

Für Benzol bzw. mono- und disubstituierte Aromaten mit apolaren Gruppen zeigen die entsprechenden normierten Empfindlichkeiten in *Abbildung 4.30* jedoch, dass ebenfalls kein wesentlicher Beitrag des aromatischen Grundkörpers über π - π -Wechselwirkungen zum Gesamtwechselwirkungsverhalten zu finden ist. Auch hier sind hydrophobe Wechselwirkungen des PDMS-Grundgerüsts vorherrschend.

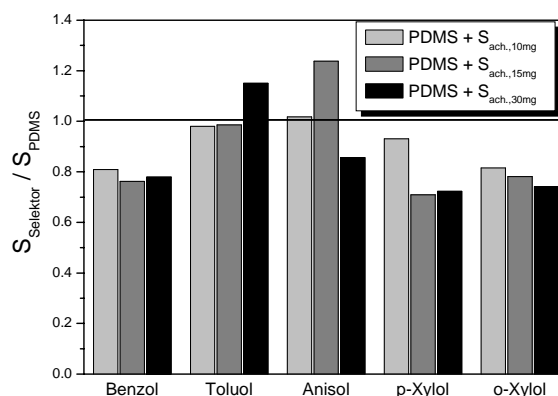


Abbildung 4.30: Normierte Empfindlichkeit der Kalibrierung mit Benzol und mono- bzw. disubstituierten Aromaten mit apolaren Gruppen

4.2.2.3 Polare Wechselwirkungen funktioneller Gruppen am oberen Kelchrand

Ein deutlicher Beitrag des Resorcin[4]aren-Selektors zum Wechselwirkungsverhalten des Gesamtsystems ist jedoch durch polare Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand gegeben. So sind die normierten Empfindlichkeiten sowohl für aromatische als auch für aliphatische Verbindungen mit polaren Gruppen zum Teil deutlich größer als eins (Abbildung 4.31). Erwartungsgemäß ist die normierte Empfindlichkeit hierbei größer, je höher die Konzentration des Selektors im sensitiven Film ist, d.h. je mehr Reaktionszentren im Polymersystem vorhanden sind.

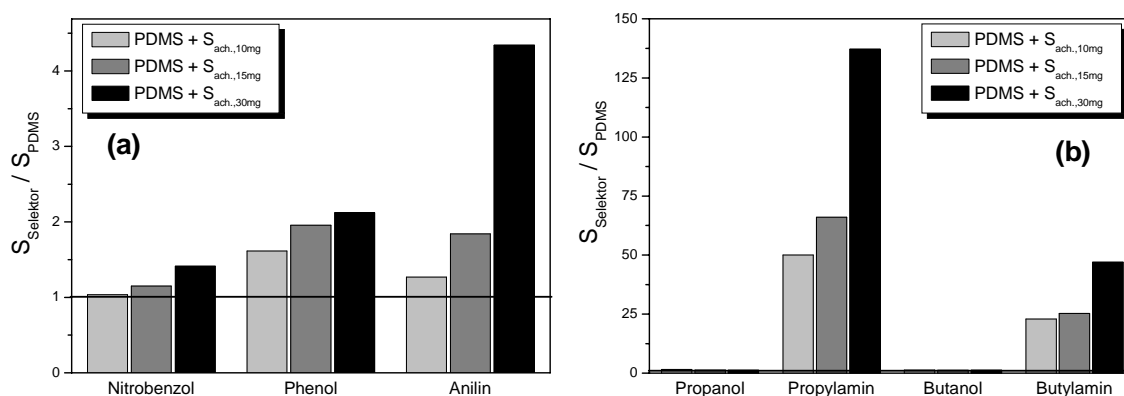


Abbildung 4.31: Normierte Empfindlichkeiten monosubstituierter aromatischer (a) und aliphatischer (b) Verbindungen mit polaren Gruppen

Bemerkenswert ist, dass hierbei offenbar Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, besonders stark mit den Reaktionszentren des Selektors in Wechselwirkung treten. So ergibt sich im Vergleich zu Nitrobenzol für Phenol und im Besonderen für Anilin eine deutlich größere Wechselwirkung.

Von besonderem Interesse sind auch Änderungen im Wechselwirkungsverhalten bei geringfügigen strukturellen Änderungen. Wird beispielsweise die OH-Gruppe im Phenol durch eine CH₂-Gruppe vom aromatischen Ring getrennt, so wird, wie aus *Abbildung 4.32* ersichtlich, nahezu keine Änderung im Wechselwirkungsverhalten beobachtet. Im Gegensatz dazu ergibt sich für Benzylamin, in dem die NH₂-Gruppe ebenfalls durch eine CH₂-Gruppe vom aromatischen Ring getrennt ist, im Vergleich zum Anilin eine wesentlich größere normierte Empfindlichkeit. Sowohl im Benzylalkohol als auch im Benzylamin sind zum einen die funktionellen Gruppen nicht mehr am mesomeren System beteiligt und von diesem quasi entkoppelt, zum anderen ist durch die Trennung vom sterisch anspruchsvollen aromatischen Ring eine größere Annäherung der polaren Gruppen an die funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand des Selektors möglich. Dennoch führen diese Änderungen nur im Falle der NH₂-Gruppe zu einer deutlich stärkeren Interaktion.

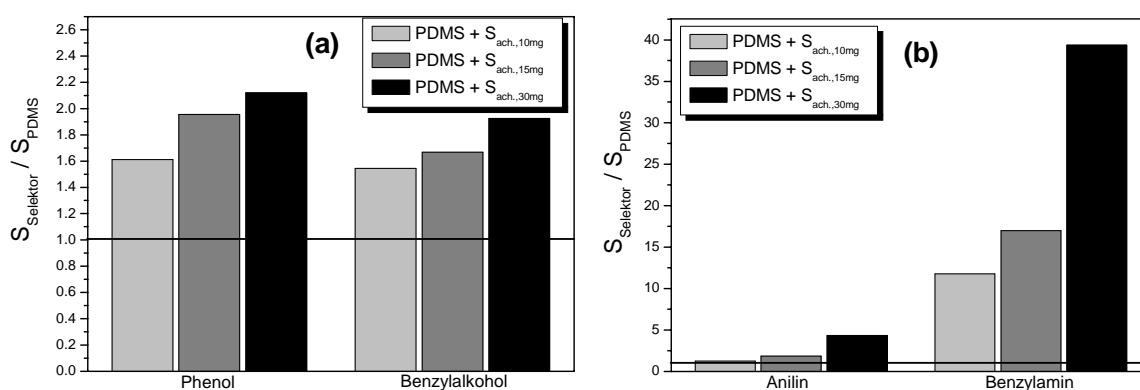


Abbildung 4.32: Normierte Empfindlichkeiten für strukturisomere Systeme

Doch auch für Systeme, bei denen die NH₂-Gruppe am aromatischen Ring gebunden ist, kann durch eine entsprechende strukturelle Variation eine stärkere Wechselwirkung ermöglicht werden. Während die Wechselwirkung des reinen PDMS-Systems für alle Pyridin-Analoga näherungsweise gleich ist, wurde für NH₂-substituiertes Pyridin eine besonders starke Wechselwirkung mit dem Resorcin[4]aren-PDMS-System gefunden (*Abbildung 4.33*). Offenbar bewirkt das elektronenziehende Heteroatom im Ring eine Erhöhung des Dipolcharakters der N – H-Bindung, die somit verstärkt Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen des Selektors eingehen kann. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass eine NH₂-Gruppe in para-Stellung zum elektronenziehenden Heteroatom, wie beispielsweise im 4-Aminopyridin, im besonderen Maße aktiviert wird und somit erwartungsgemäß die stärkste Wechselwirkung mit dem Selektor gefunden wird.

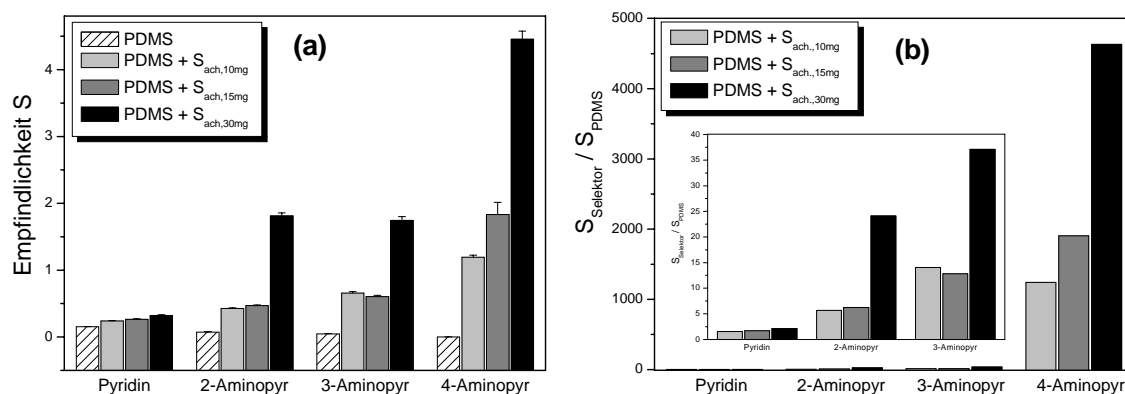


Abbildung 4.33: Empfindlichkeit (a) und normierte Empfindlichkeit (b) der Kalibrierung mit Pyridin und Pyridin-Analoga

Ein Einfluss der Aktivierung bzw. Deaktivierung der zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Gruppen auf die Wechselwirkung mit den polaren Gruppen des Resorcin[4]aren-Selektors zeigt sich auch für disubstituierte Aromaten (Abbildung 4.34). Eine besonders starke Wechselwirkung ergibt sich auch hier für ein aromatisches System, das, wie im Falle des p-Nitrophenols, eine zur Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Gruppe und in para-Stellung einen elektronenziehenden Substituenten aufweist. Erfolgt jedoch eine Deaktivierung der OH-Gruppe durch einen elektronenschiebenden Substituenten im aromatischen Ring, so wird die spezifische Wechselwirkung mit den polaren Gruppen am oberen Kelchrand des Selektors weitestgehend unterdrückt, und es werden, wie für die beiden stellungsisomeren Aminophenole, normierte Empfindlichkeiten um eins gefunden. Wie monosubstituierte Aromaten zeigen auch disubstituierte Systeme wie Chlortoluol oder o-Dichlorbenzol mit Substituenten, die nicht zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, keine zusätzlichen, spezifischen Wechselwirkungen, die auf das Selektorsystem zurückzuführen sind.

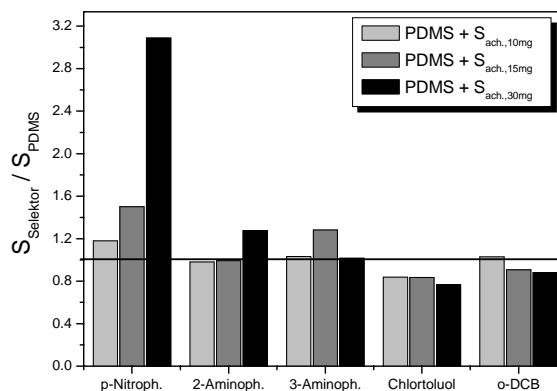


Abbildung 4.34: Normierte Empfindlichkeiten disubstituierter Aromaten

4.2.3 Charakterisierung der polaren Wechselwirkung des Resorcin[4]aren-Selektors unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, kommt der polaren Wechselwirkung der funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand des Resorcin[4]aren-Selektors mit funktionellen Gruppen der Analytmoleküle, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, eine zentrale Bedeutung bei der Diskussion des Wechselwirkungsverhaltens des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems zu. Vor diesem Hintergrund erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine weitere umfassende Charakterisierung der polaren Wechselwirkung mit entsprechenden Analytmolekülen. Die Charakterisierung der Wechselwirkungskinetik durch zeitaufgelöste Messungen mittels Reflektometrischer Interferenzspektroskopie wurde hierbei durch mikrokolorimetrische (*Kapitel 4.2.3.2*) sowie spektroskopische Untersuchungen (*Kapitel 4.2.3.3* bzw. *Kapitel 4.2.3.4*) ergänzt.

4.2.3.1 Charakterisierung der Wechselwirkungskinetik

Die Kinetik der Wechselwirkung zwischen sensitivem Polymerfilm und Analytmolekülen kann durch zeitaufgelöste RIfS-Messungen verfolgt werden. Als Ergebnis dieser zeitaufgelösten Messungen sollen im Folgenden die Sorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeiten, die durch die zeitliche Änderung der optischen Schichtdickenänderung gegeben sind, für einen PDMS-Sensor bzw. ein Resorcin[4]aren-PDMS-Sensor bei Wechselwirkung mit Analytmolekülen betrachtet werden. Als Maß für die Stärke der Bindung bzw. der Wechselwirkung zwischen Analyt und sensitiver Schicht kann ein so genannter Austauschfaktor $R_{Austausch}$ herangezogen werden, der gemäß (*Gl. 4.2*) über das Verhältnis aus maximaler Desorptionsgeschwindigkeit und maximaler Sorptionsgeschwindigkeit definiert ist.

$$R_{Austausch} = \frac{v_{\max, Desorption}}{v_{\max, Sorption}} \quad (Gl. 4.2)$$

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand auch hier der Einfluss geringer struktureller Änderungen auf die Wechselwirkungskinetik.

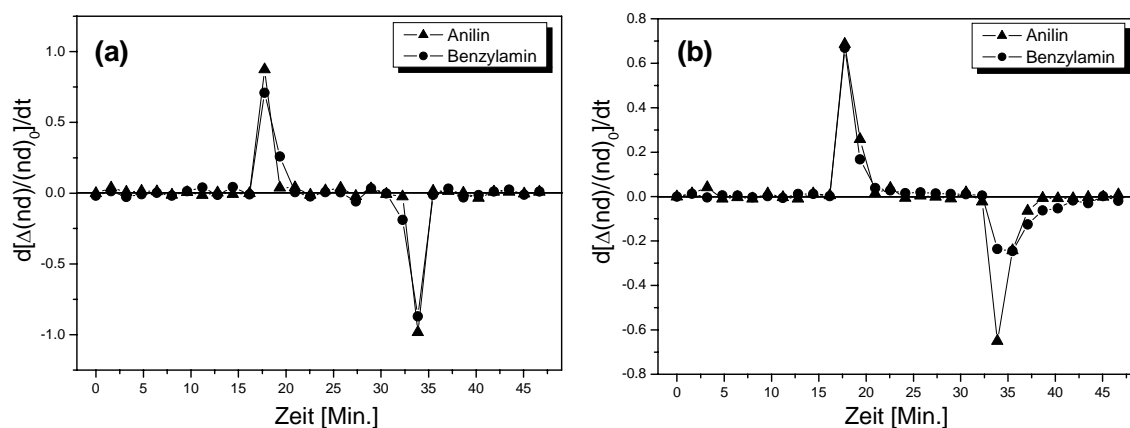


Abbildung 4.35: Wechselwirkungskinetik bei Wechselwirkung mit PDMS (a) und PDMS + $S_{ach, 30mg}$ (b)

Die Kinetik der Wechselwirkung von Anilin und Benzylamin mit dem PDMS-Sensor zeigt nahezu keine Unterschiede. In beiden Fällen erfolgen eine rasche Sorption und eine rasche Desorption (Abbildung 4.35 (a)). Im Gegensatz dazu wird für die Sorption von Anilin und Benzylamin in das Resorin[4]aren-PDMS-System zwar eine vergleichbar rasche Sorption unter Erreichung des Gleichgewichtszustandes beobachtet, doch zeigt die deutlich langsamere Desorption des Benzylamins eine wesentlich stärkere Bindung bzw. Wechselwirkung mit den polaren Gruppen des Selektorsystems (Abbildung 4.35 (b)) an. Diese Verhältnisse werden im Besonderen durch einen Vergleich der Austauschraten in Abbildung 4.36 verdeutlicht. Wie bereits in Kapitel 4.2.2.3 diskutiert, ermöglicht eine vom aromatischen Ring „isolierte“ NH_2 -Gruppe offenbar eine besonders starke Wechselwirkung mit den polaren Gruppen des Selektors.

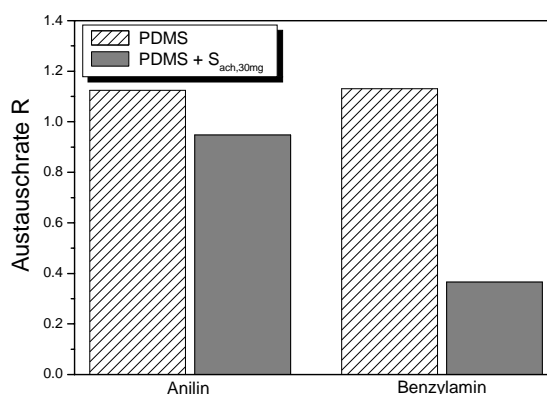


Abbildung 4.36: Austauschrate R bei Wechselwirkung mit PDMS und PDMS + $S_{ach, 30mg}$

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die Wechselwirkung von Propanol und Propylamin mit den beiden unterschiedlichen Sensorsystemen. Während auch hier, wie aus Abbildung 4.37 (a) ersichtlich, die Sorption bzw. Desorption bei Wechselwirkung mit dem PDMS-

Sensor für beide Analyte gleich rasch erfolgt, ergibt sich für die Wechselwirkung mit dem Selektor-PDMS-Sensor eine deutlich langsamere Desorption (*Abbildung 4.37 (b)*). Eine stärkere und spezifische Bindung an die funktionellen Gruppen des Selektors zeigt hier die NH_2 -Gruppe des Propylamins (*Abbildung 4.38*).

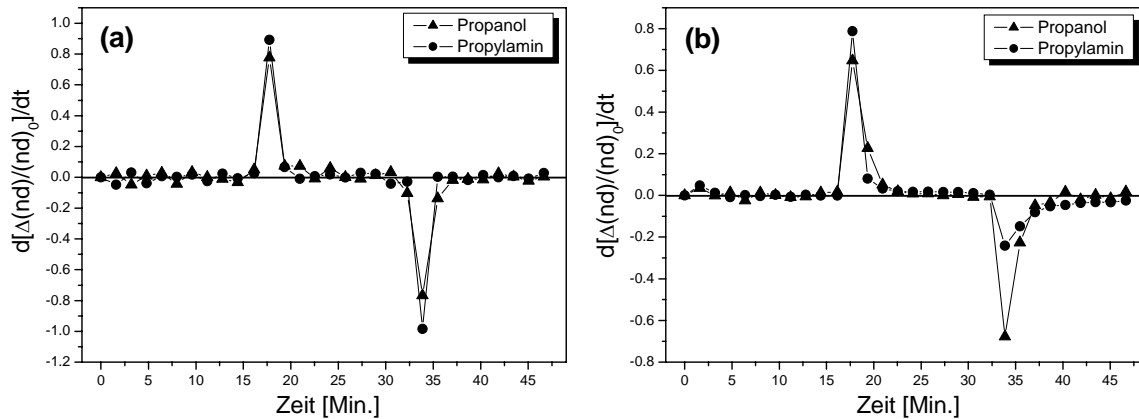


Abbildung 4.37: Wechselwirkungskinetik bei Wechselwirkung mit PDMS (a) und PDMS + $S_{ach, 30mg}$ (b)

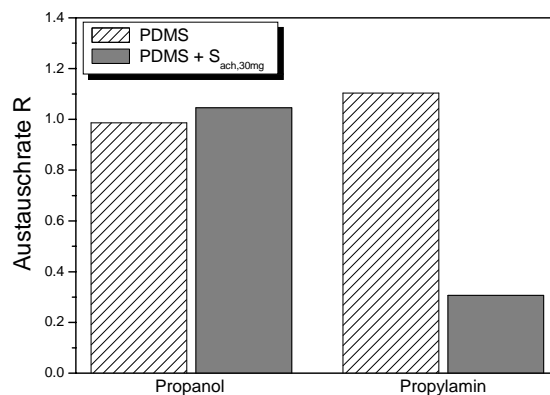


Abbildung 4.38: Austauschrate R bei Wechselwirkung mit PDMS und PDMS + $S_{ach, 30mg}$

Eine Betrachtung der jeweiligen Kalibrierkurven verdeutlicht das unterschiedliche Sorptionsverhalten der beiden Analyten bei Wechselwirkung mit sensitiven Filmen ohne bzw. mit Selektor (*Abbildung 4.39*). Während sich für die Wechselwirkung mit Propanol für alle Sensoren eine lineare Kalibrierkurve (Sorptionsverhalten nach Henry) ergibt, zeigen die Kalibrierkurven der Resorin[4]aren-PDMS-Systeme bei Wechselwirkung mit Propylamin einen Sättigungseffekt bei hohen Konzentrationen an. Dieses Sorptionsverhalten nach Langmuir resultiert daraus, dass bei hohen Konzentrationen nicht genügend spezifische Bindungsstellen im Polymer zur Verfügung stehen bzw. alle vorhandenen Bindungsstellen besetzt sind.

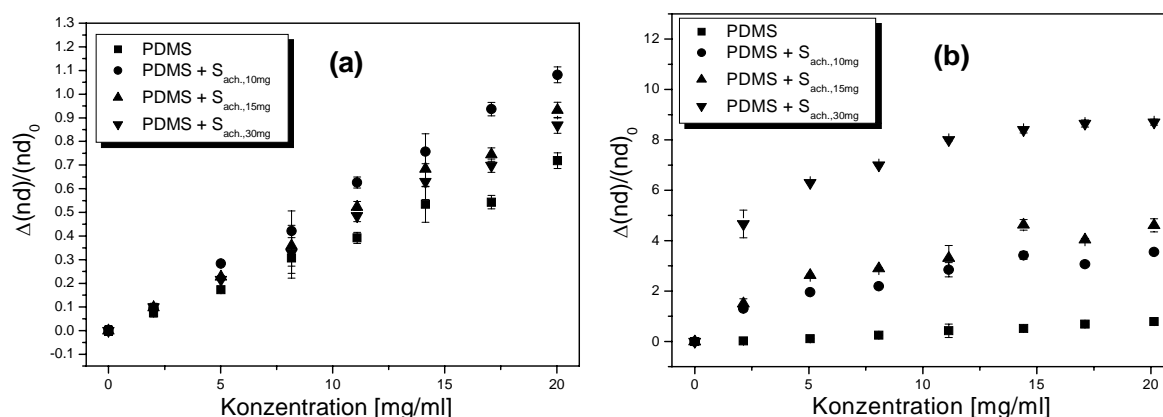


Abbildung 4.39: Kalibrierkurven für Propanol (a) und Propylamin (b)

Zusammenfassend hat die Charakterisierung der Wechselwirkungskinetik gezeigt, dass sich bei Wechselwirkung der Analyten mit dem Resorcin[4]aren-Selektorsystem in Abhängigkeit der vorhandenen funktionellen Gruppen des Analyten und struktureller Gegebenheiten unterschiedlich starke Bindungen ausbilden können. Die hier betrachteten Gruppen sind prinzipiell sowohl zu schwächeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als auch zu stabileren Wasserstoffbrückenbindungen befähigt. Eine quantitative Bewertung der Bindungsstärke ist jedoch auf der Basis der bisherigen Charakterisierung nicht möglich. Deswegen wurden hier weitere Methoden herangezogen, um die Charakterisierung der polaren Wechselwirkung und der Bindungsverhältnisse zu ergänzen.

4.2.3.2 Mikrokolorimetrische Charakterisierung der Wechselwirkung des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems

Mikrokolorimetrische Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung von Wärmeänderungen bei chemischen Reaktionen oder physikalischen Prozessen. Damit können sowohl direkte Aussagen zur Thermodynamik aber auch zur Kinetik dieser Prozesse gemacht werden [150], [151]. Neben einer Vielzahl an Anwendungen findet sich in der Literatur auch die kalorimetrische Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen zwischen Analytmolekülen und Polymersystemen in der Gas- und flüssigen Phase beschrieben [152], [153]. Im Besonderen die Prozesse und die Bindungsverhältnisse bei Interaktion mit molekular geprägten Polymeren [154] oder supramolekularen Erkennungsstrukturen wie Cyclodextrinen oder Calixarenen [155] wurden bereits in der Vergangenheit mittels Mikrokolorimetrie untersucht.

Um die Wechselwirkungsprozesse und die Bindungsverhältnisse für das hier betrachtete Resorcin[4]aren-PDMS-System zu charakterisieren, wurden im Rahmen der vorliegenden

Arbeit isothermale Titrationsexperimente durchgeführt. Über eine Thermospannung wurde dabei die Leistung P , die durch die ausgetauschte Wärmemenge pro Zeit gegeben ist, während der Titration registriert. Während dem Titrationsexperiment wurden in zehn Titrationschritten jeweils zu definierten Zeiten $4 \mu\text{l}$ einer entsprechenden Analyt-Lösung in Wasser (25 Vol-%) entweder zu reinem Wasser oder zum PDMS-System bzw. zum Resorcin[4]aren-PDMS-System zugegeben, die im Titrationsgefäß zuvor mit Wasser überschichtet wurden. Ein dabei erhaltenes, typisches Leistungs-Zeit-Diagramm ist in *Abbildung 4.40* gezeigt.

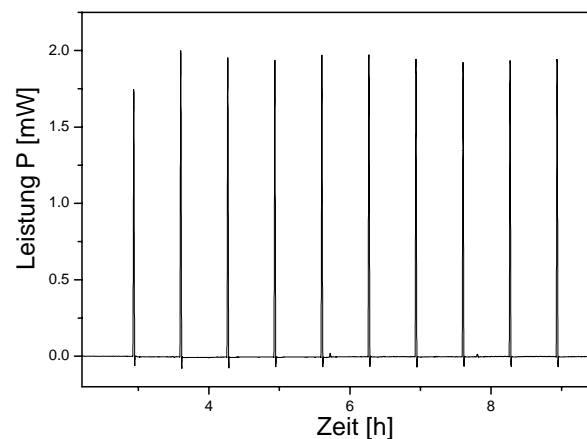


Abbildung 4.40: Titrations-Experiment zur Bestimmung ausgetauschter Wärmemengen

Das Titrations-Signal der Titration von Propylamin zu Wasser ohne Polymer (*Abbildung 4.41 (a)*) zeigt zunächst die abgegebene Wärmemenge beim exothermen Mischungsprozess Propylamin / Wasser. Folglich setzt sich das Titrations-Signal der Titration von Propylamin zum PDMS-System (*Abbildung 4.41 (b)*) aus einer exothermen Wechselwirkung Propylamin-Wasser und einem zusätzlichen endothermen Prozess, der auf die Wechselwirkung des polaren Analyten mit dem hydrophoben PDMS-System zurückzuführen ist, zusammen.

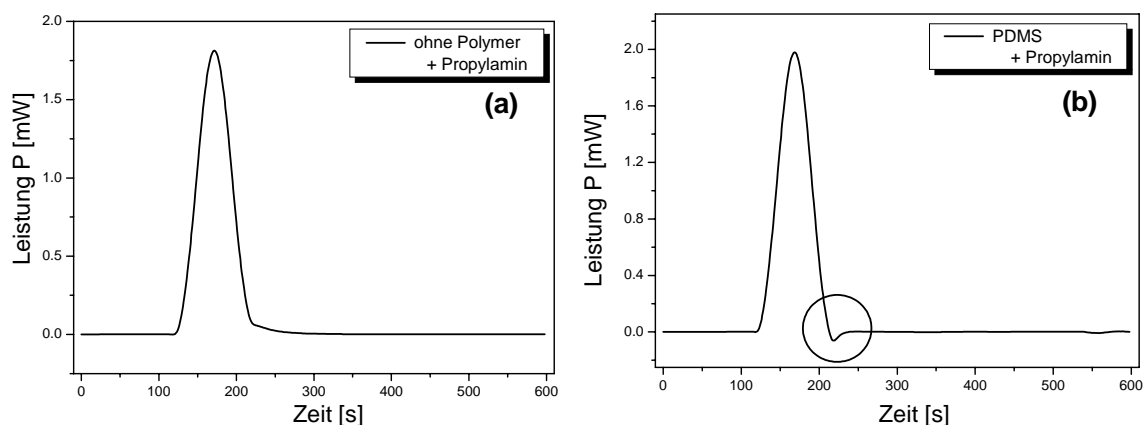


Abbildung 4.41: Titrations-Signal für die Titration von Propylamin ohne Polymer (a) und mit PDMS (b)

Bei der Wechselwirkung von Propylamin und Propanol mit dem Resorcin[4]aren-PDMS-System tritt zusätzlich ein weiterer exothermer Prozess unter Wärmeabgabe auf (*Abbildung 4.42*), der somit einer spezifischen Wechselwirkung der Analyten mit dem Resorcin[4]aren-Selektor zugeordnet werden kann.

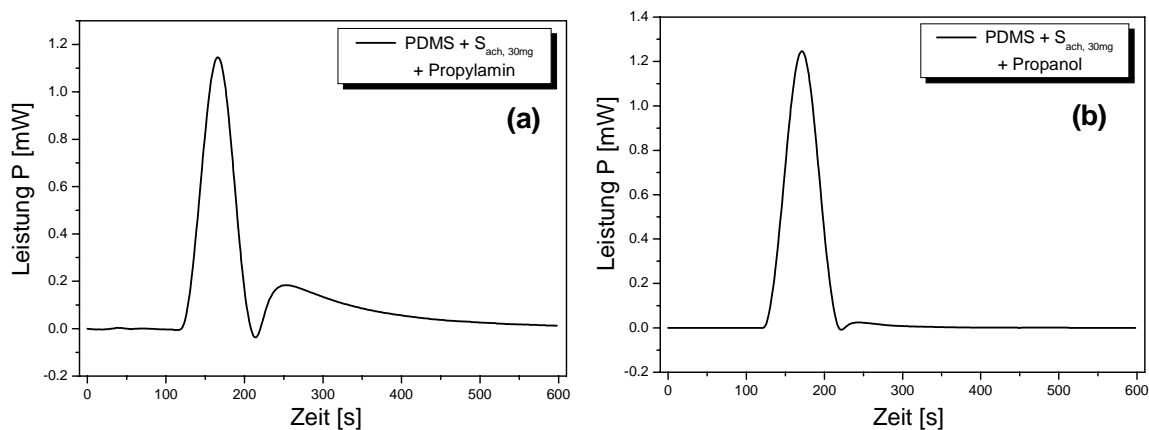


Abbildung 4.42: Titrations-Signal für die Titration von Propylamin (a) bzw. Propanol (b) mit PDMS + S_{ach, 30mg}

Zusammenfassend verdeutlicht ein direkter Vergleich der Titrations-signale im Bereich nach dem Mischungsprozess in *Abbildung 4.43*, dass die Wechselwirkung mit dem reinen PDMS-System nur aus einem endothermen Prozess besteht. Im Gegensatz dazu setzt sich die Wechselwirkung der Analyte mit dem Resorcin[4]aren-PDMS-System aus einem endothermen und einem exothermen Prozess zusammen, wobei sich deutliche Unterschiede in den ausgetauschten Wärmemengen bei Wechselwirkung mit Propylamin bzw. Propanol erkennen lassen.

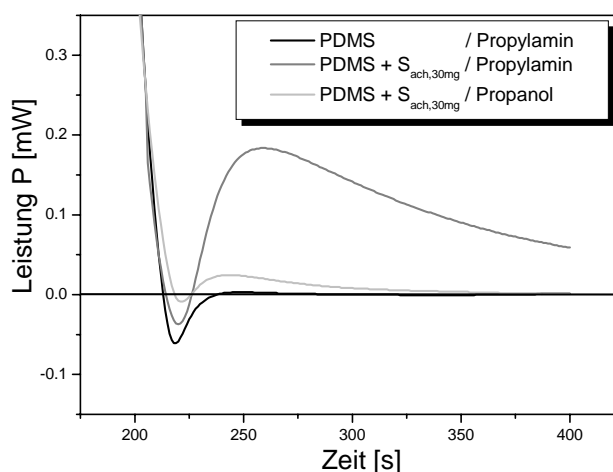


Abbildung 4.43: Vergleich der Titrations-signale im Bereich nach dem Mischungsprozess

Die Wärmemengen, die bei den einzelnen Prozessen mit der Umgebung ausgetauscht werden, ergeben sich jeweils durch Integration der Signalfächen. In *Abbildung 4.44* sind die Wärme-

mengen für den Mischungsprozess (a), für den endothermen Wechselwirkungsprozess mit dem PDMS-Grundgerüst (b) und für die exotherme Wechselwirkung mit dem Resorcin[4]aren-Selektor in Abhängigkeit der Titrationschritte dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Titration Propylamin / PDMS + S_{ach, 30mg} der Titrationschritt 4 aufgrund apparativer Probleme jeweils nicht berücksichtigt werden soll.

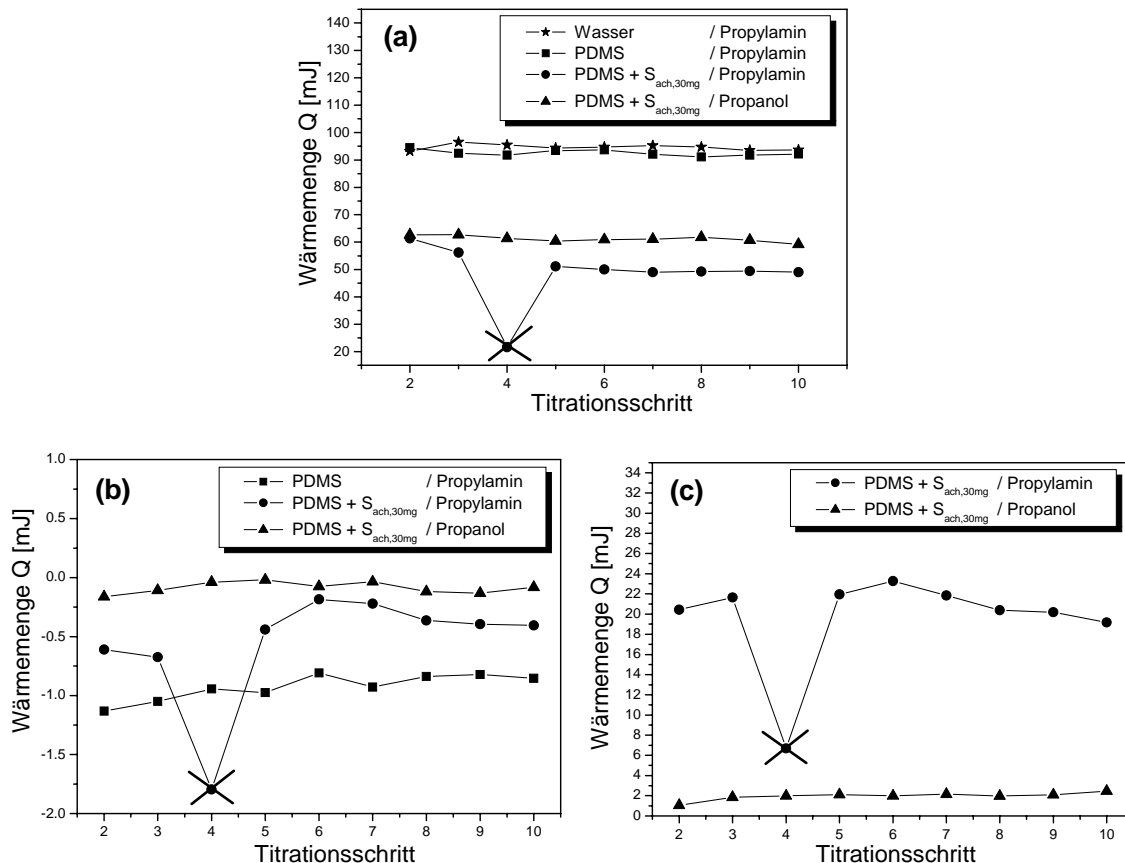


Abbildung 4.44: Ausgetauschte Wärmemengen der einzelnen Wechselwirkungsprozesse

Während die ausgetauschten Wärmemengen für den Mischungsprozess von Propylamin und Wasser durch das PDMS-System ohne Selektor offenbar nicht beeinflusst werden, zeigt *Abbildung 4.44 (a)*, dass bei Gegenwart des Selektorsystems für beide Analyte eine geringere Wärmemenge frei wird. Von besonderem Interesse sind jedoch die Wärmeänderungen, die der Wechselwirkung mit dem PDMS-Grundgerüst bzw. mit dem Resorcin[4]aren-Selektor zuzuordnen sind. Der im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem reinen PDMS-System geringere Wärmefluss der endothermen Wechselwirkung von Propylamin und Propanol mit dem Resorcin[4]aren-PDMS-System (*Abbildung 4.44 (b)*) ist darauf zurückzuführen, dass hier bereits eine Überlagerung der nachfolgenden, spezifischen Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen des Selektors unter Wärmeabgabe erfolgt. Während die ausgetauschte Wärmemenge bei Wechselwirkung mit dem Selektor-PDMS-System im Falle des Propanols

im zeitlichen Verlauf des Titrationsexperimentes näherungsweise konstant ist, kann für Propylamin eine Zunahme der aufgenommenen Wärmemengen ab Titrationsschritt 6 erkannt werden. Ab diesem Zeitpunkt tritt im Titrationsexperiment also eine stärkere Wechselwirkung des Propylamins mit dem PDMS-Grundgerüst auf.

Für den exothermen Wechselwirkungsprozess mit dem Resorcin[4]aren-Selektor ergibt sich ein drastischer Unterschied für die frei werdende Wärmemenge (*Abbildung 4.44 (c)*). So beträgt die durchschnittliche Wärmemenge im Falle der Wechselwirkung Propanol – Selektor lediglich 150 J/mol, während bei der Bindung von Propylamin an den Selektor durchschnittlich 1806 J/mol abgegeben werden. Aufgrund dieser mikrokolorimetrischen Ergebnisse ist die Bindung von Propanol an die funktionellen Gruppen des Resorcin[4]aren-Selektors auf schwächere Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen, während die um den Faktor zehn größere, frei werdende Wärmemenge bei Bindung von Propylamin an den Selektor auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NH_2 -Gruppe und der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe am oberen Kelchrand schließen lässt. Da dies eine Koordinierung der NH_2 -Gruppe an spezifische Bindungsstellen im Selektorsystem erfordert, ergibt sich folglich im zeitlichen Verlauf der Titration für diese Wechselwirkung eine Abnahme der ausgetauschten Wärmemengen ab Titrationsschritt 6, da im Polymersystem immer weniger spezifische Bindungsstellen für die Koordinierung von Propylamin zur Verfügung stehen. Da somit weniger Propylamin spezifisch an den Selektor gebunden werden kann, tritt, wie oben bereits diskutiert, ab diesem Zeitpunkt eine stärkere Wechselwirkung mit dem PDMS-Grundgerüst auf. An diesem Beispiel ist deutlich zu sehen, wie die unterschiedlichen Prozesse der Wechselwirkung insgesamt ineinander greifen. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass der hier mittels Mikrokolorimetrie bestätigte Sättigungseffekt in der Wechselwirkung Propylamin – Selektor bereits durch RfS-Messungen gefunden werden konnte (vgl. *Kapitel 4.2.3.1*).

4.2.3.3 IR-spektroskopische Charakterisierung der polaren Wechselwirkung des Resorcin[4]aren-Selektors

Die in *Kapitel 4.2.3.2* gefundene unterschiedlich starke Bindung von Propanol bzw. Propylamin an den Selektor sollte sich auch in strukturellen Änderungen bei Ausbildung des Analyt-Selektor-Komplexes äußern. So ist insbesondere für die Koordinierung der NH_2 -Gruppe von Propylamin an die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen der funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand des Resorcin[4]aren-Selektors unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen für beide Gruppen eine Änderung der Bindungsverhältnisse zu erwarten. Mögliche Änderungen der

Bindungsverhältnisse in der C = O-Gruppe bei Koordinierung von Propanol bzw. Propylamin wurden hier mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Anwendung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in der NH_2 -Gruppe in Propylamin und im Propylamin-Selektor-Komplex findet sich in *Kapitel 4.2.3.4* dargestellt.

Eine IR-spektroskopische Charakterisierung des reinen achiralen Resorcin[4]aren-Selektors wurde bereits in *Kapitel 4.2.1* vorgestellt. Die Estergruppe am oberen Kelchrand des Selektors konnte dabei durch die intensive Bande der C = O-Streckschwingung bei 1760 cm^{-1} identifiziert werden (*Abbildung 4.18*). Um den Einfluss der Koordinierung eines Analyten an den Selektor auf die C = O-Bindung zu untersuchen, wurden ATR-IR-Spektren des reinen Selektors in Chloroform und bei Gegenwart von Propanol bzw. Propylamin aufgenommen.

Wie das IR-Spektrum im Wellenzahlenbereich 1850 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} (*Abbildung 4.45*) zeigt, ergibt sich bei Zugabe von Propanol keine wesentliche Änderung oder Verschiebung der C = O-Bande des Selektors. Lediglich die Intensitätsabnahme der Schulterbande bei 1737 cm^{-1} deutet auf eine schwache Wechselwirkung der O – H-Gruppe des Analyten mit der C = O-Gruppe des Selektors hin.

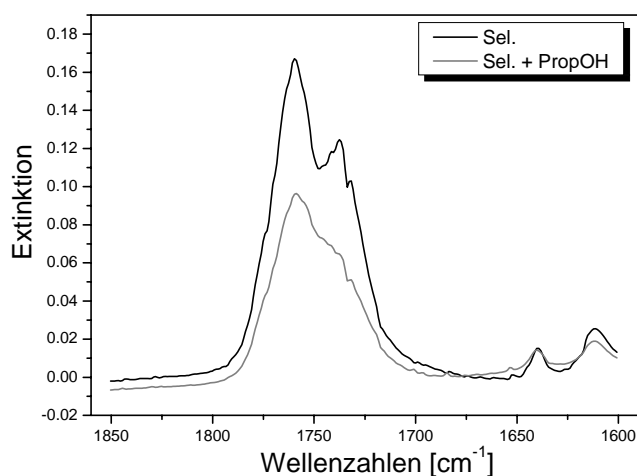


Abbildung 4.45: IR-Spektrum des achiralen Selektors in Chloroform ohne Analyt und in Gegenwart von Propanol

Im Gegensatz dazu führt die Koordinierung von Propylamin an die funktionellen Gruppen des Selektors zu deutlichen Änderungen im IR-Spektrum (*Abbildung 4.46*). So ist bei Zugabe von Propylamin neben der Bande der „freien“ C = O-Gruppe (1760 cm^{-1}) eine weitere Bande bei 1675 cm^{-1} zu finden, die einem C = O \cdots H $_2$ N-Addukt zugeordnet werden kann (*Abbildung 4.46 (1)*). Obwohl die Koordinierung der NH_2 -Gruppe über freie Elektronenpaare des Sauerstoffs erfolgt, ergibt sich bei Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung eine deutliche

Schwächung der C = O-Bindung und somit eine Verschiebung der Bande des C = O·····H₂N-Adduktes zu kleineren Wellenzahlen hin. Wird die Konzentration des Propylamins weiter erhöht, so verschwindet die Bande der „freien“ C = O-Gruppe vollständig, während die Intensität der koordinierten C = O-Bande weiter zunimmt (*Abbildung 4.46 (2)*). Somit sind nahezu alle funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand des Selektors in Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden bzw. keine „freien“ C = O-Gruppen mehr vorhanden.

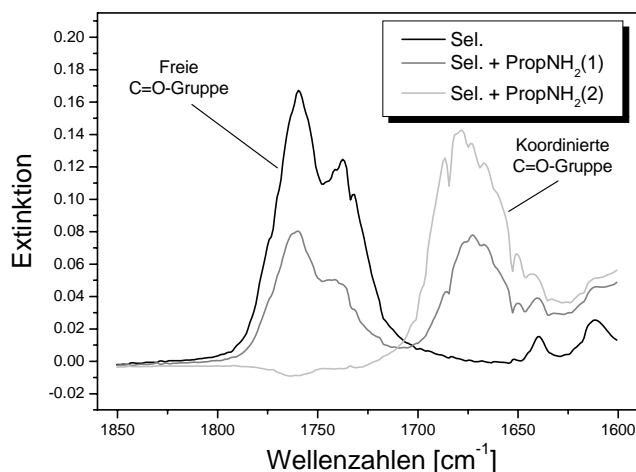


Abbildung 4.46: IR-Spektrum des achiralen Selektors in Chloroform ohne Analyt und in Gegenwart von Propylamin in unterschiedlichen Konzentrationen ((1), (2))

4.2.3.4 ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der polaren Wechselwirkung des Resorcin[4]aren-Selektors

Nachdem die unterschiedlichen Änderungen der Bindungsverhältnisse in der C = O-Gruppe bei Koordinierung von Propanol bzw. Propylamin mittels IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten, sollte durch Anwendung der ¹H-NMR-Spektroskopie eine Untersuchung der Bindungsverhältnisse in der NH₂-Gruppe in Propylamin und im Propylamin-Selektor-Komplex erfolgen. Dazu wurden ¹H-NMR-Spektren von Propylamin (*Abbildung 4.47*) bzw. ¹H-NMR-Spektren des Propylamin-Selektor-Komplexes (*Abbildung 4.48*) jeweils in Chloroform aufgenommen. Als Referenz wurde auch das ¹H-NMR-Spektren des reinen Resorcin[4]aren-Selektors in Chloroform aufgenommen, auf eine ausführliche Diskussion soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden. Im Folgenden soll ausschließlich auf die Protonensignale des Propylamins eingegangen werden, die sich in *Abbildung 4.47* bzw. *Tabelle 4.3* den einzelnen Atomgruppen zugeordnet finden.

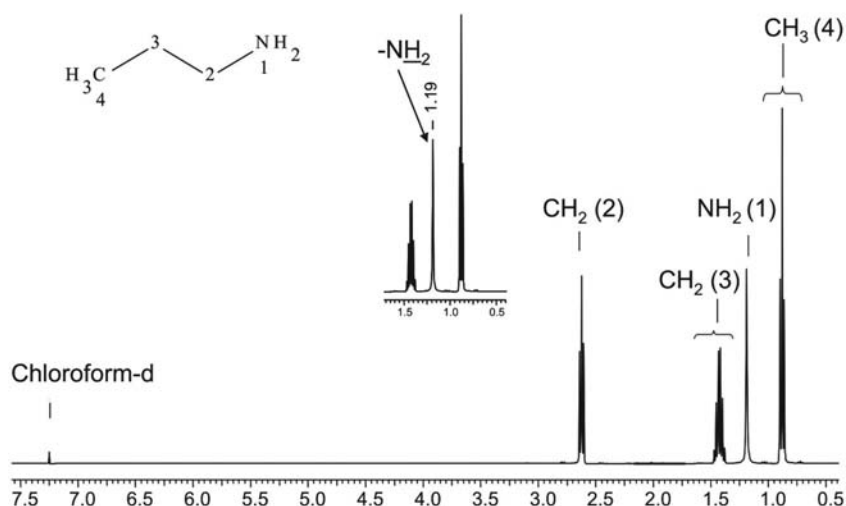


Abbildung 4.47: ^1H -NMR-Spektrum von Propylamin in Chloroform

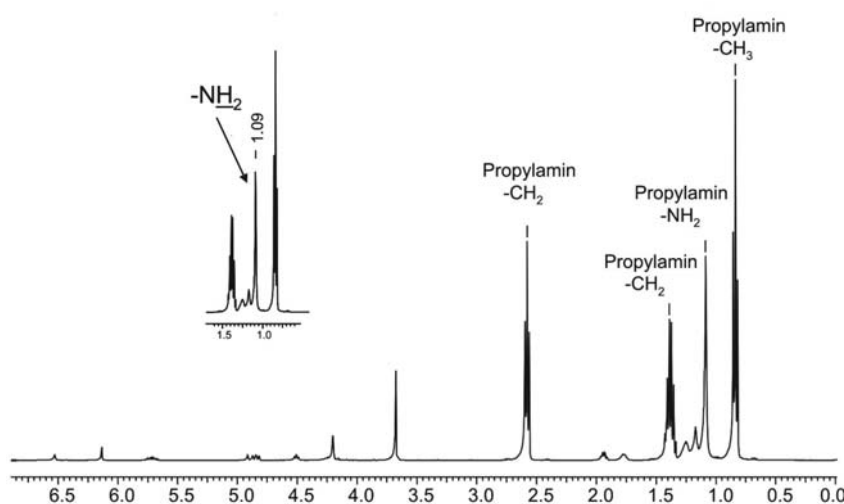


Abbildung 4.48: ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung aus Propylamin und Resorcin[4]aren-Selektor in Chloroform

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren bzw. der in *Tabelle 4.3* gegenübergestellten chemischen Verschiebungen zeigt, dass sich für das Protonen-Signal der NH_2 -Gruppe im Propylamin-Resorcin[4]aren-Addukt eine Verschiebung $\Delta\delta = -0.1$ ppm zu höheren Feldstärken ergibt, während die Signallagen der übrigen Protonen nahezu unverändert sind. Dies kann auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NH_2 -Gruppe und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zurückgeführt werden, da daraus eine stärkere Abschirmung der NH_2 -Protonen und somit die beobachtete Hochfeldverschiebung resultiert.

Atomgruppe	Chemische Verschiebung δ [ppm]		$\Delta\delta$ durch Wechselwirkung [ppm]
	Propylamin	Propylamin-Selektor-Komplex	
-NH ₂ (1)	1,19	1,09	-0,1
-CH ₂ (2)	2,61	2,56	-0,05
	2,62	2,58	-0,04
	2,64	2,60	-0,04
-CH ₂ (3)	1,38	1,33	-0,05
	1,40	1,35	-0,05
	1,42	1,37	-0,05
	1,43	1,39	-0,04
	1,45	1,41	-0,04
	1,47	1,43	-0,04
-CH ₃ (4)	0,86	0,82	-0,04
	0,88	0,84	-0,04
	0,90	0,85	-0,05

Tabelle 4.3: Chemische Verschiebung der Protonen in Propylamin und im Propylamin-Selektor-Komplex

4.2.4 Anwendung des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems

Nach der umfassenden Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems soll abschließend an zwei ausgewählten Beispielen das Anwendungspotential dieser sensitiven Filme aufgezeigt werden.

4.2.4.1 Diskriminierung von Aminosäuren

Die besonders starke Wechselwirkung des Selektorsystems mit Aminogruppen kann zum Nachweis von Verbindungen mit entsprechenden funktionellen Gruppen, zum Beispiel Aminosäuren, angewandt werden. Der Untersuchung des Wechselwirkungsverhaltens zwischen Aminosäuren und makromolekularen Erkennungsstrukturen in der flüssigen Phase kommt eine besondere Bedeutung zu, da hier im Gegensatz zu vergleichbaren chromatographischen oder sensorischen Untersuchungen in der Gasphase keine Derivatisierung der schwerflüchtigen Aminosäuren notwendig ist.

Als Ergebnis einer Einzelanalytkalibrierung mit L-Alanin und L-Valin im Konzentrationsbereich 0 bis 21 mg/ml in Wasser sind in *Abbildung 4.49* die Empfindlichkeiten als Anfangs-

steigung der Kalibrierkurven des reinen PDMS-Systems bzw. der achiralen Resorcin[4]aren-Selektor-Systeme mit unterschiedlicher Selektormenge gezeigt.

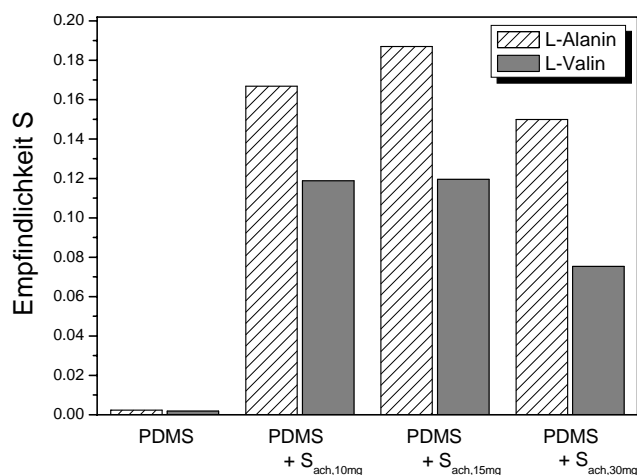


Abbildung 4.49: Empfindlichkeit S der Kalibrierung mit L- Aminosäuren

Aufgrund des dipolaren Ionencharakters der Aminosäuren erfolgt mit dem reinen PDMS-System nahezu keine Wechselwirkung. Im Gegensatz dazu treten die sensitiven Filme mit achiralem Selektor mit den Aminosäuren deutlich in Wechselwirkung. In Analogie zu den Untersuchungen mit homologen Alkoholen (*Abschnitt 4.2.2*) wird auch hier für L-Alanin als System mit kürzerem Alkylrest eine stärkere Wechselwirkung gefunden. Bemerkenswert ist, dass hier die größten Empfindlichkeiten für eine mittlere Selektormenge zu beobachten sind. So ist trotz einer größeren Anzahl an Reaktionszentren in der sensitiven PDMS + S_{ach,30mg}-Schicht aufgrund ionischer Abstoßungen keine zusätzliche Koordinierung von Aminosäuremolekülen mehr möglich.

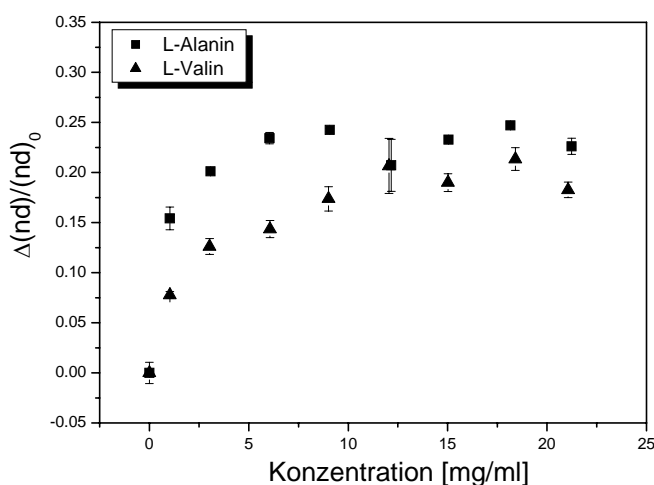


Abbildung 4.50: Kalibrierkurven einer PDMS + S_{ach,30mg}-Schicht für L-Alanin und L-Valin in Wasser

Das gefundene Sättigungsverhalten (*Abbildung 4.50*) ist somit hier als Überlagerung aus einer Absättigung der reaktiven Zentren des Resorcin[4]aren-Selektors gemäß einer Sorption nach Langmuir und einer Hinderung der weiteren Sorption von Aminosäuremolekülen aufgrund ionischer Abstoßungen zu sehen.

Am Beispiel der betrachteten Aminosäuren kann darüber hinaus der Einfluss des pH -Wertes einer Analytlösung auf die Wechselwirkung zwischen Aminosäure und Selektor untersucht werden. Für wässrige Lösungen der Aminosäuren findet sich ein pH -Wert von 6,32 (L-Alanin) bzw. 6,05 (L-Valin). Wenngleich beide Werte über dem jeweiligen isoelektronischen Punkt liegen (Alanin: 6,00 bzw. Valin: 5,96), so ist das Gleichgewicht zwischen kationischer und anionischer Form nur gering auf die Seite des Anions verschoben, d.h. unter den gegebenen Bedingungen liegt die NH_2 -Gruppe, die mit den funktionellen Gruppen des Selektors in Wechselwirkung tritt, nach wie vor protoniert als NH_3^{\oplus} -Gruppe vor. Wird der pH -Wert der Lösung erhöht, in dem z.B. die Analytlösungen in PBS-Puffer angesetzt werden (phosphatgepufferte Kochsalzlösung mit pH 7,4), erfolgt eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die anionische Form der Aminosäure, d.h. die Konzentration der protonierten, kationischen Form nimmt ab. Ein Vergleich der Kalibrierkurven (*Abbildung 4.51*) bzw. der auf die Wechselwirkung in Wasser normierten Empfindlichkeiten für die Wechselwirkung zwischen PDMS + $S_{ach,30mg}$ und L-Alanin in Wasser bzw. PBS-Puffer (*Abbildung 4.52*) zeigt, dass bei höherem pH -Wert eine bessere Wechselwirkung zwischen Aminosäure und Selektor möglich ist. So ergibt sich für die Wechselwirkung in Puffer eine um den Faktor 3 größere normierte Empfindlichkeit S_{Puffer} / S_{Wasser} . Da die Elektronendichte in der NH_3^{\oplus} -Gruppe geringer ist, sollte diese, wie bereits in *Abschnitt 4.2.2.3* für neutrale Systeme unter Aktivierung der NH_2 -Gruppe durch elektronenziehende Substituenten gezeigt wurde, an sich zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Selektor befähigt sein. Da die Lokalisierung der funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand des Selektors jedoch eine starke Annäherung der Analytmoleküle an benachbarte Reaktionszentren bedingt, überwiegt offenbar die ionische Abstoßung der protonierten, kationischen Form. Hierbei kann der gefundene, geringere Störeinfluss der anionischen Form darauf zurückgeführt werden, dass die deprotonierten COO^{\ominus} -Gruppen bei Koordinierung der Aminosäuremoleküle von der Bindungsstelle im Selektor weg orientiert sind, und somit eine geringere Annäherung dieser Gruppen erforderlich ist.

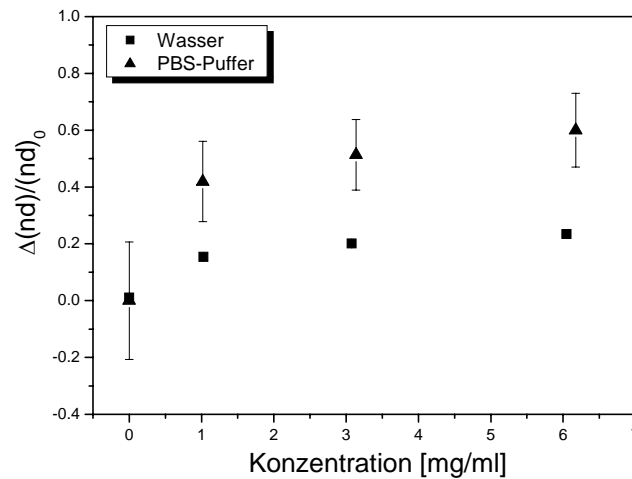


Abbildung 4.51: Kalibrierkurven bei Wechselwirkung einer PDMS + $S_{ach,30mg}$ -Schicht mit L-Alanin in Wasser und PBS-Puffer

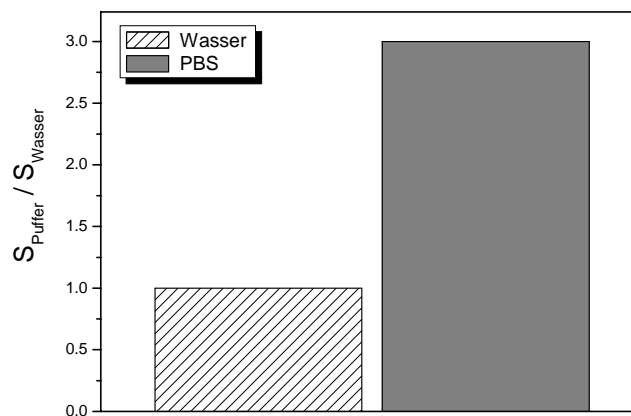


Abbildung 4.52: Auf die Wechselwirkung in Wasser normierte Empfindlichkeiten S_{Puffer} / S_{Wasser} von PDMS + $S_{ach,30mg}$ mit L-Alanin in Wasser und PBS-Puffer

Zusammenfassend kann somit im Falle geeigneter Analytmoleküle auch durch Variation des pH-Wertes auf die Analyt-Selektor-Wechselwirkung Einfluss genommen werden, wodurch sich weitere Anwendungsmöglichkeiten bis hin zum pH-sensitiven Sensor ergeben.

4.2.4.2 Enantiomeren-Trennung

Wie bereits erwähnt (vgl. *Abschnitt 2.6.1*) weist die Kavität der Resorcin[4]arene *a priori* keine Chiralität auf. Durch Einführung chiraler, funktioneller Gruppen am oberen Kelchrand können jedoch auch hier enantioselektive Wechselwirkungszentren geschaffen werden. Die Anwendung derartiger Systeme zur enantioselektiven Diskriminierung chiraler Verbindungen findet sich unter anderem in [156] und [157] beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stand ein Selektorsystem zur Verfügung, dessen Resorcin[4]aren-Grundkörper durch Anbindung von L-Phenylalanin-Ester chiral modifiziert wurde. Die prinzipielle Eignung dieses chiralen Resorcin[4]aren-PDMS-Systems zur enantioselektiven Diskriminierung chiraler Verbindungen soll hier am Beispiel der Milchsäureethylester-Enantiomere vorgestellt werden.

Die Kalibrierkurven einer Einzelanalytkalibrierung mit D- bzw. L-Milchsäureethylester im Konzentrationsbereich 0 bis 23 mg/ml sind in *Abbildung 4.53* für das reine PDMS-System bzw. exemplarisch für das PDMS + S_{ch, 30mg}-System gezeigt. Es ist anzumerken, dass aus Kostengründen für die Kalibrierung hierbei die Anzahl der Konzentrationsstufen reduziert wurde.

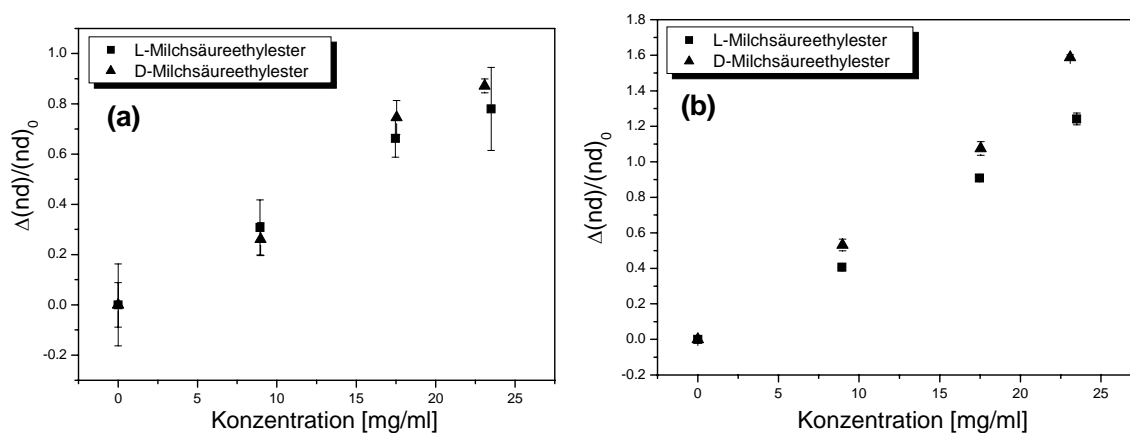


Abbildung 4.53: Kalibriergeraden der Einzelanalytkalibrierung des PDMS-Systems (a) und des PDMS + S_{ch, 30mg}-Systems (b)

Sowohl die Kalibriergeraden als auch die aus den Steigungen der Kalibriergeraden ermittelten Empfindlichkeiten (*Abbildung 4.54*) zeigen eindeutig, dass mit dem hier betrachteten chiralen Resorcin[4]aren-PDMS-System eine enantioselektive Diskriminierung der beiden Milchsäureethylester-Enantiomere möglich ist. Hierbei erfolgt eine stärkere Wechselwirkung des L-Phenylalaninester-modifizierten Selektors mit dem D-Enantiomeren.

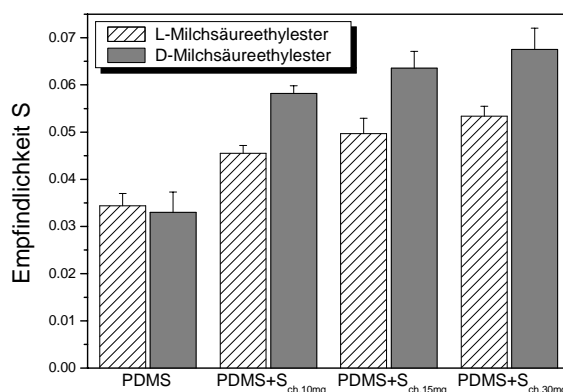


Abbildung 4.54: Empfindlichkeit S der Kalibrierung mit L- bzw. D-Milchsäureethylester

In der Chromatographie wird zur Beurteilung einer Enantiomeren-Trennung der sog. Trennfaktor α herangezogen, der als relative Retention über das Verhältnis der Retentionszeiten eines Enantiomeren-Paares an einer chiralen Trennphase definiert wird [2]. In Analogie dazu kann für die chirale Diskriminierung mit einem Sensor, die auf der unterschiedlichen Änderung der optischen Schichtdicken bei Wechselwirkung beruht, ein Trennfaktor α nach Gl. 4.3 definiert werden [158]. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass trotz der begrifflichen Analogie im Gegensatz zu einem chromatographischen System die sensorische Diskriminierung der chiralen Analyte nicht auf einem Trenneffekt beruht.

$$\alpha = \frac{\Delta(n \cdot d)_{D-Form}}{\Delta(n \cdot d)_{L-Form}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die ermittelten Trennfaktoren der unterschiedlichen Systeme sind in *Tabelle 4.4* zusammengefasst. Zunächst ist festzustellen, dass für das achirale, reine PDMS-System ein von eins geringfügig abweichender α -Wert erhalten wird. Berücksichtigt man aber die großen Fehlerbereiche der Kalibrierung in *Abbildung 4.53 (a)* so wird deutlich, dass hier erwartungsgemäß keine Diskriminierung der beiden Enantiomeren zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu findet sich für die chiralen Resorcin[4]aren-PDMS-Systeme mit α -Werten um 1,3 die enantio-selektive Diskriminierung eindeutig bestätigt.

System	α -Wert
PDMS	0,96
PDMS + S _{ch, 10mg}	1,28
PDMS + S _{ch, 15mg}	1,31
PDMS + S _{ch, 30mg}	1,30

Tabelle 4.4: Trennfaktoren der Diskriminierung

4.2.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erfolgreich eine On-Chip-Polymerisierung zum Aufbau eines Resorcin[4]aren-PDMS-Systems eingeführt und optimiert werden. Ein wesentlicher Vorteil dieser Präparationsstrategie ist darin zu sehen, dass in einem einzigen Schritt sowohl der Aufbau des PDMS-Grundgerüsts, die kovalente Einbindung des Resorcin[4]aren-Systems in das Polymergerüst als auch die kovalente Anbindung des Polymergerüsts auf dem Sensorträger erfolgen kann. Durch Anwendung der Ergebnisse zur optimierten Funktionalisierung der Glasträger-Oberflächen (vgl. *Kapitel 4.1*) konnte für die dabei erhaltenen, sensitiven Polymerschichten eine Langzeitstabilität im Flusssystem von ca. 120 Tagen erhalten werden. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten konnte im Besonderen die Reproduzierbarkeit der On-Chip-Polymerisierung und des Selektor-Einbaus sichergestellt werden.

Durch eine umfassende Charakterisierung des aufgebauten Resorcin[4]aren-PDMS-Systems konnte vor allem ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis des Wechselwirkungsverhaltens dieser Systeme in sensorischen Anwendungen in der flüssigen Phase gegeben werden. Durch eine systematische Variation der untersuchten Analyte wurde insbesondere der Beitrag der einzelnen Substrukturen des Systems untersucht und aufgeklärt. Zusammenfassend wurde gefunden:

- Hydrophobe Wechselwirkungen werden durch das apolare PDMS-Grundgerüst bestimmt
- Kein dominierender Beitrag der Alkylketten des Spacers zu hydrophoben Wechselwirkungen
- Keine dominierenden π - π -Wechselwirkungen des aromatischen Resorcin[4]aren-Grundkörpers
- Spezifische Wechselwirkungen des Selektorsystems über polare Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand

Bei spezifischen polaren Wechselwirkungen des Selektorsystems waren je nach funktioneller Gruppe des Analyten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder bei Vorhandensein von NH_2 -Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen vorherrschend. Dabei konnten sowohl strukturelle Einflüsse als auch der Einfluss einer Aktivierung bzw. Deaktivierung der zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Gruppen gefunden werden. Die Untersuchung der Wechselwirkungskinetik durch zeitaufgelöste Messungen erlaubte insbesondere eine erste Beurteilung der unterschiedlich starken Wechselwirkungen.

Als wichtige Ergänzung zur sensorischen Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens mittels Reflektometrischer Interferenzspektroskopie konnte die Mikrokalorimetrie eingesetzt werden. Durch die hier durchgeführten, mikrokalorimetrischen Untersuchungen konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass sich die Wechselwirkung des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems mit den hier betrachteten polaren Analyten aus einer endothermen Wechselwirkung mit dem PDMS-Grundgerüst und einer exothermen Wechselwirkung der polaren Analyt-Gruppen mit den funktionellen Gruppen des Selektors zusammensetzt. Die zeitliche Änderung der Wärmemengen insgesamt verdeutlicht, dass für alle Analyte jeweils zunächst die Wechselwirkung mit dem PDMS-Grundgerüst erfolgt und diese somit für die Sorption der Analyte in das Polymersystem insgesamt bestimmend ist. Erst im weiteren Verlauf kommt es zur spezifischen Wechselwirkung mit dem Resorcin[4]aren-Selektor. Damit finden sich die Ergebnisse der Schichtcharakterisierung bestätigt (vgl. *Kapitel 4.2.1*), da diese bereits auf den Einbau des Selektors überwiegend in das Polymervolumen hingewiesen haben.

Durch die Charakterisierung des Analyt-Selektor-Adduktes mittels IR- und NMR-Spektroskopie konnten die Ergebnisse der Untersuchung des Wechselwirkungsverhaltens insgesamt bestätigt und verifiziert werden.

Neben der Anwendung des achiralen Selektors auf den Nachweis von L-Aminosäuren konnte anhand der erfolgreichen enantioselektiven Diskriminierung von D- und L-Milchsäureethylester insbesondere die Möglichkeit einer chiralen Modifizierung des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems sowie das Potential der Anwendung einer solchen enantioselektiven supramolekularen Erkennungsstruktur als chiraler Sensor in der flüssigen Phase aufgezeigt werden.

Da über entsprechende Modifizierungen eine nahezu unbegrenzte Vielfalt an funktionellen Gruppen am oberen Kelchrand eingeführt werden können, stehen dem hier vorgestellten System mannigfaltige, sensorische Anwendungen in der flüssigen Phase offen. Ein interessanter Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen ist unter anderem, den Selektor in ein alternatives Polymersystem einzubinden, und somit das Gesamtsystem weiteren Verbindungsklassen, im Besonderen stark polaren Verbindungen, zu öffnen.

4.3 Hochverzweigte Polyester und mikroporöse Polymere

Neben der Charakterisierung der hochverzweigten Polyester als dünne Filme auf Glas- bzw. Siliziumsubstraten stand die Untersuchung des Wechselwirkungsverhaltens dieser Systeme mit homologen Alkoholen in der wässrigen Phase im Vordergrund. Nachfolgend erfolgte die Anwendung des gefundenen Wechselwirkungsverhaltens auf die Quantifizierung von Multi-Analytgemischen in der flüssigen Phase, auf die in Kapitel 4.4.3 ausführlich eingegangen werden soll. In Ergänzung zu den beiden HBP-Systemen wurde mit einem kommerziellen Polyimid ein mikroporöses Polymersystem parallel untersucht. Insbesondere in Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Quantifizierung von Multianalytgemischen (vgl. Kapitel 4.3.3) wurde das in Kapitel 2.6.2 vorgestellte Polyimid-System als wichtiger Sensor in Ergänzung zu den beiden HBP-Sensoren ausgewählt.

4.3.1 Charakterisierung der Polymerfilme

4.3.1.1 Hochverzweigte Polymere

Die Charakterisierung der chemischen Struktur hochverzweigter Polymerfilme und der unterschiedlichen funktionellen Gruppen erfolgte mittels FT-IR-Spektroskopie. Eine Bandenzuordnung der Schwingungen des Grundgerüsts und der funktionellen Gruppen ist in Tabelle 4.5 gemäß [159] gegeben.

<i>Grundgerüst</i>		<i>HBP-OH</i>		<i>HBP-OAc</i>	
Schwingung	Bandenlage [cm ⁻¹]	Schwingung	Bandenlage [cm ⁻¹]	Schwingung	Bandenlage [cm ⁻¹]
$\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$	3090	$\nu(\text{OH})$	3600-2600	$\nu(\text{C=O})_{\text{OAc}}$	1770
$\nu(\text{C=O})_{\text{Ester}}$	1739	$\nu(\text{C-O})$	1280	$\nu(\text{C-O})$	1274
$\nu(\text{C-C})$	1595	$\delta_{\text{i.p.}}(\text{C-H})$	1129	$\nu(\text{C-H})_{\text{aliph.}}$	2951
$\nu(\text{C-C})$	1440	$\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{C-H})$	995	$\delta_{\text{i.p.}}(\text{C-H})$	1125
$\nu(\text{C-O})_{\text{Ester}}$	1180	$\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{C-H})$	844		
$\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$	1080				
$\delta_{\text{o.o.p.}}(\text{C-H})$	750				

Tabelle 4.5: Schwingungen und Bandenlage der HBP

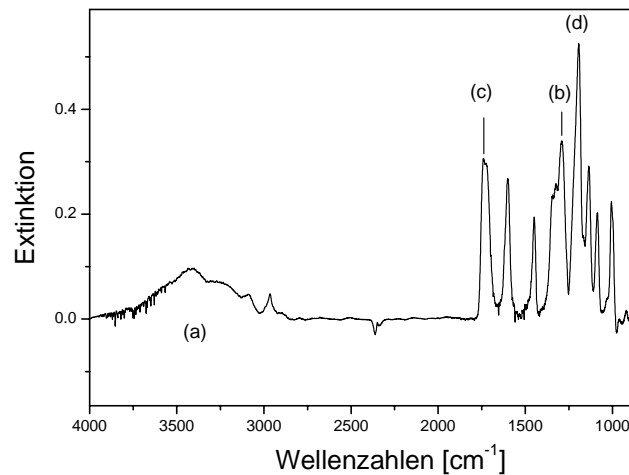


Abbildung 4.55: IR-Spektrum eines HBP-OH-Films auf Silizium

Im IR-Spektrum des HBP-OH-Films ist deutlich die breite Bande der OH-Streckschwingung ($3600 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, (a)) zu erkennen. Als weitere charakteristische Bande der funktionellen OH-Gruppe kann die C – O-Streckschwingung (1280 cm^{-1} (b)) zugeordnet werden. Charakteristische Schwingungen des Grundgerüsts sind hier die C = O-Streckschwingung (1739 cm^{-1} (c)) und die Streckschwingung der C – O-Bindung (1180 cm^{-1} (d)).

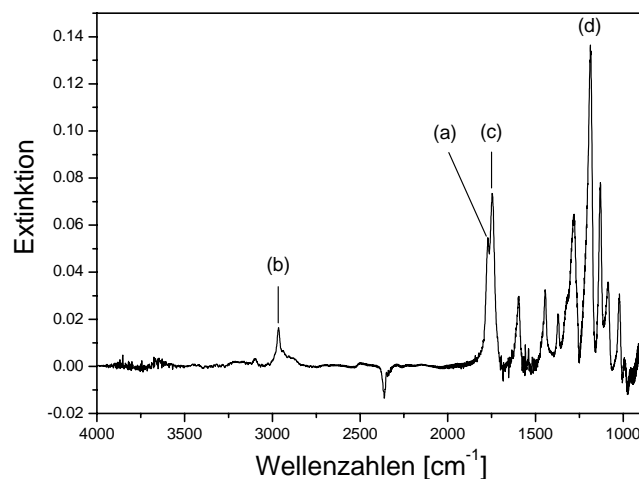


Abbildung 4.56: IR-Spektrum eines HBO-OAc-Films auf Silizium

Als charakteristische Bande der funktionellen OAc-Gruppe kann im IR-Spektrum des HBP-OAc-Films die C = O-Streckschwingung (1770 cm^{-1} (a)) als Schulter der C = O-Streckschwingung des Grundgerüsts (1739 cm^{-1} (c)) erkannt werden. Darüber hinaus sind die C – H-Streckschwingung der OAc-Gruppe (2951 cm^{-1} (b)) und die Streckschwingung der C – O-Bindung des Grundgerüsts (1180 cm^{-1} (d)) eindeutig zu finden. Obwohl die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen zum Teil sehr nahe an den Banden des Grundgerüsts

liegen, konnte somit für beide Systeme eine eindeutige Bandenzuordnung und somit eine Charakterisierung der funktionellen Gruppen bzw. der chemischen Struktur erfolgen.

Als weitere wichtige Eigenschaft wurde die Oberflächenpolarität der HBP-Filme durch statische Kontaktwinkelmessungen untersucht. Wie in *Abbildung 4.57* dargestellt, findet sich erwartungsgemäß im Vergleich zum HBP-OAc-Film für die Oberfläche des HBP-OH-Films aufgrund der polarerer Hydroxyl-Gruppen gegenüber Wasser als Testflüssigkeit ein geringerer Kontaktwinkel.

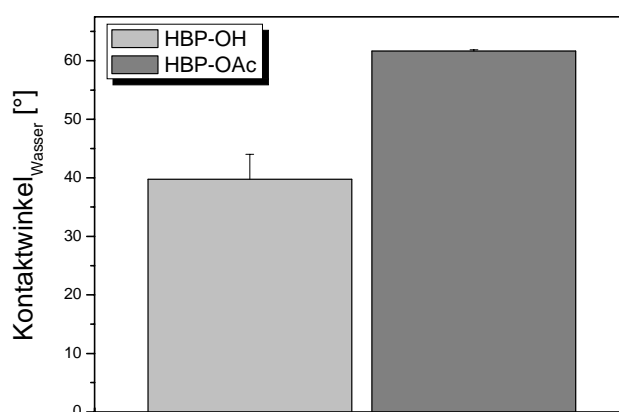


Abbildung 4.57: Kontaktwinkel der HBP-Schichten mit Wasser

Im trockenen, d.h. im ungequollenen Zustand der Filme vor der Aufnahme von Wasser, konnte somit ein deutlicher Unterschied in der Polarität der beiden Filme gefunden werden.

Die mechanische Stabilität der Filme ermöglichte eine einfache Bestimmung der Schichtdicke der präparierten Filme mittels kontaktierendem Oberflächenprofilmessgeräts. Die erhaltenen Schichtdicken unter Verwendung unterschiedlich konzentrierter Polymerlösungen finden sich in *Tabelle 4.6* zusammengestellt. Für die nachfolgende Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens in der wässrigen Phase wurden für beide HBP-Systeme Schichten der Präparationscharge I verwendet.

<i>Präparationscharge</i>	<i>Schichtdicke [nm] HBP-OH</i>	<i>Schichtdicke [nm] HBP-OAc</i>
HBP-I	486	487
HBP-II	652	695
HBP-III	740	---

Tabelle 4.6: Schichtdicke der HBP-Filme unterschiedlicher Präparationschargen

4.3.1.2 Polyimid

Wie in *Kapitel 3.4.3* dargestellt, wurden die Polyimidfilme durch On-Chip-Imidisierung einer Polyamidsäure erhalten. Der Verlauf der Imidisierung dieses polymeren Precursors wurde mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt. Dadurch konnte insbesondere der zur Imidisierung notwendige Tempersschritt (*hard-bake*) soweit optimiert werden, dass eine vollständige Umwandlung des Precursors gewährleistet war.

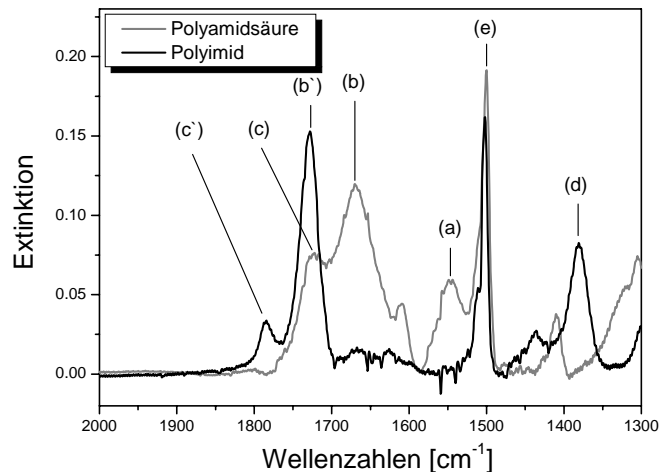


Abbildung 4.58: IR-Spektrum von Polyamidsäure und Polyimid

Deutliches Charakteristikum für die vollständige Umwandlung der Polyamidsäure in die Imidstruktur ist das Fehlen der C – N – H-Schwingung (1550 cm^{-1} (a)) der Amidgruppe im IR-Spektrum des Polyimids (*Abbildung 4.58*). Ferner ist eine Verschiebung der C = O-Schwingungen im Säureamid (1640 cm^{-1} (b) bzw. 1720 cm^{-1} (c)) zu höheren Wellenzahlen im Spektrum des Polyimids zu beobachten (b') bzw. (c'), da die C = O-Gruppe nach dem Ringschluss in ein starrer System eingebunden ist, und somit die entsprechende Schwingung energiereicher ist. Als weitere, charakteristische Bande für das Polyimidsystem bildet sich die Bande der C – N – C-Bindung des Imidringes aus (1377 cm^{-1} (d)). Die Schwingungen des aromatischen Grundgerüsts finden sich in beiden Spektren (1510 cm^{-1} (e)).

Die Oberflächenspannungen von Polyamidsäure- und Polyimidfilmen wurden aus den Kontaktwinkeln mit den Testflüssigkeiten Wasser, Formamid und Benzylalkohol (*Abbildung 4.59*) nach der in *Abschnitt 2.8.2* beschriebenen Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble ermittelt.

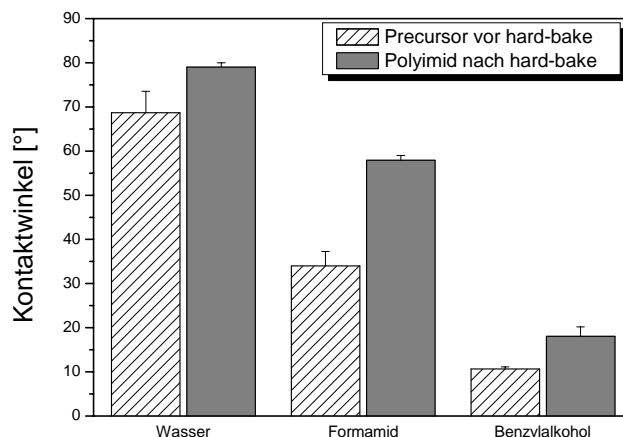


Abbildung 4.59: Kontaktwinkel des Precursors und des Polyimids mit unterschiedlichen Testflüssigkeiten

Während der disperse Anteil der Oberflächenspannungen der Filme wie in *Tabelle 4.7* dargestellt vor und nach dem *hard-bake* sehr ähnlich ist, kommen die strukturellen Änderungen während des Temperschlitts sehr deutlich in einem geringeren, polaren Anteil nach dem *hard-bake* zum Ausdruck.

Beschichtung	σ^d [mN/m ²]	σ^d [mN/m ²]	σ [mN/m ²]
Precursor vor <i>hard-bake</i>	54,11	53,11	107,22
Polyimid nach <i>hard-bake</i>	42,98	50,46	93,44

Tabelle 4.7: Oberflächenspannungen des Precursors und des Polyimids

Vergleicht man den Kontaktwinkel_{Wasser} für den Polyimidfilm ($\Theta_{\text{Wasser, PI}} = 79^\circ$) mit den Kontaktwinkeln der beiden HBP-Filme ($\Theta_{\text{Wasser, HBP-OH}} = 40^\circ$ bzw. $\Theta_{\text{Wasser, HBP-OAc}} = 62^\circ$), so wird deutlich, dass sich der PI-Film im ungequollenen Zustand durch eine deutlich geringere Polarität auszeichnet.

Neben den Änderungen in der Polymerstruktur während des *hard-bake*-Schrittes wurde auch eine Abnahme der physikalischen Schichtdicken der Filme von 30 – 40% beobachtet. Diese Abnahme kann zum einen auf das weitere Austreiben von Lösungsmittel, vor allem aber auch auf eine kompaktere und vernetzte Struktur insgesamt zurückgeführt werden. Ein Vergleich der AFM-Aufnahmen der Filme vor und nach dem *hard-bake* in *Abbildung 4.60* lässt erkennen, dass sich eine kompaktere und homogenere Oberfläche ausbildet. Insbesondere Oberflächendefekte bzw. eine Beschädigung durch ein Aufreißen der Filme unter der thermischen Belastung des *hard-bake*-Schrittes konnten jedoch ausgeschlossen werden.

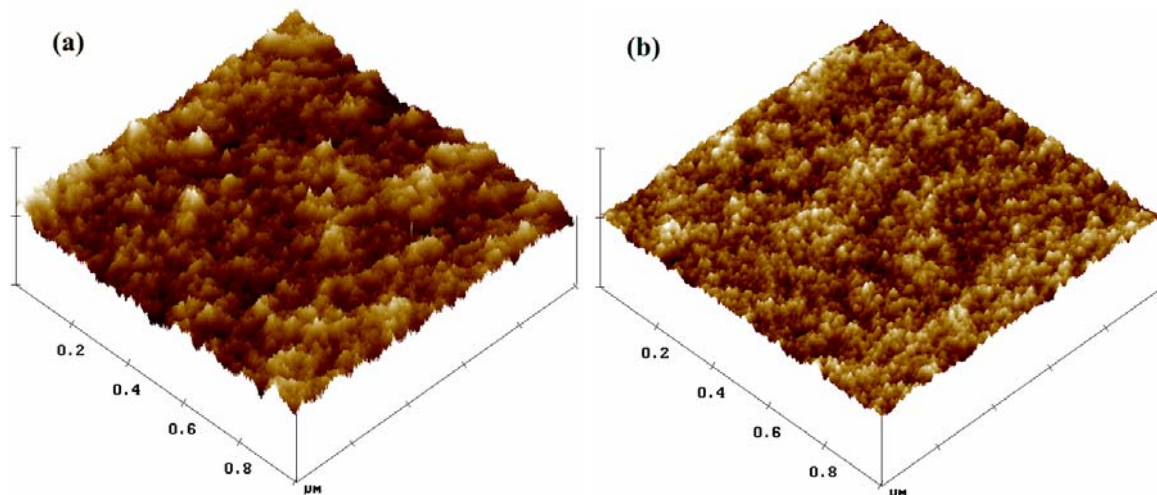


Abbildung 4.60: AFM-Aufnahme einer Polyamidsäureschicht (a) und einer Polyimidschicht nach dem *hard-bake*-Schritt (b)

Aufgrund der drastischen Schichtdickenabnahme der Filme während der Präparation wurde für das vorliegende System der Einfluss der Konzentration der Polyamidsäurelösung in NMP und der Coating-Geschwindigkeit auf Schichtdicke und Brechungsindex der erhaltenen Polyimidfilme nach dem *hard-bake* mittels spektraler Ellipsometrie untersucht.

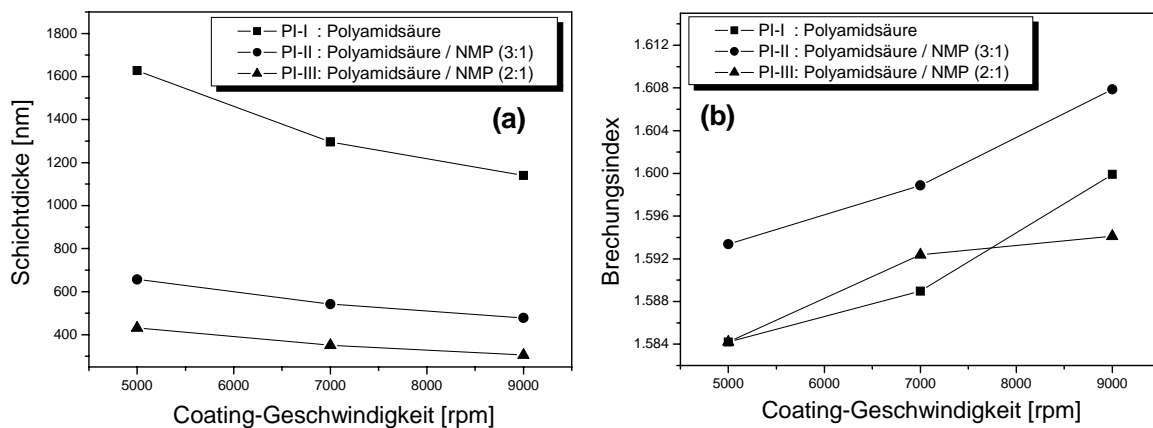


Abbildung 4.61: Einfluss der Coating-Parameter auf Schichtdicke (a) und Brechungsindex (b) der Polyimidfilme nach dem *hard-bake*

Wie *Abbildung 4.61* (a) zeigt, ergibt sich ein deutlicher Einfluss der Konzentration der Polyamidsäurelösung auf die erhaltene Schichtdicke, während der Einfluss der Coating-Geschwindigkeit eine geringere Auswirkung zeigt. Ferner geht eine Erhöhung der Coating-Geschwindigkeit für alle drei Lösungskonzentrationen mit einer Vergrößerung des Brechungsindex einher. Unabhängig von der Lösungskonzentration ergibt sich somit für eine größere Coating-Geschwindigkeit ein kompakterer und optisch dichter Polyimidfilm. Die Schichtdicke der Filme, die für RfS-Messungen verwendet wurden, finden sich in *Tabelle*

4.8 zusammengestellt. Aufgrund der mechanischen Stabilität der PI-Filme war hier in Ergänzung der Messungen mit spektraler Ellipsometrie (SE) eine Schichtdickenbestimmung mittels kontaktierendem Oberflächenprofilmessgeräts (OP) möglich. Ein Vergleich mit den durch SE bestimmten Schichtdicken ergibt für diese einfache und rasche Bestimmungsmethode eine gute Übereinstimmung.

Präparationscharge	Schichtdicke _{OP} [nm] Polyimid	Schichtdicke _{SE} [nm] Polyimid
PI-II	440	432
PI-III	675	657

Tabelle 4.8: Schichtdicke der PI-Filme für RIfS-Messungen

4.3.2 Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens

Um das sensorische Potential hochverzweigter Polyester in der flüssigen Phase zu untersuchen und im Besonderen deren Wechselwirkungsverhalten zu charakterisieren, wurden in Kombination mit dem Polyimid-Sensor zunächst Einzelanalytmessungen durchgeführt. Um einen Vergleich des Wechselwirkungsverhaltens dieser Systeme in der Gas- und Flüssigphase zu ermöglichen, wurde in Analogie zu Untersuchungen in [104] die homologe Alkoholreihe von Methanol bis 1-Pentanol als Modellanalyte mit bekannten Moleküleigenschaften [160], [161] herangezogen (Tabelle 4.9). Diese Alkohole wurden jeweils in einer Konzentrationsreihe von 0 bis 16 g/l vermessen.

Alkohol	Volumen [nm ³]	Dipolmoment [D]
Methanol	0,068	1,70
Ethanol	0,097	1,69
1-Propanol	0,125	1,68
1-Butanol	0,152	1,66
1-Pentanol	0,180	1,65

Tabelle 4.9: Eigenschaften der untersuchten homologen Alkohole

4.3.2.1 Einzelanalytkalibrierung unter Auswertung der Signalhöhen am Ende der Analytexposition

Als Ergebnis der Einzelanalytkalibrierungen sind in *Abbildung 4.62* die Kalibrierkurven unter Auswertung der Signalhöhen am Ende der Analytexposition bzw. in *Abbildung 4.63* die Empfindlichkeiten als Steigung der Kalibriergeraden bzw. als Anfangssteigung der Kalibrierkurven dargestellt.

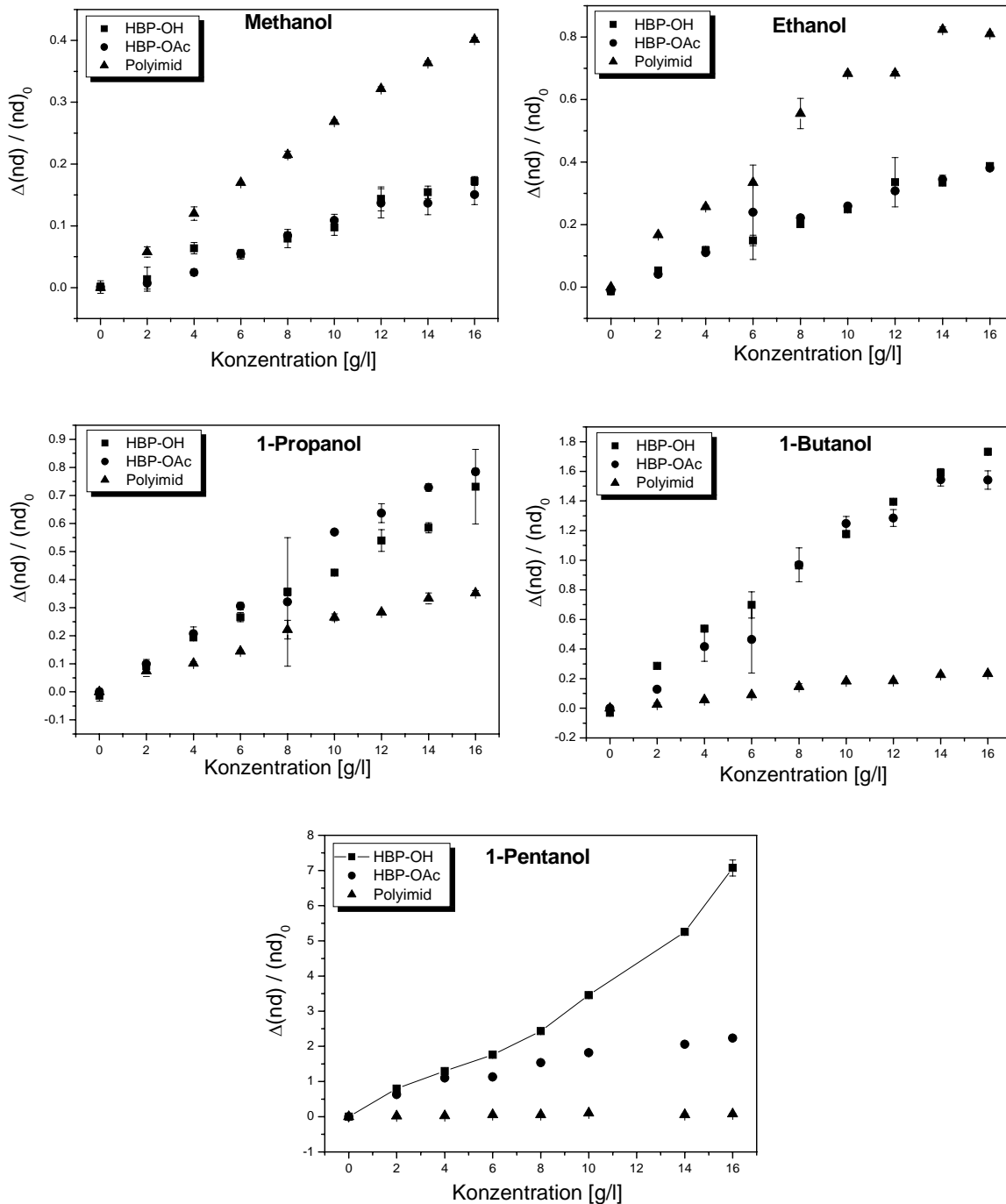


Abbildung 4.62: Kalibrierkurven der Einzelanalytkalibrierungen

Ein Vergleich der Ergebnisse für den HBO-OH-Sensor und HBP-OAc-Sensor zeigt, dass die Empfindlichkeiten für beide Systeme mit länger werdender Alkylkette des Alkohols zunehmen. Dabei ist auffallend, dass sich für Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol trotz unterschiedlicher funktioneller Gruppen der beiden HBP-Systeme jeweils vergleichbare Empfindlichkeiten ergeben, während der HBP-OH-Sensor im Vergleich zum HBO-OAc-System bei Wechselwirkung mit 1-Pentanol eine drastisch größere Empfindlichkeit zeigt. Für diese Wechselwirkung wurde bei höheren Konzentrationen darüber hinaus ein nicht-linearer Konzentrationsverlauf der Kalibrierkurve gefunden, d.h. die Änderung der optischen Schichtdicke des HBP-OH-Sensors bei Wechselwirkung mit 1-Pentanol ist überproportional groß (vgl. Abbildung 4.62, durchgezogene Linie). Somit findet sich für den HBP-OH-Sensor für diesen Analyten ein Sorptionsverhalten nach Flory-Huggins.

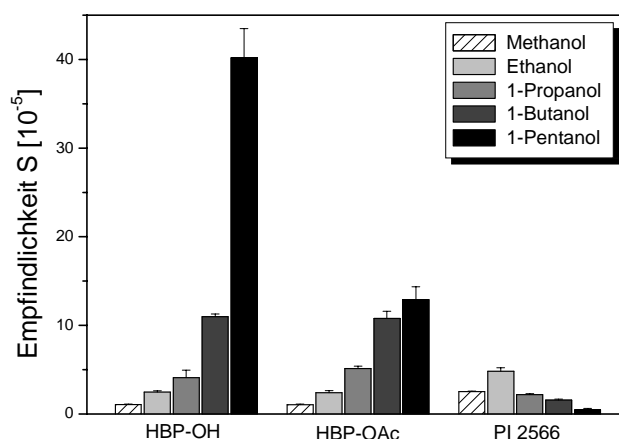


Abbildung 4.63: Empfindlichkeiten als Steigung der Kalibrierkurven

Für den Polyimid-Sensor wird die größte Empfindlichkeit für Ethanol gefunden, während aus der Wechselwirkung mit allen drei höheren Homologen eine deutlich geringere Empfindlichkeit resultiert. Für 1-Propanol und 1-Butanol zeigt der Verlauf der Kalibrierkurven bei höheren Konzentrationen darüber hinaus eine Sorption nach Langmuir mit einem Sättigungseffekt an.

4.3.2.2 Charakterisierung der Wechselwirkungskinetik

Neben der Empfindlichkeit der einzelnen Sensoren, die aus der Größe der konzentrationsabhängigen Änderungen der optischen Schichtdicke bei Wechselwirkung mit den einzelnen Alkoholen resultiert, ist im Besonderen die Wechselwirkungskinetik, die die einzelnen Sensoren zeigen, von großem Interesse. Um diese zu charakterisieren wurden im Rahmen der

vorliegenden Arbeit zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Als Ergebnis dieser zeitaufgelösten Messungen sind in *Abbildung 4.64* bis *Abbildung 4.66* die Änderungen der optischen Schichtdicke der drei Sensoren bei Wechselwirkung mit den homologen Alkoholen in Abhängigkeit der Konzentration und der Zeit dargestellt.

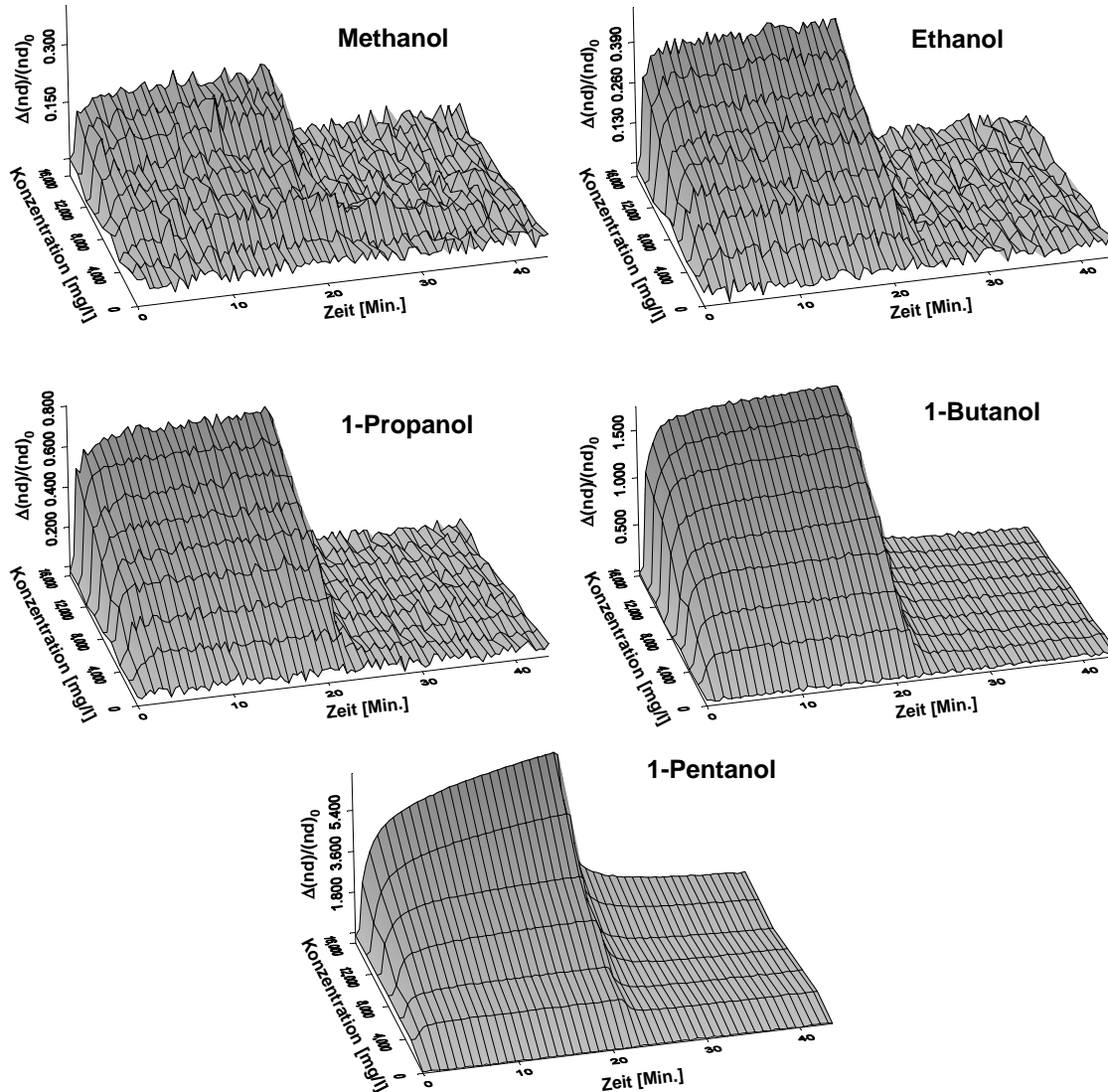


Abbildung 4.64: Wechselwirkungskinetik des HBP-OH-Sensors

Für den HBP-OH-Sensor ergibt sich für alle fünf Alkohole eine sehr rasche Wechselwirkungskinetik, bei der jeweils der Gleichgewichtszustand und die vollständige Rückkehr zur Basislinie innerhalb weniger Sekunden vollständig erreicht werden. Wenngleich für 1-Pentanol bei höheren Konzentrationen der Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht wird, wird auch für diesen Analyten die Wechselwirkung durch eine vergleichbar rasche Sorption und Desorption unter vollständiger Rückkehr zur Basislinie bestimmt.

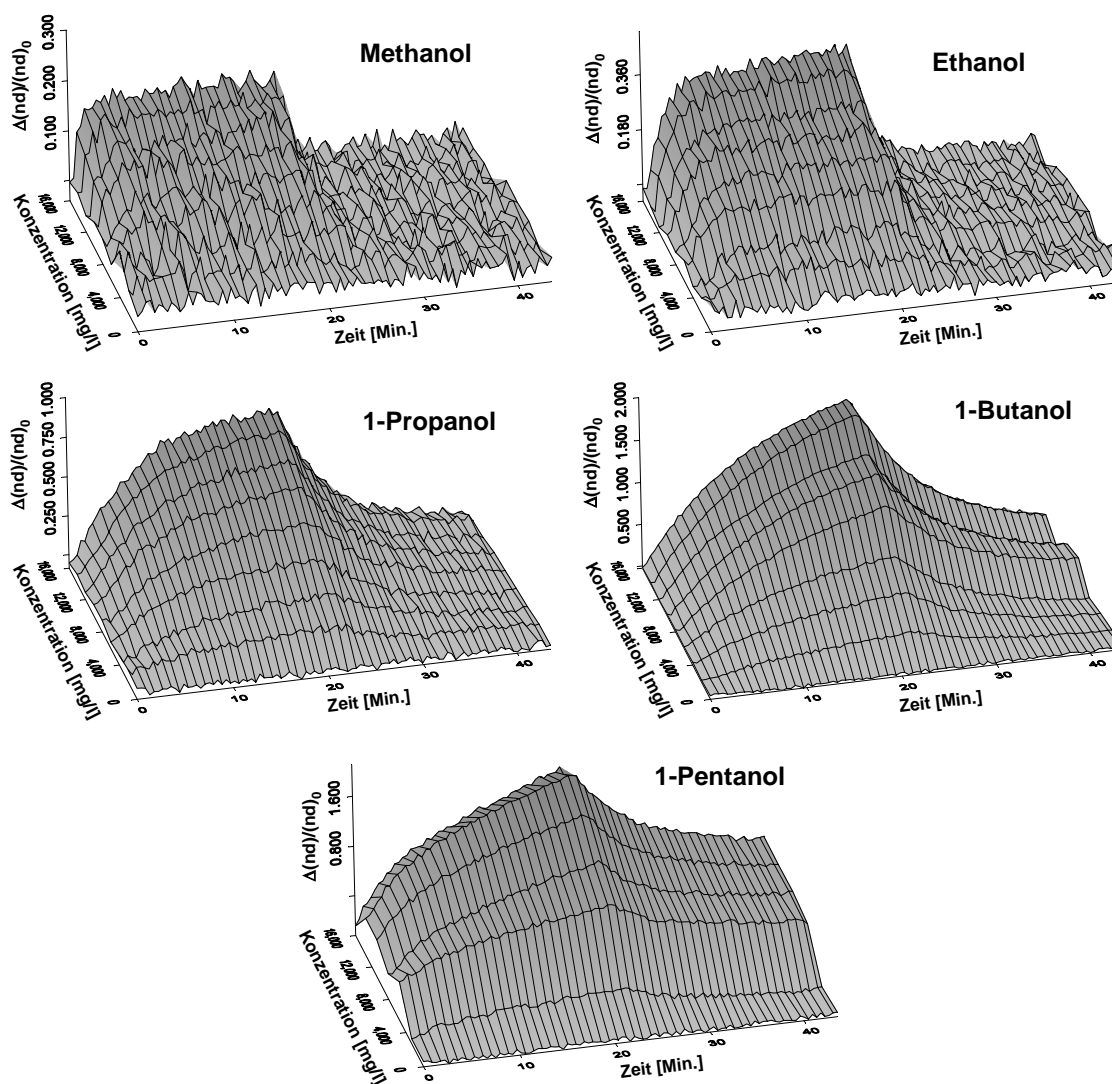


Abbildung 4.65: Wechselwirkungskinetik des HBP-OAc-Sensors

Im Gegensatz dazu wird für den HBP-OAc-Sensor lediglich für Methanol und Ethanol eine rasche Sorption unter Erreichung des Gleichgewichtszustandes und eine rasche Desorption unter vollständiger Rückkehr zur Basislinie beobachtet. Für alle drei länger-kettigen Alkohole ergibt sich eine deutlich langsamere Wechselwirkungskinetik. So wird für 1-Butanol und 1-Pentanol weder der Gleichgewichtszustand noch eine vollständige Rückkehr zur Basislinie innerhalb der Analytexposition bzw. der Spülzeit erreicht.

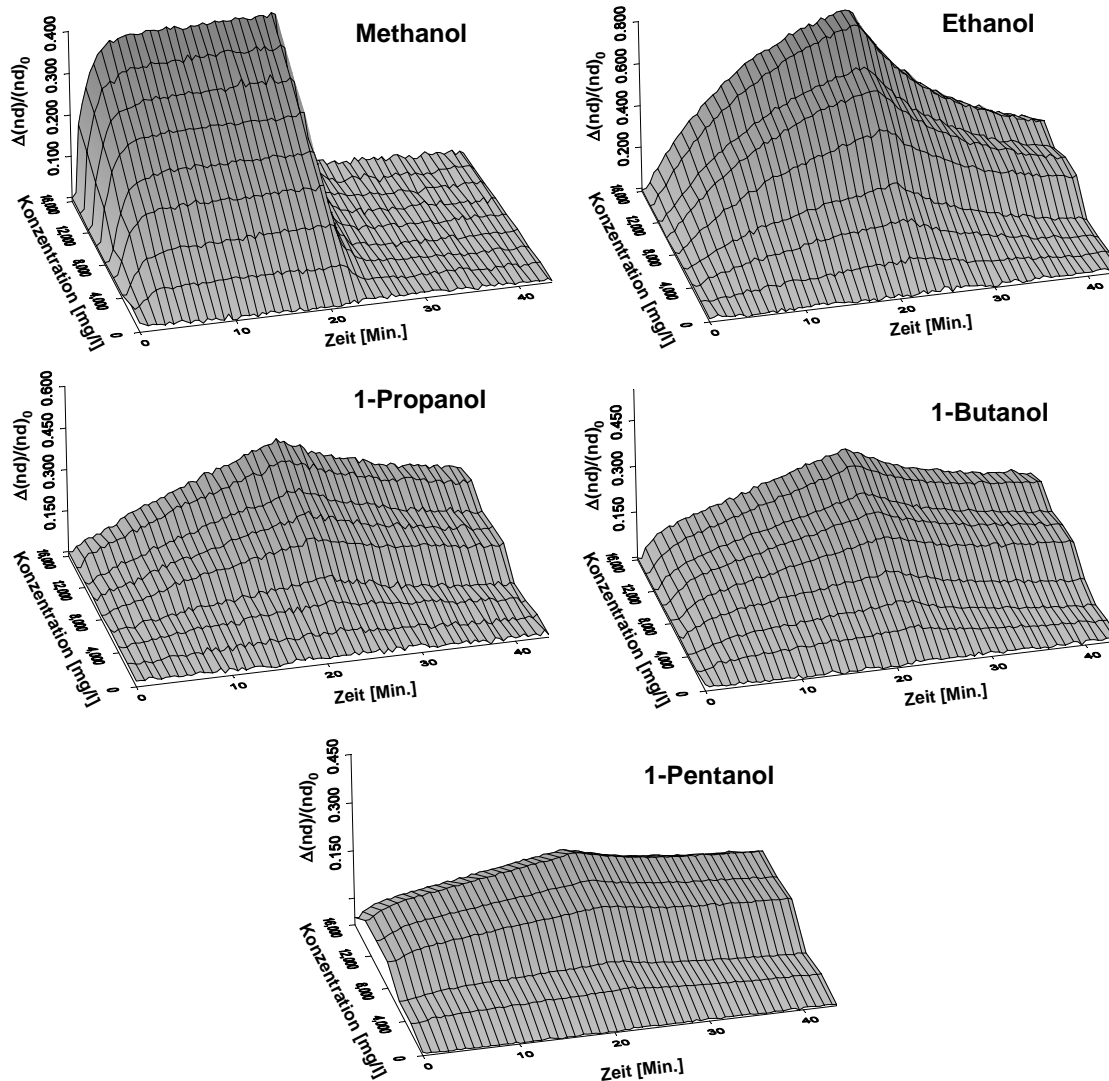


Abbildung 4.66: Wechselwirkungskinetik des PI-Sensors

Einen drastischen Unterschied der Wechselwirkungskinetiken wurde für den PI-Sensor gefunden. Lediglich für Methanol konnte eine rasche Sorption und Desorption beobachtet werden. Die Wechselwirkung mit allen vier größeren Alkoholen zeichnet sich durch eine deutlich langsamere Kinetik aus. Für 1-Butanol und 1-Pentanol ist die Sorption bereits weitestgehend gehindert.

Zusammenfassend wurden für alle drei Sensoren bei Wechselwirkung mit den betrachteten Alkoholen sowohl bezüglich Empfindlichkeit als auch hinsichtlich Wechselwirkungskinetik deutliche Unterschiede gefunden. Auf der Basis dieser Ergebnisse soll im Folgenden sowohl für die beiden hochverzweigten Polymersysteme als auch für das mikroporöse Polyimid das gefundene Wechselwirkungsverhalten mit strukturellen Eigenschaften der Polymersysteme diskutiert und mögliche Wechselwirkungsmechanismen aufgestellt werden.

4.3.2.3 Diskussion des Wechselwirkungsverhaltens der HBP-Sensoren

In [104] findet sich eine Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten hochverzweigten Polyester gegenüber homologen Alkoholen in der Gasphase. Um Hinweise auf mögliche Wechselwirkungsmechanismen zu erhalten, ist an dieser Stelle ein direkter Vergleich der Empfindlichkeiten für die Wechselwirkung in der Gasphase und in der flüssigen Phase sinnvoll (*Abbildung 4.67*). In der Gasphase ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang der erhaltenen Empfindlichkeiten mit den jeweils vorliegenden polaren funktionellen Gruppen der sensitiven Schicht. So nimmt die Empfindlichkeit mit längerer Alkylkette, also sinkendem Dipolmoment des Alkohols (vgl. *Tabelle 4.9*) ab. Ebenso ergibt sich für den HBP-OH-Sensor mit der polareren Hydroxyl-Gruppe jeweils eine stärkere Wechselwirkung. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den gefundenen Unterschieden in der Oberflächenpolarität der beiden HBP-Filme in trockenem bzw. un-gequollenem Zustand vor Aufnahme von Wasser (vgl. *Kapitel 4.3.1*).

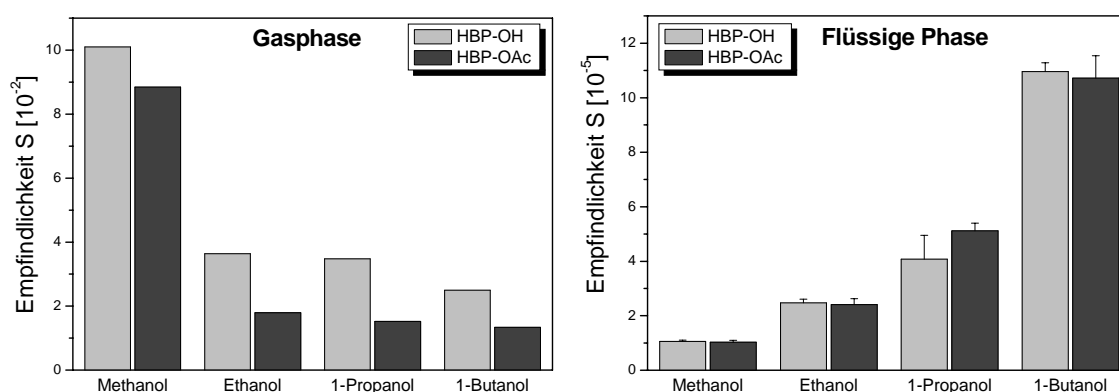


Abbildung 4.67: Vergleich der Empfindlichkeiten der HBP-Sensoren in der Gasphase und in der flüssigen Phase

Im Gegensatz dazu nimmt die Empfindlichkeit bei Wechselwirkung in der flüssigen Phase mit längerer Alkylkette deutlich zu. Darüber hinaus findet sich für Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol kein deutlicher Unterschied in den jeweiligen Empfindlichkeiten der beiden unterschiedlichen HBP-Sensoren. Bei der Wechselwirkung in der flüssigen Phase kommt den unterschiedlichen funktionellen Gruppen somit eine deutlich geringere Bedeutung zu. Zur Erklärung dieser Tatsache ist zu berücksichtigen, dass für die HBP-Filme aufgrund ihrer polaren Gruppen und der daraus resultierenden Oberflächenpolarität nach Einbau in das Fluidiksystem eine deutliche Quellung der Filme beobachtet wurde. Exemplarisch ist in *Abbildung 4.68* die Quellung eines HBP-OAc-Films über die ersten 16 Stunden nach Einbau

in das Flusssystem gezeigt. Für beide Systeme konnte erst nach einer Konditionierung über einen Zeitraum von ca. 2 Tagen eine konstante Basislinie erreicht werden.

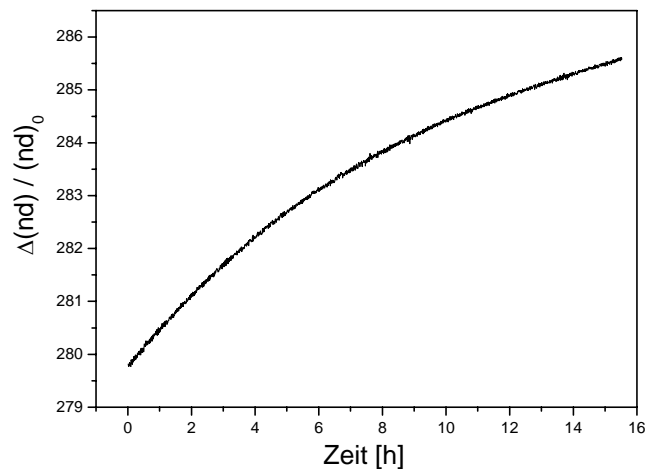


Abbildung 4.68: Quellung des HBP-OAc-Films in Wasser nach Einbau in das Fluidiksystem

Durch die starke Aufnahme und Einlagerung von Wasser in die Polymerfilme kommt es zur Hydratisierung der polaren funktionellen Gruppen, so dass diese Reaktionszentren, wie in *Abbildung 4.69* schematisch dargestellt, für Wechselwirkungen mit Analytmolekülen weitestgehend abgeschirmt sind. Dieser Effekt wird durch die hochverzweigte Polymerstruktur noch zusätzlich begünstigt. Die Empfindlichkeit der gequollenen HBP-Filme wird somit im Wesentlichen durch die Interaktion der apolaren Alkylreste der Alkohole mit dem apolaren, aromatischen Grundgerüst bestimmt.

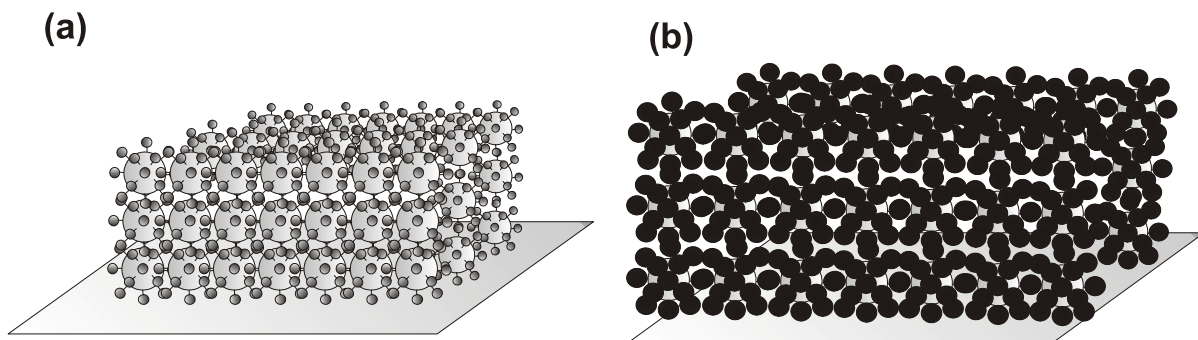


Abbildung 4.69: Schematische Darstellung der HBP-Filme in ungequollenem (a) und gequollenem (b) Zustand nach Aufnahme von Wassermolekülen unter „Abschirmung“ funktioneller Gruppen

Bei der Diskussion der beobachteten Unterschiede bezüglich der Wechselwirkungskinetiken der beiden HBP-Systeme ist im Besonderen der Einfluss des Verzweigungsgrades der Polymersysteme sowie der makromolekularen Architektur insgesamt zu berücksichtigen. Wie in *Kapitel 2.6.2* angeführt, wird diese durch relativ schwache Kräfte zwischen den einzelnen

globularen Polymermakromolekülen bestimmt, wobei insbesondere unterschiedliche Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu berücksichtigen sind. Da nach *Tabelle 2.2* der Verzweigungsgrad der beiden hier betrachteten HBP-Systeme annähernd identisch ist, ist die deutlich langsamere Sorption und Desorption größerer homologer Alkohole bei Wechselwirkung mit dem HBP-OAc-Sensor auf eine kompaktere makromolekulare Architektur und auf ein geringeres freies Volumen insgesamt zurückzuführen. Dagegen deutet die im Falle des HBP-OH-Sensor für alle betrachteten Alkohole gefundene rasche Wechselwirkungskinetik darauf hin, dass die makromolekulare Struktur trotz der vorhandenen Hydroxyl-Gruppen offenbar nur in geringerem Umfang durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt wird, und ein größeres freies Volumen zugänglich ist. Die Unterschiede in der makromolekularen Struktur der beiden HBP-Systeme werden bei Betrachtung der Wechselwirkung mit 1-Pentanol besonders deutlich. Obwohl die hydrophobe C-5-Kette eine deutliche Wechselwirkung mit dem apolaren, aromatischen Grundgerüst ermöglicht, ist die Sorption im Falle des HBP-OAc-Sensors kinetisch gehindert. Dagegen erfolgt die Einlagerung von 1-Pentanol bei höheren Konzentrationen in das HBP-OH-System unter drastischer Aufweitung der makromolekularen Struktur insgesamt, resultierend in einer überproportional großen optischen Schichtdickenänderung.

Auf die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik durch Reorganisation der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen unter Beeinflussung der makromolekularen Struktur des HBP-OH-System soll in *Kapitel 4.3.4* ausführlicher eingegangen werden.

4.3.2.4 Diskussion des Wechselwirkungsverhaltens des PI-Sensors

Im Falle des Polyimid-Sensors sind die erhaltenen Empfindlichkeiten und die beobachteten Wechselwirkungskinetiken auf die Mikroporosität der Polymerstruktur zurückzuführen. In [162] konnte für die Porengrößenverteilung des hier betrachteten Polyimids durch PALS-Messungen eine mittlere Porengröße von $0,118 \text{ nm}^3$ bestimmt werden. Ein Vergleich mit den in *Tabelle 4.9* angegebenen Molekülgrößen zeigt, das Methanol kleiner als das im Polymer frei zugängliche freie Volumen ist, und damit sowohl eine rasche Sorption als auch eine rasche Desorption dieses Alkohols möglich ist. Im Gegensatz dazu ist die Sorption von 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol, die ein größeres Molekülvolumen als das zugängliche freie Volumen zeigen, deutlich kinetisch gehindert. Somit fungiert der Polyimidfilm, wie in *Abbildung 4.70* dargestellt, quasi als „molekulares Sieb“ und erlaubt eine Diskriminierung unterschiedlicher Analyte aufgrund ihrer Molekülgröße.

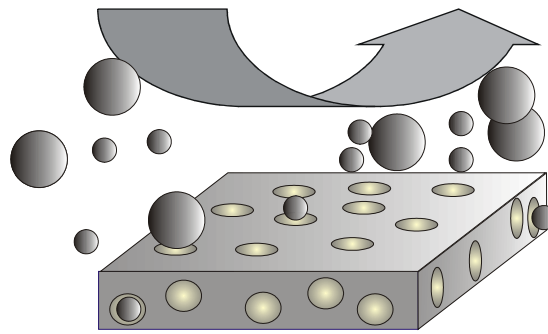


Abbildung 4.70: Schematische Darstellung der Molekularsieb-Eigenschaften des mikroporösen Polyimid-Systems

Neben den zugänglichen Poren als Volumeneffekt wirken sich aber auch Oberflächeneffekte auf das Wechselwirkungsverhalten aus. Ganz allgemein ist bei glasartigen, mikroporösen Polymeren im Polymervolumen durch eine größere physikalische Vernetzung (Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen) der Polymerketten eine starrere, rigide makromolekulare Struktur gegeben, während sich die Polymerketten an der Oberfläche durch eine größere Beweglichkeit auszeichnen [163], [164]. Werden sensitive Polymerfilme unterschiedlicher Dicke betrachtet, so wird aufgrund dieser Unterschiede in der Beweglichkeit zwischen oberflächennahen Polymerketten und Polymerketten im Volumen auch eine unterschiedliche Wechselwirkungskinetik zu erwarten sein, da sich ein unterschiedlicher Beitrag der Sorption in bzw. durch oberflächennahe Polymerketten in das Polymervolumen hinein an der Gesamtkinetik ergibt. In *Abbildung 4.71* ist die Wechselwirkungskinetik unterschiedlich dicker Polyimidfilme bei Wechselwirkung mit Ethanol gezeigt.

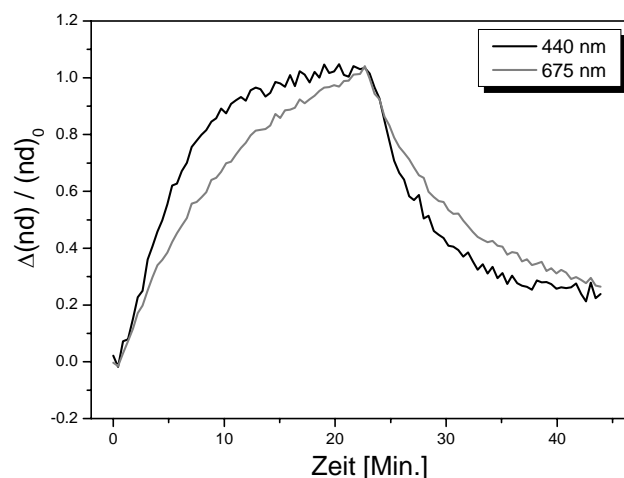


Abbildung 4.71: Wechselwirkungskinetik unterschiedlich dicker PI-Filme bei Wechselwirkung mit Ethanol (Konzentration 16 g/l)

Erwartungsgemäß findet sich für den dickeren Polyimidfilm eine langsamere Sorption in das Polymervolumen hinein. Somit ergibt sich die Möglichkeit, durch Verwendung unterschiedlich dicker sensitiver Schichten auf die Wechselwirkungskinetik des PI-Sensors Einfluss zu nehmen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur als interessante Möglichkeit der Modifizierung derartiger Polymersysteme die Charakterisierung von Ionenstrahlmodifizierten Polyimidfilmen beschrieben ist [165], [166]. Durch den Ionenstrahl können Änderungen in der chemischen Struktur der Polymerfilme erreicht werden, die auch eine Auswirkung auf die Wechselwirkungskinetik erwarten lassen.

4.3.3 Quantifizierung quartärer Gemische

Wie in *Kapitel 4.3.2* gezeigt, wurde für alle drei betrachteten Sensoren bei Wechselwirkung mit homologen Alkoholen ein unterschiedliches Wechselwirkungsverhalten und im Besonderen eine unterschiedliche Wechselwirkungskinetik gefunden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte dies auf die Quantifizierung eines quartären Gemisches aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol unter Verwendung der in *Kapitel 2.8* beschriebenen Methoden und Ansätze angewandt werden. Im Folgenden soll kurz auf den Versuchsplan und den Messmodus eingegangen werden, bevor die Ergebnisse für die unterschiedlichen Datenauswertungsstrategien diskutiert und vergleichend gegenübergestellt werden.

4.3.3.1 Versuchsplan und Messmodus

Den Untersuchungen wurden zwei ineinander geschachtelte vollfaktorieller Versuchspläne zu Grunde gelegt, aus dem sich zwei unterschiedliche Datensätze ergaben. Zum einen ein Kalibrierdatensatz, in dem jeder der vier Alkohole in vier unterschiedlichen, äquidistanten Konzentrationsstufen im Konzentrationsbereich von 0 bis 15 g/l vermessen wurden, so dass $4^4 = 256$ Gemische zur Kalibrierung Verwendung fanden. Zur Validierung stand ein Validierdatensatz zur Verfügung, in dem jeder Alkohol in drei unterschiedlichen Konzentrationsstufen im Konzentrationsbereich 2,5 g/l bis 12,5 g/l vermessen wurde. Somit ergaben sich $4^3 = 81$ Gemische zur Validierung. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass in Kalibrier- und Validierdatensatz unterschiedliche Konzentrationsstufen vermessen wurden. Daraus ergibt sich, dass die Vorhersage der unabhängigen Testdaten des Validierdatensatzes mit der Quantifizierung von unbekanntem Konzentrationen gleichzusetzen ist, und somit die

Leistungsfähigkeit der Auswertemethode in besonderem Maße beurteilt werden kann [124]. Um die zeitliche Information der Sensorsignale zu erfassen, wurden pro Sensor 78 Messzeitpunkte aufgenommen, so dass zur Datenauswertung insgesamt 234 Messzeitpunkte (MZP) zur Verfügung standen.

4.3.3.2 Datenauswertung durch Hauptkomponentenregression (PCR)

Die Datenauswertung der zeitaufgelösten Gemischmessungen erfolgte zunächst durch eine Hauptkomponentenregression (PCR). Hierbei wurde sowohl ein Modell pro Analyt erstellt (PLS1) als auch für alle vier Analyte ein Modell verwendet (PLS2). Als Ergebnis der Vorhersage mittels PLS1 unter Verwendung von drei Hauptkomponenten für die Auswertung bzw. mittels PLS2 unter Verwendung von vier Hauptkomponenten ist in *Abbildung 4.72* bzw. *Abbildung 4.73* die jeweils vorhergesagte Konzentration der wahren Konzentration der einzelnen Alkohole im Gemisch gegenübergestellt.

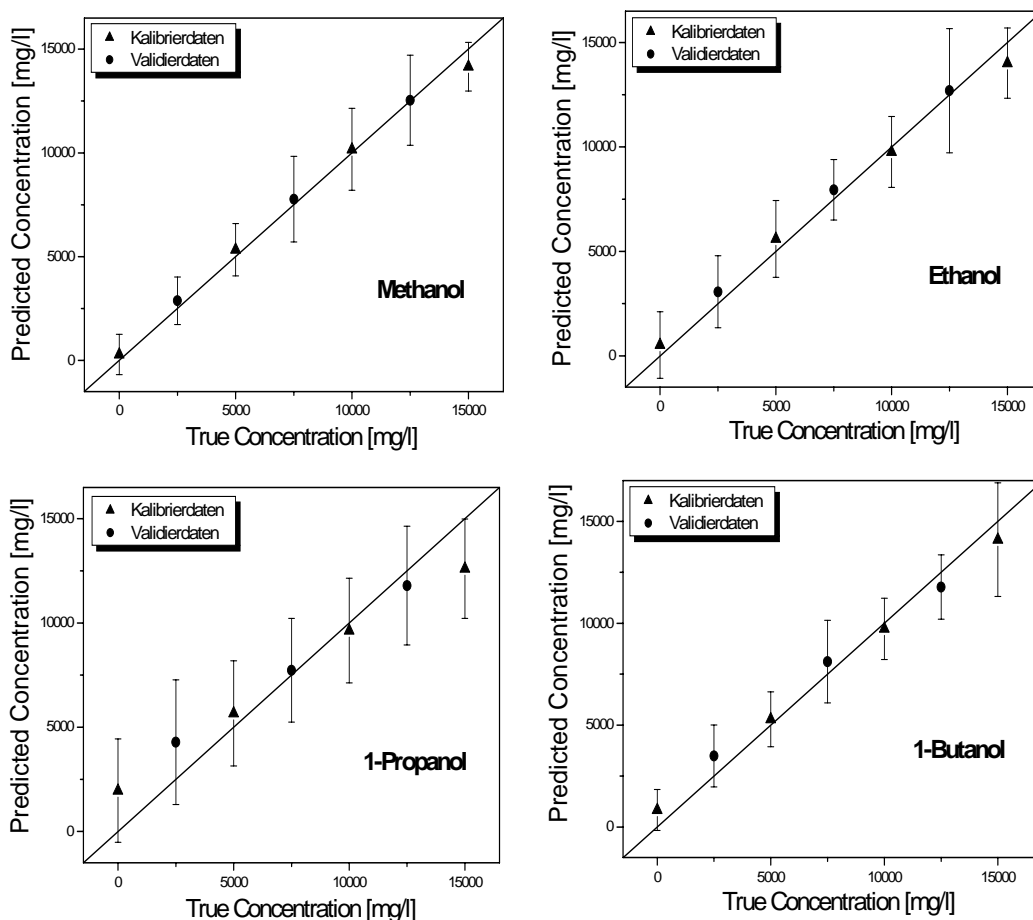


Abbildung 4.72: True-Predicted-Plots für die Vorhersage mit PLS 1 unter Verwendung von drei Hauptkomponenten

Neben einem großen Vorhersagefehler der Kalibrier- und Validierdaten insgesamt, lassen beide Auswertungen einen systematischen Fehler in der Vorhersage von Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol erkennen. Hierbei werden jeweils die niedrigen Konzentrationen dieser drei Alkohole im Gemisch zu hoch bzw. die höheren Konzentrationen zu niedrig vorhergesagt. Darüber hinaus ist der Vorhersagefehler für die Validierdaten im Besonderen für höhere Konzentrationen größer als der Vorhersagefehler der Kalibrierdaten.

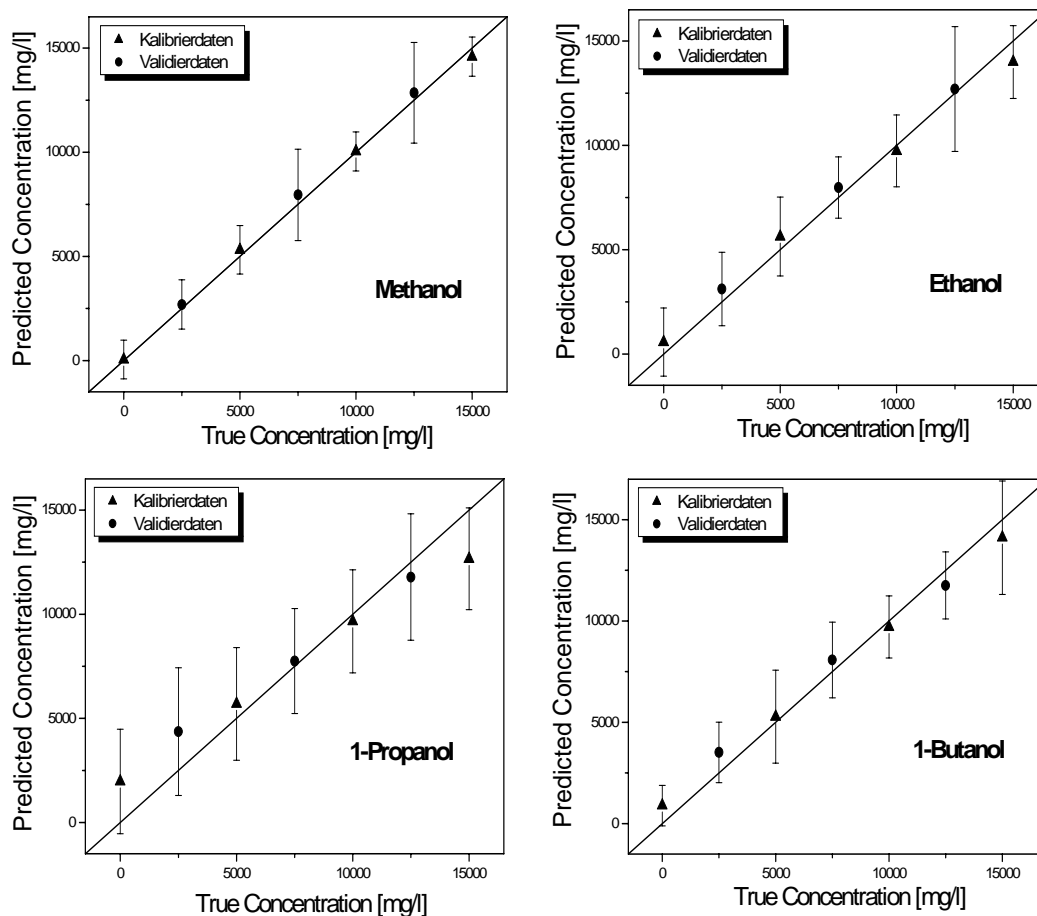


Abbildung 4.73: True-Predicted-Plots für die Vorhersage mit PLS 2 unter Verwendung von vier Hauptkomponenten

Eine weitere Diskussion der Datenauswertung von zeitaufgelösten Messungen mittels Hauptkomponentenregression soll in Kapitel 4.3.3.4 im direkten Vergleich mit der Datenauswertung unter Verwendung künstlicher neuronaler Netze erfolgen.

4.3.3.3 Datenauswertung mit Künstlichen Neuronalen Netzen unter Variablenselektion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die in *Kapitel 2.8.2* vorgestellten Feedforward-Backpropagation-Netzwerke verwendet, wobei für jeden Analyten im Gemisch ein separates Netz trainiert wurde. Die in *Abbildung 4.74* dargestellte Netztopologie bestand aus je einem Neuron in der Ausgabeschicht und fünf Neuronen in der verdeckten Schicht, während die Anzahl der Neuronen in der Eingabeschicht variiert wurde und jeweils der Anzahl der verwendeten MZP entsprach.

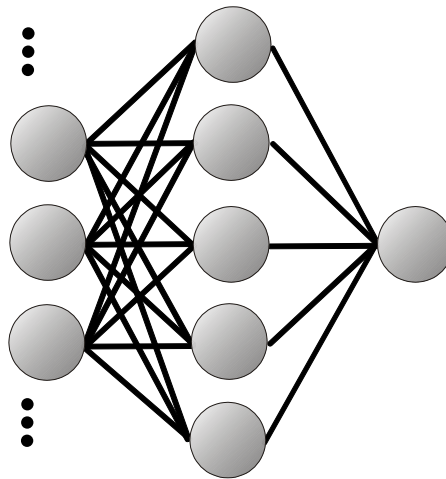


Abbildung 4.74: Topologie der verwendeten Feedforward-Backpropagation-Netzwerke mit Variabler Neuronen-Anzahl in der Eingabeschicht

Im Folgenden sollen die wichtigsten Schritte der hier erfolgten Datenauswertung dargestellt werden. Für weitere Details zu den verwendeten ANN und zum Gang der Datenauswertung sei auf eine ausführliche Diskussion in [167] verwiesen.

Im ersten Schritt der in *Abbildung 4.75* dargestellten Datenauswertung erfolgte ein Training wachsender neuronaler Netze. Hierbei wurde von einem leeren Netzwerk ausgegangen und nachfolgend durch Hinzufügen von einzelnen Neuronen und Links die Netztopologie aufgebaut. Nach jedem Wachstumsschritt erfolgte eine Beurteilung der neuen Netztopologie anhand des Vorhersagefehlers der Kalibrierdaten. Der Wachstumsprozess wurde hierbei abgebrochen, wenn nach der letzten Vergrößerung keine weitere Minimierung des Vorhersagefehlers erreicht werden konnte. Insgesamt wurden in diesem ersten Schritt pro Analyt 50 Netze, d.h. 200 Netze insgesamt trainiert.

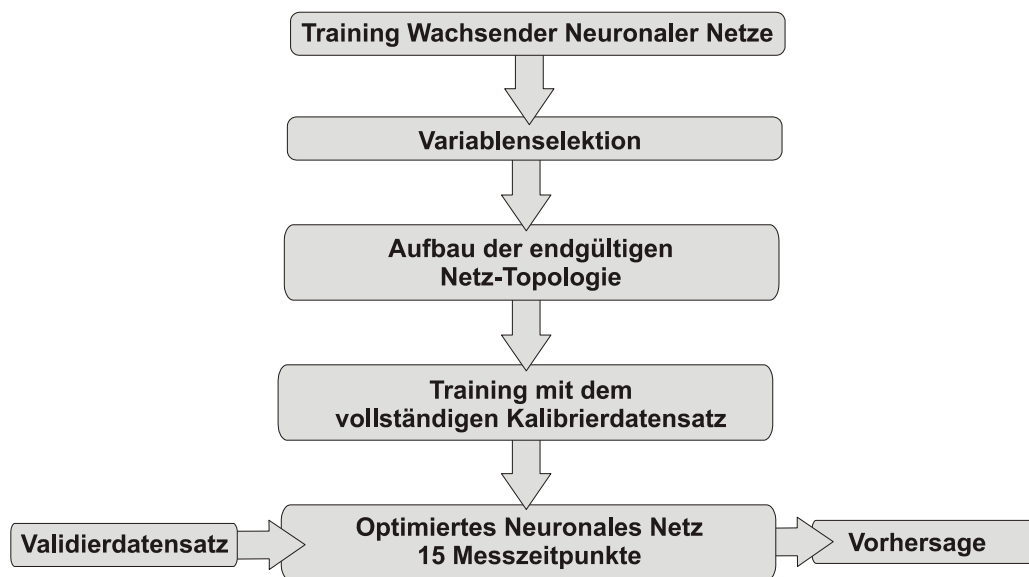


Abbildung 4.75: Zentrale Schritte der Datenauswertung

Bei der Datenauswertung zeitaufgelöster Messungen kommt der Frage, welche unterschiedliche zeitliche Information die einzelnen Sensorsignale tragen und welche MZP der insgesamt 234 MZP die zeitliche Information beinhalten, die für die Quantifizierung des Gemisches erforderlich ist, eine besondere Bedeutung zu [168]. Wesentliche Zielsetzung der Datenauswertung musste es deswegen sein, den unterschiedlichen Informationsgehalt der einzelnen MZP zu ermitteln und auf dieser Grundlage eine Optimierung der ANN durchzuführen. Dies erfolgte im zweiten Schritt der Datenauswertung durch Variablenselektion bzw. durch Daten-Ranking. Als Kriterium für die Variablenselektion wurde dabei die Häufigkeit herangezogen, mit der die einzelnen MZP beim Aufbau der 200 Netze im ersten Schritt verwendet wurden, wobei eine häufige Verwendung einem großen Informationsgehalt gleichgesetzt wurde. Anhand dieses Kriteriums wurden die 234 MZP in einer Rangfolge nach ihrem Informationsgehalt geordnet. Das Ergebnis dieser Variablenselektion ist in *Abbildung 4.76* für die einzelnen 78 MZP der drei Sensoren dargestellt. Für alle drei Sensoren ist zu erkennen, dass sich die einzelnen Messzeitpunkte in ihrem zeitlichen Informationsgehalt drastisch unterscheiden. Insbesondere MZP im Bereich der Desorption tragen keine bzw. lediglich eine geringe zeitliche Information. Sowohl für den HBP-OH-Sensor wie auch für den PI-Sensor ist offenbar jeweils der Zeitraum zu Beginn und am Ende der Analytsorption besonders wichtig, während die zeitliche Information für den HBP-OAc-Sensor über den gesamten Bereich der Analyt-Sorption und teilweise auf den Bereich der Desorption verteilt ist.

Dieses Ergebnis macht deutlich, dass für alle drei Sensoren in gewissen Messbereichen lediglich redundante Daten gesammelt werden. Vor diesem Hintergrund ermöglicht die Variablenselektion auch eine Optimierung der erforderlichen Messzeiten.

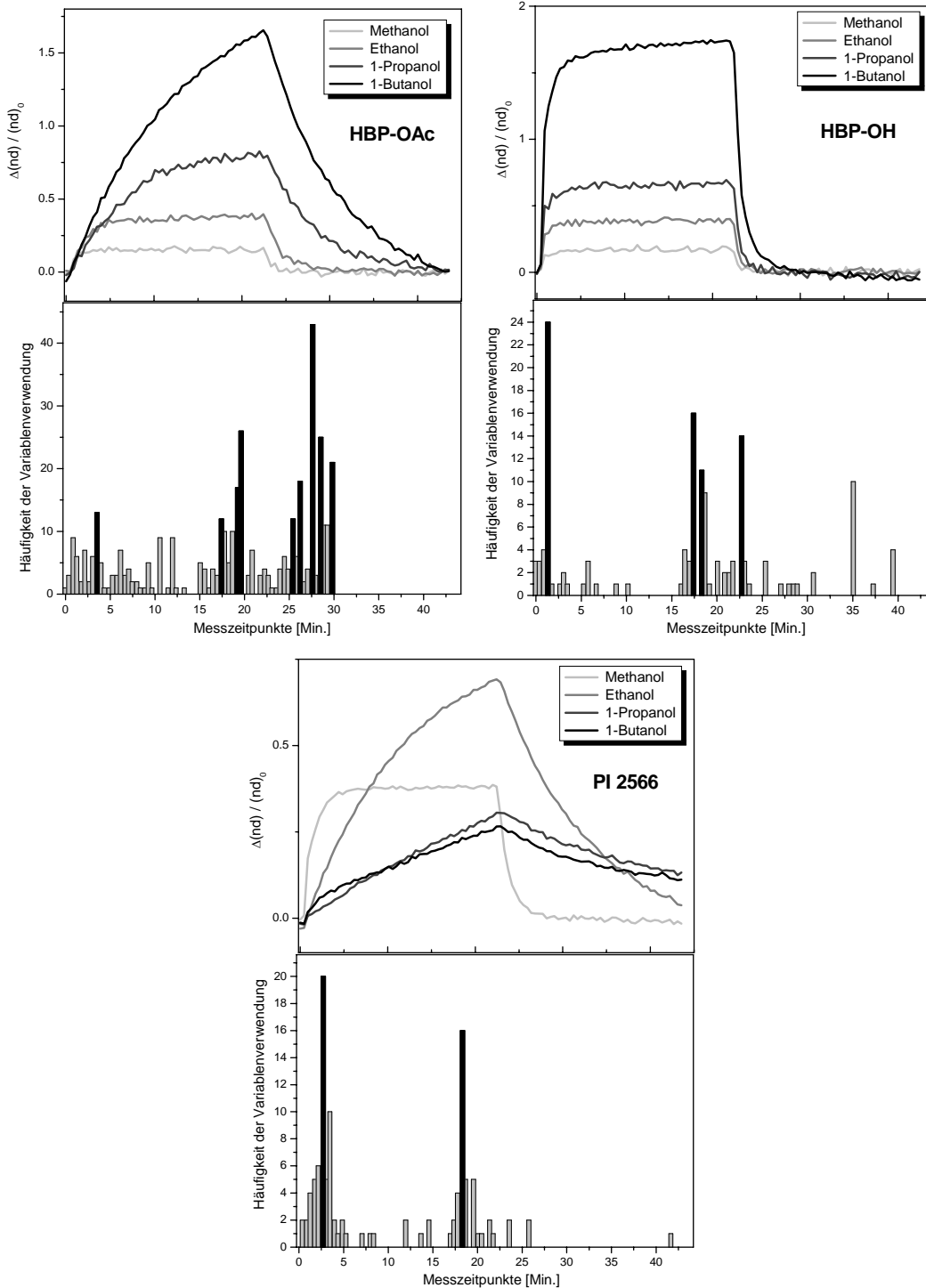


Abbildung 4.76: Ergebnis der Variablenselektion für die MZP der drei verwendeten Sensoren, wobei die im optimierten Netzwerk verwendeten MZP als schwarze Balken darstellt sind

Nach Abschluss der Variablenselektion erfolgte im dritten Schritt der Aufbau des endgültigen Netzwerks. Dabei wurde die Eingabeschicht iterativ vergrößert, indem Neuronen bzw. MZP entsprechend der ermittelten Rangfolge nacheinander hinzugefügt wurden. Auch hier erfolgte nach jeder Vergrößerung wieder eine Beurteilung der neuen Netztopologie anhand des Vorhersagefehlers der Kalibrierdaten. Ein Abbruch des iterativen Prozesses erfolgte, wenn nach der letzten Vergrößerung der Eingabeschicht keine weitere Minimierung des Vorhersagefehlers erreicht werden konnte. Durch Training des optimierten Netzwerks mit dem vollständigen Kalibrierdatensatz erfolgte der Aufbau der endgültigen Netztopologie, in der im vorliegenden Fall 15 Eingabeneuronen verwendet wurden. Dies bedeutet, dass lediglich die in *Abbildung 4.76* als schwarze Balken gekennzeichneten 15 MZP der ursprünglich 234 MZP die zeitliche Information tragen, die für eine Quantifizierung des quartären Alkoholgemisches erforderlich ist. Dabei ist bemerkenswert, dass zu diesen signifikanten Variablen alle drei Sensoren beitragen. Im abschließenden Schritt erfolgte dann die Vorhersage der Validierdaten mit dem optimierten Netzwerk.

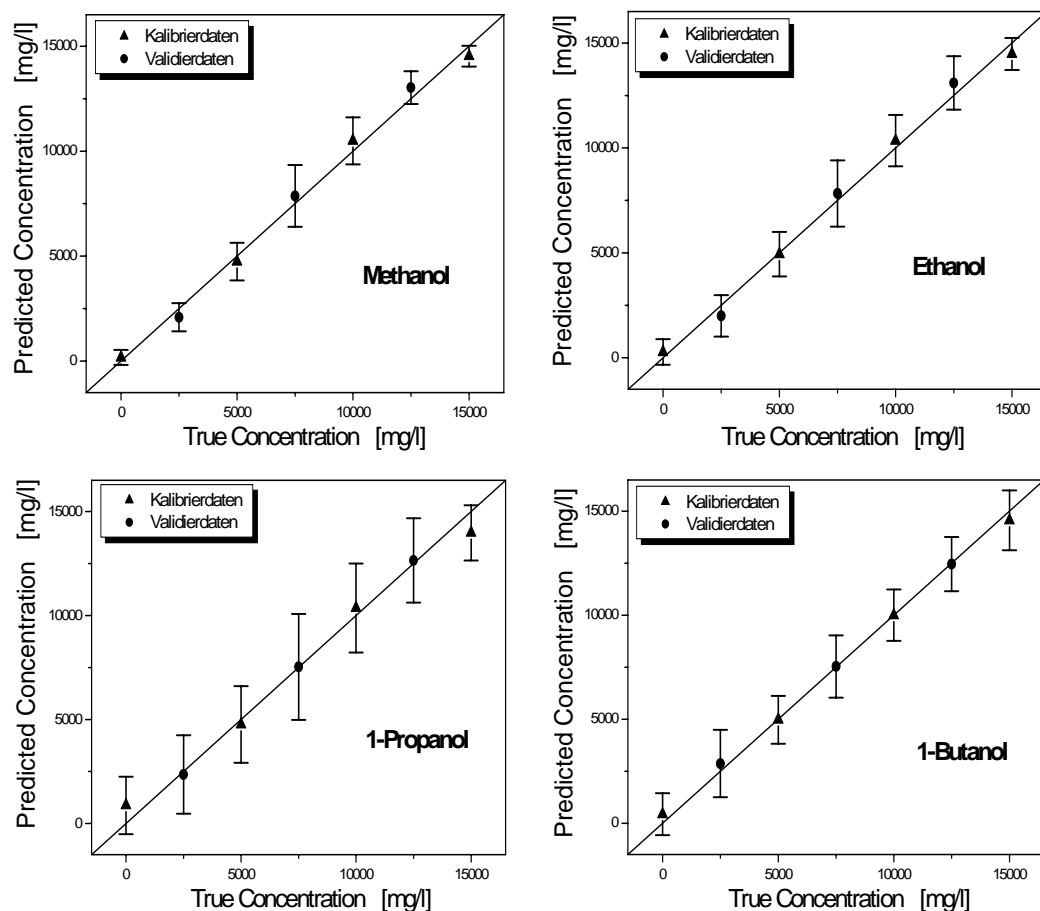


Abbildung 4.77: True-Predicted-Plots für die Vorhersage unter Verwendung des optimierten Netzwerks

Als Ergebnis dieser Vorhersage ist in *Abbildung 4.77* wiederum die vorhergesagte Konzentration der wahren Konzentration der einzelnen Alkohole im Gemisch gegenübergestellt. Für alle vier Alkohole ergibt sich im Gegensatz zur Datenauswertung mittels Hauptkomponentenregression über den ganzen Konzentrationsbereich eine gute Übereinstimmung, ein systematischer Fehler in der Vorhersage kann nicht erkannt werden. Da für die Vorhersage der zuvor unbekanntem Validierdaten ein vergleichbar gutes Ergebnis erhalten wird wie für die Vorhersage der Kalibrierdaten, wird deutlich, dass wirklich eine Generalisierung der Kalibrierdaten und kein Overtraining bzw. Overfitting des Netzes stattgefunden hat [169].

Weitere Ergebnisse der hier vorgestellten Datenauswertung von zeitaufgelösten Messungen mit künstlichen neuronalen Netzen sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt und den Ergebnissen unter Datenauswertung mittels Hauptkomponentenregression vergleichend gegenübergestellt werden.

4.3.3.4 Vergleich unterschiedlicher Auswertungen

Um einen direkten Vergleich der unterschiedlichen Auswertungen und Vorhersagemethoden zu ermöglichen, soll im Folgenden der relative RMSE (*Root Mean Square Error*) gemäß (Gl. 4.4) für die Vorhersage der unbekanntem Testdaten betrachtet werden.

$$\text{RMSE}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{N}} \bigg/ \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Hierbei ist N die Gesamtzahl der verwendeten Testdaten, \hat{y}_i die vorhergesagte Konzentration und y_i die wahre Konzentration.

Eine Übersicht der für unterschiedliche Auswertemethoden (AW) erhaltenen $RMSE_{Rel}$ ist in *Tabelle 4.10* gegeben.

<i>Methode</i>	<i>RMSE_{Rel} [%]</i>				
	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	Mittelwert
AW1) PLS1	24,6	28,9	39,3	25,0	29,5
AW2) PLS2	26,8	29,3	40,9	24,5	30,4
AW3) Alle MZP 3 dynamische Sensoren	24,3	28,3	34,3	24,8	27,9
AW4) 15 MZP 3 dynamische Sensoren	14,4	17,1	30,8	20,3	20,6
AW5) Einzel-Sensor HBP-OH	53,2	52,9	49,3	29,5	46,2
AW6) Einzel-Sensor HBP-OAc	32,3	28,8	31,1	21,9	28,5
AW7) Einzel-Sensor Polyimid	15,9	21,9	44,7	37,2	29,9
AW8) 2 Sensoren HBP-OAc / PI	14,1	19,1	30,0	22,8	21,5
AW9) 3 statische Sensoren	55,7	27,9	47,6	23,6	38,7

Tabelle 4.10: $RMSE_{Rel}$ für die Vorhersage des Validierdatensatzes unter Verwendung unterschiedlicher Methoden

Die besondere Leistungsfähigkeit modellfreier Verfahren wird durch einen Vergleich der Auswertungen AW1 bzw. AW2 mittels Hauptkomponentenregression und der Auswertung AW3 unter Verwendung künstlicher neuronaler Netze deutlich. Obwohl in AW3 eine nicht optimierte Netztopologie unter Verwendung aller 234 MZP eingesetzt wurde, findet sich ein geringerer Vorhersagefehler. Bei Reduzierung des verwendeten Datensatzes auf die signifikantesten 15 MZP resultiert für AW4 eine weitere, deutliche Verringerung des Vorhersagefehlers. Hierfür können unterschiedliche Gründe gegeben sein [170], [171], [172]. Somit ergibt sich im vorliegenden Fall unter Verwendung von modellbasierten Auswerteverfahren letztlich ein eineinhalb Mal größerer Vorhersagefehler. Die Grenzen der verwendeten Hauptkomponentenregressionen sind vor allem darin zu sehen, dass diese Verfahren auf einem linearen Modell zur Regression beruhen. Die Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens der Sensoren hat jedoch einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen Sensorsignal und Konzentration erkennen lassen, der folglich mit dieser Methode nicht verarbeitet und ausgewertet werden kann. Im Gegensatz dazu ermöglichen ANN gerade auch eine Auswertung und

eine Verarbeitung nicht-linearer Zusammenhänge, worauf sich die deutliche Überlegenheit dieser Methoden bei der Anwendung auf das hier gestellte analytische Problem begründet.

Um die unterschiedlichen Beiträge der einzelnen Sensoren für die Quantifizierung des quartären Gemisches beurteilen zu können, wurden in AW5, AW6 und AW7 Einzel-Sensor-Systeme simuliert. Dabei wurden jeweils nur Messzeitpunkte eines Sensors für das Training der neuronalen Netze verwendet. Auffallend sind für den HBP-OH-Einzel-Sensor die großen Vorhersagefehler für alle betrachteten Alkohole in AW5. Die Diskussion des Wechselwirkungsverhaltens in *Kapitel 4.3.2* hatte für diesen Sensor gezeigt, dass sich bei Wechselwirkung mit allen vier Alkoholen eine ähnliche Wechselwirkungskinetik ergibt. Somit ist der unterschiedliche zeitliche Informationsgehalt dieses Sensors zu gering, um einen wesentlichen Beitrag zur Quantifizierung leisten zu können. Im Gegensatz dazu zeigt die Simulation des HBP-OAc-Einzel-Sensors eine vergleichbar gute Quantifizierung von 1-Propanol und 1-Butanol (W6) während die erhaltenen Vorhersagefehler des PI-Einzel-Sensors dessen großen Beitrag zur Quantifizierung insbesondere der niederen Homologen Methanol und Ethanol zeigen (W7). Werden lediglich HBP-OAc- und PI-Sensor zu einem Array aus nur zwei dynamischen Sensoren kombiniert, und die entsprechenden MZP zur Auswertung herangezogen (AW8), so ergibt sich im Vergleich zur Vorhersage unter Verwendung von drei dynamischen Sensoren ein ähnlich großer Vorhersagefehler. Der fehlende Beitrag des HBP-OH-Sensors zur Quantifizierung kann hierbei in einem größeren Vorhersagefehler für 1-Butanol erkannt werden. Insgesamt konnte aber eine Reduzierung der zur Quantifizierung erforderlichen Sensoranzahl erreicht werden. Das besondere Potential dieses neuen Ansatzes unter Auswertung der zusätzlichen, zeitlichen Information zeitaufgelöster Sensormessungen wird transparent, wenn mit AW9 eine Vorhersage des quartären Gemisches unter Auswertung der Signalhöhe am Ende der Analytexposition im „klassischen“ Ansatz erfolgt (vgl. *Kapitel 2.8.3.1*). Für diese statischen Sensoren findet sich nahezu eine Verdopplung des Vorhersagefehlers.

4.3.4 Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik hochverzweigter Polyester

Die Ergebnisse in *Kapitel 4.3.3* haben verdeutlicht, dass für eine erfolgreiche Anwendung zeitaufgelöster Messungen auf die Quantifizierung von Multianalygemischen deutliche Unterschiede im zeitabhängigen Verhalten der Sensoren bei Wechselwirkung mit den Analyten unabdingbar sind. Vor diesem Hintergrund kommt der Untersuchung der Möglichkeiten zur Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik polymerbasierter Sensoren eine besondere

Bedeutung zu. So wurde in *Kapitel 4.3.2.4* bereits für den Polyimid-Sensor ein Einfluss der Schichtdicke auf die Wechselwirkungskinetik diskutiert. Für die HBP-Sensoren wurde in *Kapitel 4.3.2.3* auf die besondere Bedeutung der makromolekularen Struktur für das gefundene Wechselwirkungsverhalten verwiesen. Eine Möglichkeit auf diese Strukturen Einfluss zu nehmen, besteht in der Reorganisation vorhandener Wasserstoffbrückenbindungen. Insbesondere in HBP-OH-Filmen sind aufgrund der Vielzahl vorhandener Hydroxyl-Gruppen Wechselwirkungen dieser Art sicher vorhanden. Erste Untersuchungen zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in hochverzweigten Polymeren finden sich in [173]. Ferner wurden in [174] Wasserstoffbrückenbindungen in hochverzweigten Polyestern erstmalig mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Der Einfluss eines Temperschrittes auf die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen in derartigen Systemen wurde in [105] diskutiert.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es nun zu untersuchen, ob sich aus einer Umorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen in HBP-OH-Filmen eine deutliche Änderung in der Wechselwirkungskinetik ergibt. Eine Reorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen in HBP-OH-Filmen sollte hier durch Tempern der Filme erreicht werden. Dabei wurden die Filme sowohl geringfügig oberhalb ($240^{\circ}\text{C} / 3 \text{ h}$) als auch deutlich oberhalb ($300^{\circ}\text{C} / 3 \text{ h}$) der Glasstemperatur ($T_{g,\text{HBP-OH}} = 220^{\circ}\text{C}$) behandelt.

4.3.4.1 Charakterisierung der HBP-OH-Filme vor und nach dem Tempern

Vor der Untersuchung des Wechselwirkungsverhaltens in der flüssigen Phase erfolgte auch hier eine umfassende Charakterisierung der Polymerfilme vor und nach dem Temper-Schritt. Wie ein Vergleich der Lichtmikroskopaufnahmen der HBP-OH-Filme vor und nach dem Tempern bei 300°C in *Abbildung 4.78* zeigt, konnten keine merklichen Veränderungen der Polymeroberfläche festgestellt werden, obwohl in diesem Fall deutlich oberhalb der Glasstemperatur getempert wurde. Im Besonderen konnte eine Beschädigung bzw. ein Aufplatzen der Polymeroberfläche unter den drastischen Temperbedingungen ausgeschlossen werden.

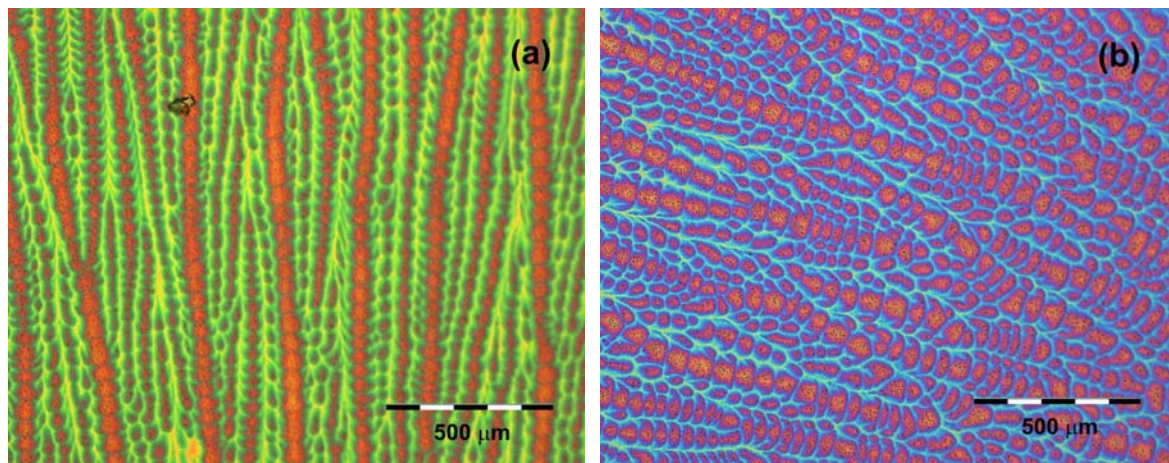


Abbildung 4.78: Lichtmikroskopaufnahme einer HBP-OH-Film vor (a) und nach (b) Tempern der Schicht für 3 h bei 300°C

Dagegen zeigten Kontaktwinkelmessungen mit Wasser als Testflüssigkeit einen deutlichen Unterschied in der Oberflächenpolarität der HBP-OH-Filme vor und nach dem Tempern (Abbildung 4.79).

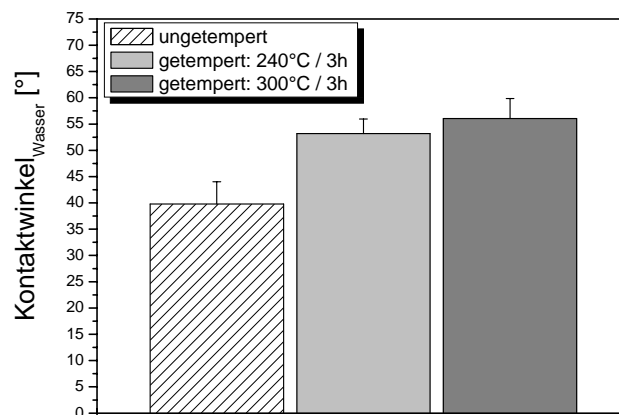


Abbildung 4.79: Kontaktwinkel der HBP-OH-Filme mit Wasser vor und nach einem Tempersschritt bei 240°C bzw. 300°C

So ergab sich eine deutliche Zunahme des Kontaktwinkels von 39° auf 53° (getempert bei 240°C) bzw. 56° (getempert bei 300°C). Diese Zunahme im Kontaktwinkel der polaren Testflüssigkeit bedeutet eine Abnahme der Oberflächenpolarität, die auf eine geringere Anzahl an oberflächennahen, polaren funktionellen Hydroxyl-Gruppen in den getemperten Filmen zurückgeführt werden kann.

Darüber hinaus erfolgte eine IR-spektroskopische Charakterisierung der Filme vor bzw. nach dem Tempern.

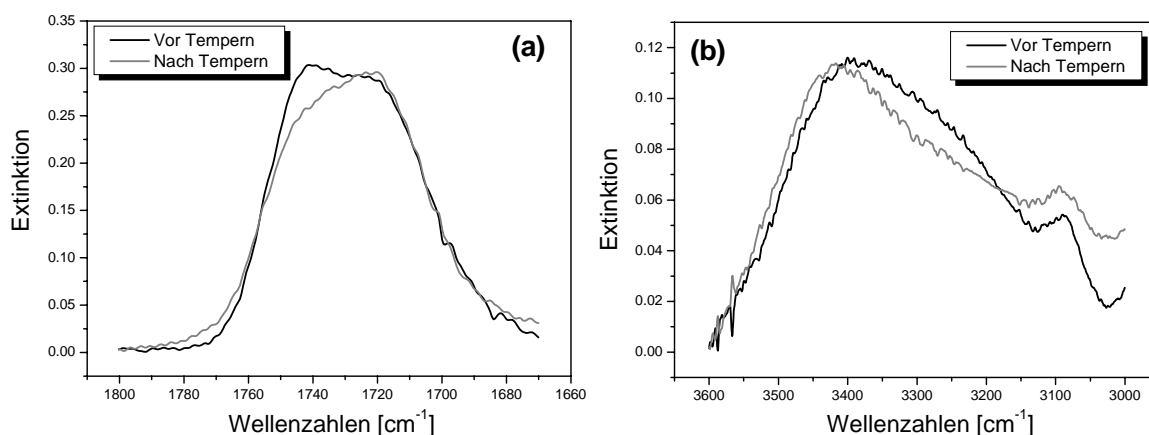


Abbildung 4.80: IR-Spektrum eines HBP-OH-Films vor und nach dem Tempern im Wellenzahlenbereich $1800 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ (a) bzw. $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$

Wie die in *Abbildung 4.80* dargestellten IR-Spektren des HBP-OH-Films vor und nach dem Tempern zeigen, erfährt sowohl die C = O-Streckschwingungsbande der Estergruppe im Wellenzahlenbereich um 1730 cm^{-1} als auch die breite OH-Streckschwingungsbande im Wellenzahlenbereich um 3400 cm^{-1} eine Verschiebung. Dies deutet darauf hin, dass beide Gruppen in der Struktur der getemperten Filme in eine starrere Umgebung eingebunden sind, was durch das Auftreten zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen und einer daraus resultierenden starreren makromolekularen Struktur insgesamt zu erklären ist.

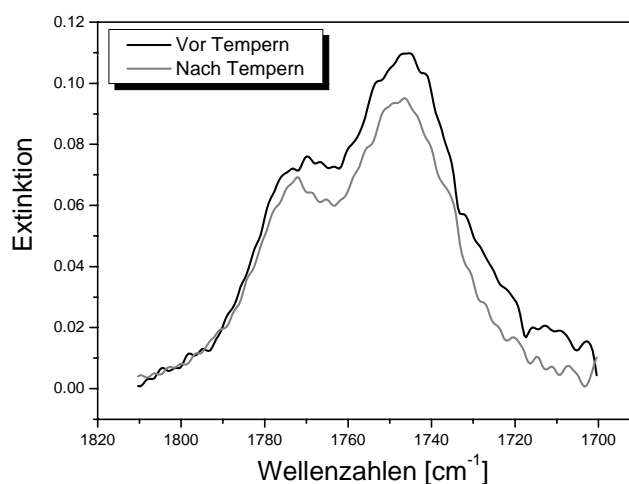


Abbildung 4.81: IR-Spektrum eines HBP-OAc-Films vor und nach dem Tempern im Wellenzahlenbereich $1820 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

In Übereinstimmung damit ergibt sich erwartungsgemäß im IR-Spektrum eines HBP-OAc-Films (*Abbildung 4.81*) weder eine Verschiebung der C = O-Streckschwingungsbande des

Grundgerüsts (1739 cm^{-1}) noch der C = O-Streckschwingungsbande der OAc-Gruppe (1770 cm^{-1}), die als Schulter zu erkennen ist.

Neben der Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und der chemischen Struktur wurden auch Änderungen auf physikalische Eigenschaften des Polymervolumens mittels spektraler Ellipsometrie untersucht. Eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse ist in *Tabelle 4.11* gegeben.

<i>Polymersystem Temperschnitt</i>	<i>Vor Temperschnitt</i>		<i>Nach Temperschnitt</i>	
	$d_{\text{phys.}} [\text{nm}]$	n	$d_{\text{phys.}} [\text{nm}]$	n
HBP-OAc / 180°C / 3 h	240	1,58	225	1,59
HBP-OAc / 240°C / 3 h	388	1,57	348	1,58
HBP-OH / 240°C / 3 h	598	1,64	407	1,67
HBP-OH / 300°C / 3 h	457	1,63	289	1,67

Tabelle 4.11: Änderung physikalischer Eigenschaften durch Tempern der Polymerschichten

Zunächst ist für beide Systeme eine Abnahme der physikalischen Schichtdicken bei Tempern zu beobachten. Im Falle der HBP-OAc-Filme ist die Verringerung der Schichtdicke mit 6% (Tempern bei 180°C) bzw. 10% (Tempern bei 240°C) jedoch deutlich geringer als für die HBP-OH-Filme (32% für Tempern bei 240°C bzw. 37% für Tempern bei 300°C). Wenn gleich angemerkt werden muss, dass hier einerseits unterschiedlich dicke Filme vorlagen und andererseits die HBO-OH-Filme aufgrund einer größeren Glastemperatur bei höherer Endtemperatur behandelt wurden, kann die drastische Schichtdickenabnahme der HBP-OH-Filme mit dem Austreiben von Lösungsmittel allein nicht hinreichend erklärt werden. Ebenso ergibt sich für den Brechungsindex der HBP-OH-Filme im Vergleich zu den HBP-OAc-Filmen eine größere Änderung. Der größere Brechungsindex der getemperten HBP-OH-Filme deutet hierbei auf eine deutlich kompaktere und optisch dichtere makromolekulare Struktur hin. An dieser Stelle ist kritisch anzumerken, dass bei vergleichbaren Untersuchungen mittels spektraler Ellipsometrie in [105] eine wesentlich geringere Änderung des Brechungsindex beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in einem unterschiedlichen Temperschnitt bzw. in der Betrachtung von deutlich dünneren Filmen unter 50 nm Schichtdicke zu sehen sein.

Insgesamt bestätigen die gefundenen Ergebnisse die Annahme, dass durch den Temperschnitt zunächst ein Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt. Dies konnte bereits in [174] durch ATR-IR-Messungen in-situ während eines Temperschnittes an vergleichbaren Systemen gezeigt werden. Beim Abkühlen der Filme erfolgt eine Reorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei ergibt sich unter Ausbildung von zusätzlichen Wasserstoffbrü-

cken eine kompaktere und dichtere Struktur, an der nun auch oberflächennahe Hydroxyl-Gruppen beteiligt sind. Ein solches „Einfalten“ von funktionellen Gruppen in die makroskopische Struktur unter drastischer Änderung der Oberflächeneigenschaften wurde bereits für die strukturverwandten Dendrimere beschrieben [175], und konnte nun auch hier erstmalig für hochverzweigte Polymere bestätigt werden. Diese Reorganisation von Wasserstoffbrückenbindungen und die daraus resultierende kompaktere Struktur mit einer geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen an der Oberfläche bzw. einer geringeren Oberflächenpolarität ist schematisch in *Abbildung 4.82* gezeigt.

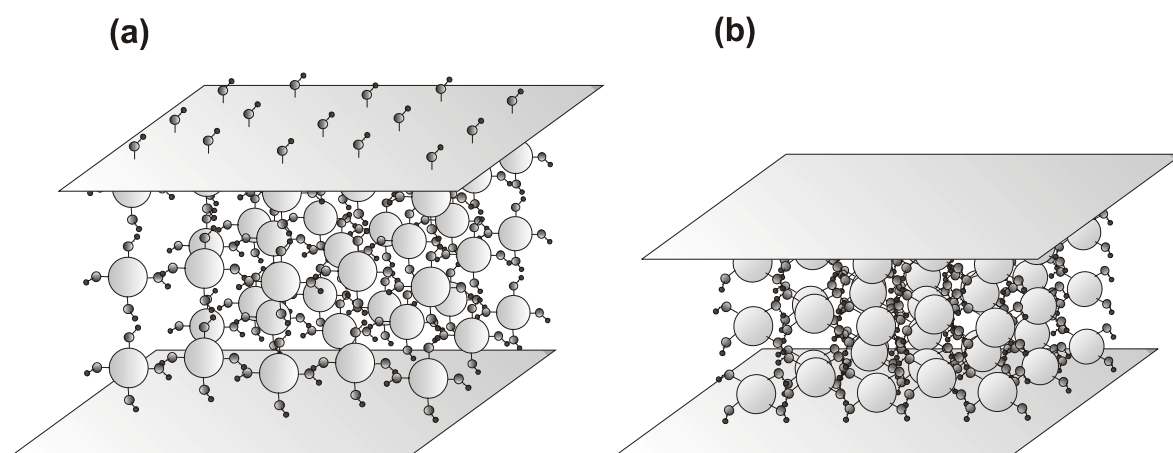


Abbildung 4.82: Wasserstoffbrückenbindungen vor (a) und nach (b) Tempern der HBP-OH-Filme und „Einfalten“ von funktionellen Gruppen unter Verringerung der Oberflächenpolarität

4.3.4.2 Wechselwirkungsverhalten getemperter HBP-OH-Filme

Um den Einfluss der Reorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen und der daraus erhaltenen kompakteren makromolekularen Struktur auf das Wechselwirkungsverhalten und insbesondere auf die Wechselwirkungskinetik des HBP-OH-Sensors zu untersuchen, wurden Einzelanalytmessungen homologer Alkohole in einer Konzentrationsreihe von 0 bis 16 g/l durchgeführt und die Signalhöhe am Ende der Analytexposition zur Kalibrierung herangezogen. Anhand der in *Abbildung 4.83* dargestellten Empfindlichkeiten zeigt sich ein sehr deutlicher Einfluss des Temperschlritts auf das Wechselwirkungsverhalten. Zwar nehmen sowohl für ungetemperte wie auch getemperte Schichten die Empfindlichkeiten mit längerer Alkylkette des Alkohols zu, doch ergeben sich im Falle der beiden getemperten HBP-OH-Filme deutlich geringere Empfindlichkeiten gegenüber 1-Propanol und 1-Butanol. Interessant ist hierbei, dass beide unterschiedlich getemperten Filme für Ethanol und 1-Propanol zwar

noch vergleichbare Empfindlichkeiten zeigen, für 1-Butanol aber auch für diese beiden Sensoren unterschiedliche Empfindlichkeiten gefunden werden.

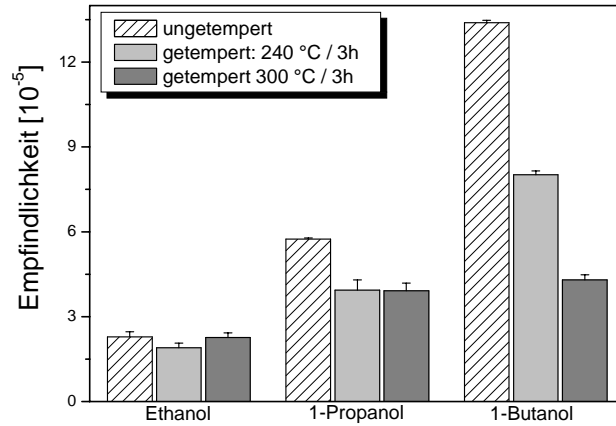


Abbildung 4.83: Einfluss des Temperschlittes auf die Empfindlichkeit einer HBP-OH-Schicht gegenüber homologen Alkoholen

Das Tempern der Filme zeigt auch eine drastische Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik wie anhand der *Abbildung 4.84* bis *Abbildung 4.86* ersichtlich ist.

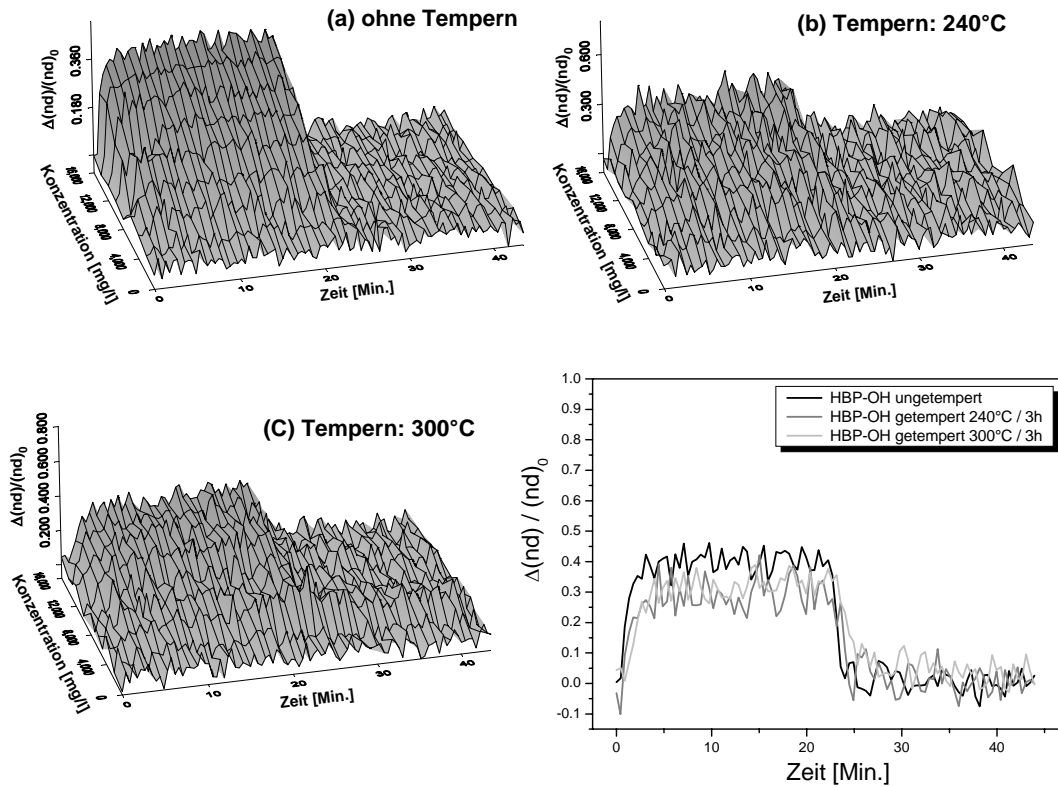


Abbildung 4.84: Einfluss des Tempers auf die Wechselwirkungskinetik des HBP-OH-Sensors mit Ethanol

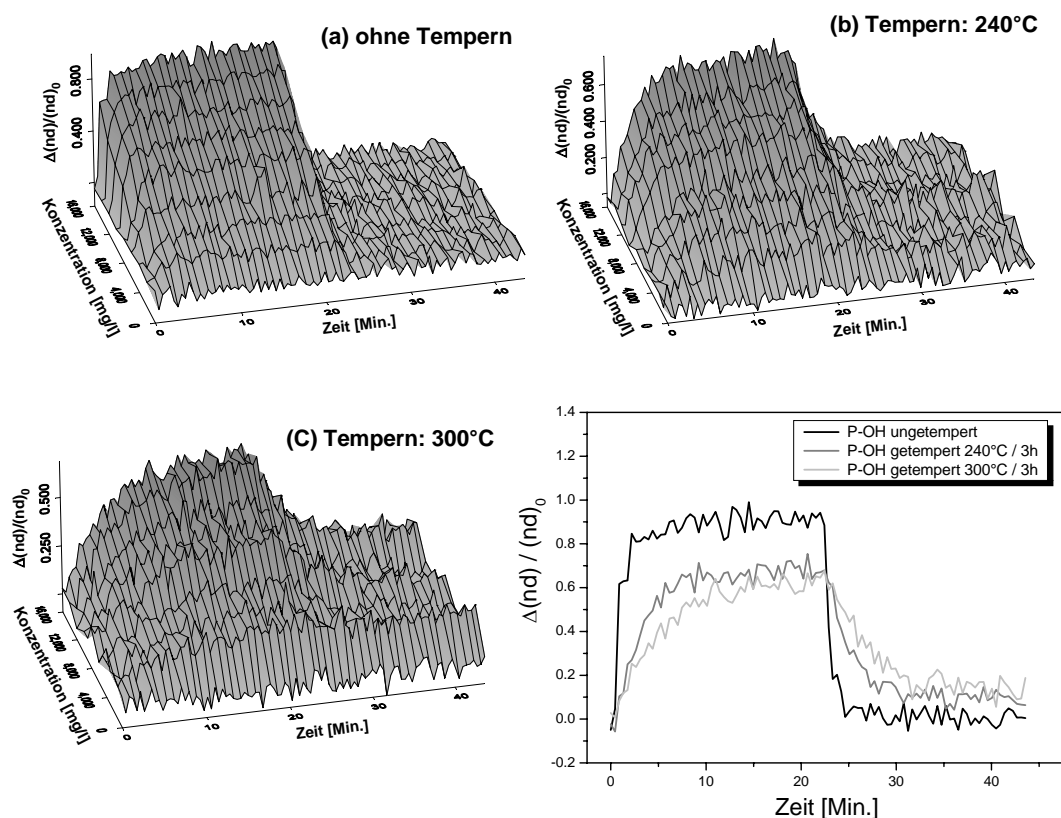


Abbildung 4.85: Einfluss des Temperns auf die Wechselwirkungskinetik des HBP-OH-Sensors mit 1-Propanol

Während sich für die Wechselwirkungskinetik mit Ethanol noch keine Unterschiede ergeben und alle drei HBP-OH-Sensoren eine vergleichbar rasche Sorption bzw. Desorption zeigen, führt ein Tempern der Schichten im Falle der größeren Homologen 1-Propanol und 1-Butanol zu einer langsameren Wechselwirkungskinetik. Insbesondere für den drastisch oberhalb der Glastemperatur behandelten HBP-OH-Film finden sich eine deutlich langsamere Sorption und Desorption dieser Alkohole.

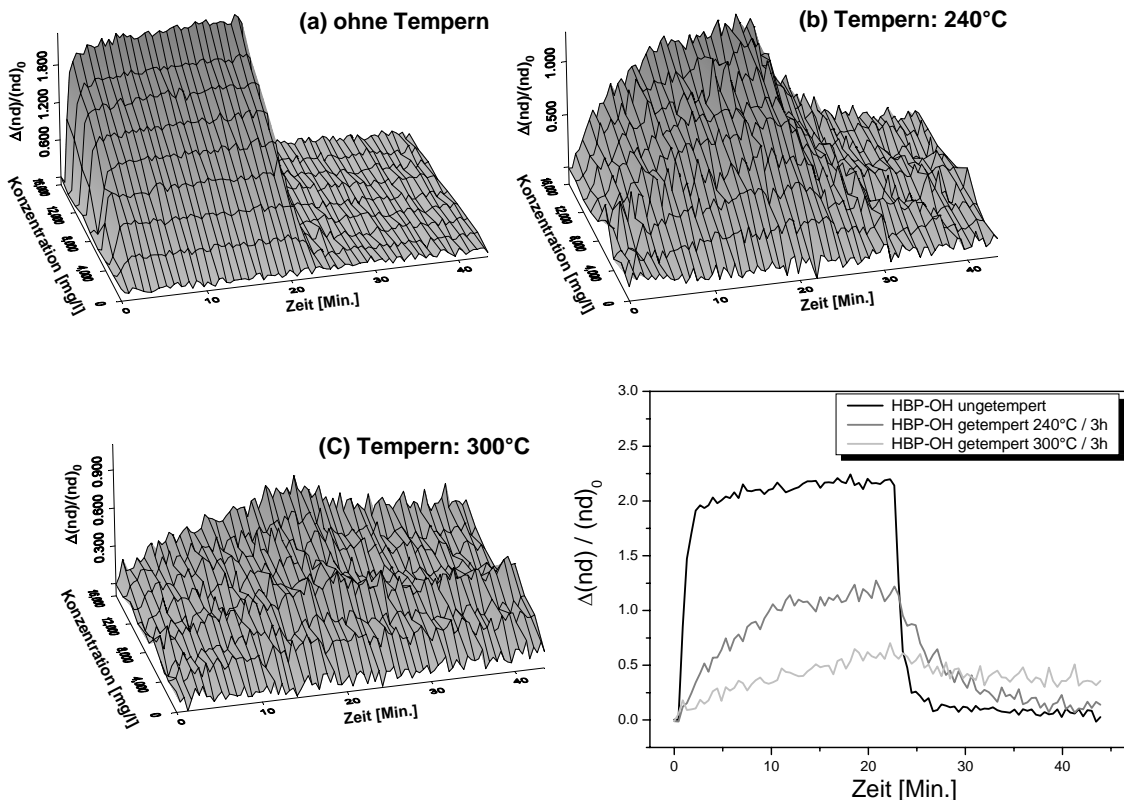


Abbildung 4.86: Einfluss des Temperns auf die Wechselwirkungskinetik des HBP-OH-Sensors mit 1-Butanol

Für die Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik ist von besonderer Bedeutung, dass sich bei Reorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen und der sich dabei ausbildenden kompakteren und dichteren makromolekularen Struktur das freie Volumen zwischen den globularen Molekülteilen verringert. Dieser Effekt ist insbesondere beim Tempern der Filme deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur sehr ausgeprägt. Im gummiartigen Zustand können sich die Polymermoleküle insgesamt wesentlich stärker neu ordnen, so dass unter Ausbildung stärkerer, intermolekularer Bindungen, insbesondere von Wasserstoffbrückenbindungen, beim Abkühlen ein deutlich geringeres, frei zugängliches Volumen in der makromolekularen Struktur verbleibt.

Durch gezielte Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik ergibt sich dadurch die Möglichkeit, auch den HBP-OH-Sensor als dynamischen Sensor zur Quantifizierung von Multianalytgemischen zu optimieren und anzuwenden.

4.3.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erstmalig hochverzweigte Polyester in Kombination mit einem Polyimid-System in sensorischen Anwendungen in der flüssigen Phase untersucht und eingesetzt werden. Für den Polyimid-Sensor konnte hierbei im Besonderen die außergewöhnliche Langzeitstabilität im Fluidiksystem erneut bestätigt werden. Darüber hinaus hat sich dieser Sensor aufgrund seiner mikroporösen Struktur und der daraus resultierenden Molsiebeeigenschaften für die Diskriminierung kleiner Analyte als geeignet gezeigt. Die hochverzweigten Polyester haben sich zwar hier als dünne Sensorbeschichtungen für den Einsatz in der flüssigen Phase als hinreichend stabil erwiesen, doch sind weitere Untersuchungen zur kovalenten Fixierung dieser Systeme erforderlich. Die unterschiedliche Wechselwirkungskinetik der drei untersuchten Sensoren ermöglichte hier zum ersten Mal die erfolgreiche Anwendung zeitaufgelöster Messungen zur Quantifizierung von Multianalytgemischen in der flüssigen Phase. Ein Vergleich von modellbasierten und modellfreien Methoden hat gezeigt, dass insbesondere zur Auswertung von Nicht-Linearitäten im Wechselwirkungsverhalten der Einsatz künstlicher neuronaler Netze erforderlich ist. Dabei konnte durch Auswertung der unterschiedlichen zeitlichen Information der Sensorsignale unter Optimierung künstlicher neuronaler Netze durch Variablenselektion eine Reduzierung der erforderlichen Sensoranzahl erfolgreich durchgeführt werden, so dass das hier betrachtete quartäre Gemisch mit lediglich zwei dynamischen Sensoren quantifiziert werden konnte. Bemerkenswert ist, dass trotz des durch die Wechselwirkung in flüssiger Phase weitaus komplexeren Gesamtsystems im Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen in der Gasphase [134] lediglich ein um den Faktor 2 bis 3 größerer mittlerer Vorhersagefehler erzielt werden konnte. Ein zentrales Ergebnis der Untersuchungen zur Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik hochverzweigter Polyester ist die Möglichkeit, durch Reorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen in geeigneten Systemen, wie dem HBP-OH-System, die makromolekulare Struktur deutlich zu beeinflussen. Dies ermöglicht die Anpassung derartiger Systeme auf gestellte analytische Probleme und die Verwendung als dynamischer Sensor. Ein interessanter Aspekt für die Zukunft ist hier, durch weitere Modifizierungen der makromolekularen Struktur während der Polymersynthese bzw. bereits vor der Filmpräparation die Wechselwirkungskinetik zusätzlich zu beeinflussen. Beispielsweise kann mittels geeigneter quervernetzender Agenzien eine zusätzliche bzw. dichtere Vernetzung erzielt werden. Somit findet sich für hochverzweigte Polymersysteme ein großes Potential für sensorische Anwendungen sowohl

in der Gas- als auch in der flüssigen Phase, so dass zu erwarten ist, dass derartige Systeme für polymerbasierte Sensoren weiter an Bedeutung gewinnen werden.

4.4 Total Reflektometrische Interferenzspektroskopie (TRIS)

Die Reflektometrische Interferenzspektroskopie unter Totalreflexion bei einem Einfallswinkel $\Phi_0 \neq 0$ bietet im Gegensatz zur „klassischen“ Reflektometrischen Interferenzspektroskopie den Vorteil, dass theoretisch eine Reflektivität von 100% erzielt bzw. unter realen Bedingungen die Intensität des reflektierten Lichts drastisch erhöht werden kann. Erste Messungen an einem Polymerfilm unter Totalreflexion sowie ein Vergleich mit RfS sind in [176] gegeben. Die dort durchgeführten Untersuchungen zum Nachweis von VOC in der Gasphase und zur Adsorption von Proteinen in der flüssigen Phase erfolgten jedoch in einem Flusssystem. Weitere mögliche Anwendungsgebiete der TRIS ergeben sich aus der Tatsache, dass unter Totalreflexion der Lichtstrahl nicht mehr aus dem Polymerfilm austritt und somit nicht in das umgebende Superstrat eindringt. Dies sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen an einem liegenden Tropfen auf einem Polymerfilm ausgenutzt werden.

4.4.1 Besonderheiten und wichtige Einflussgrößen

Zunächst soll auf die Besonderheiten und wichtige Einflussgrößen für Messungen unter Totalreflexion insbesondere im Vergleich zur „klassischen“ RfS eingegangen werden. Wie bereits in *Kapitel 2.3* diskutiert, ist zur Anwendung der Totalreflexion in der Interferenzspektroskopie zusätzlich eine geeignete Zwischenschicht zwischen Substrat und Polymer-schicht erforderlich, um die Reflektivität an dieser Grenzfläche und damit den Interferenzhub zu erhöhen. Nach [176] sind hierfür insbesondere metallische Zwischenschichten geeignet.

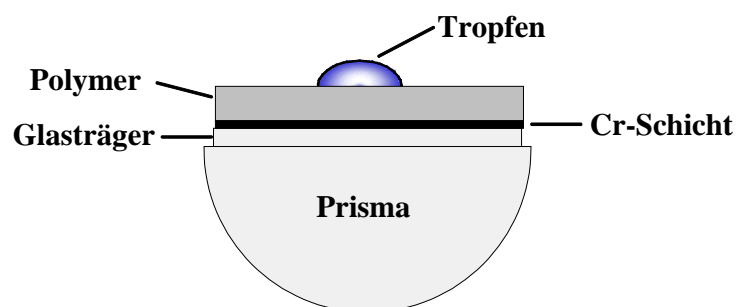


Abbildung 4.87: Schichtsystem für TRIS-Messungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Chrom-Zwischenschichten verwendet, die in unterschiedlichen Dicken auf den Glasträger aufgedampft wurden (Abbildung 4.87). Wie die Charakterisierung dieser Cr-Schichten mittels AFM zeigt, wurden neben sehr homogenen Schichten (Abbildung 4.88, links) zum Teil Schichten mit deutlichen Fehlstellen (Abbildung 4.88, rechts) erhalten. Ein Vergleich mit unbedampften Oberflächen der Glasträger (Abbildung 4.89) macht jedoch deutlich, dass diese Fehlstellen nicht auf den Bedampfungsprozess, sondern auf die Rauigkeit bzw. auf Defekte (Kratz- / Schleifspuren) der Glasoberflächen zurückzuführen sind.

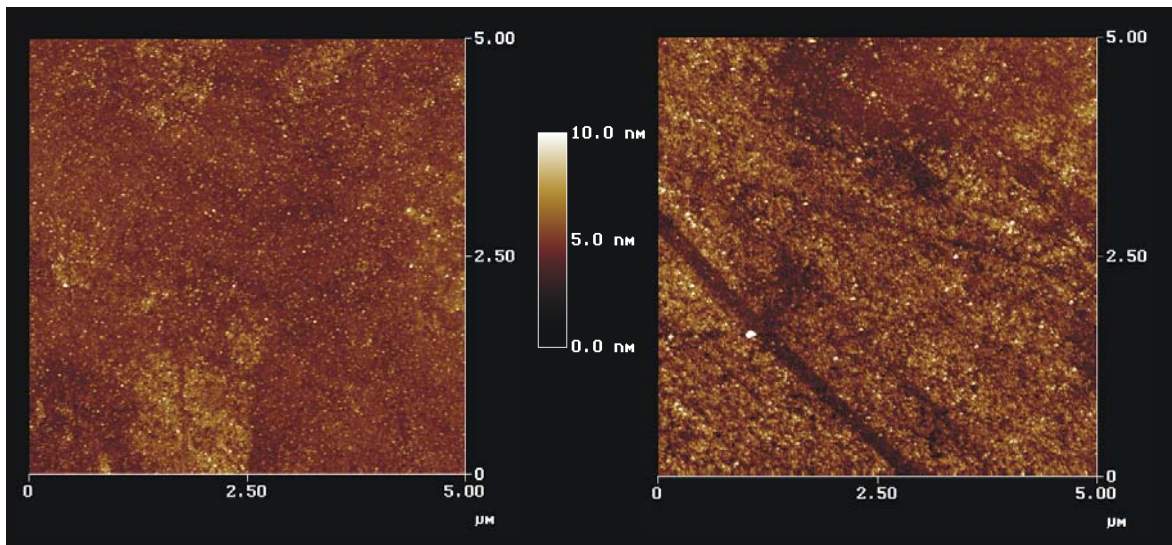


Abbildung 4.88: AFM-Aufnahme einer Chromschicht (3 nm) auf einem Glasträger

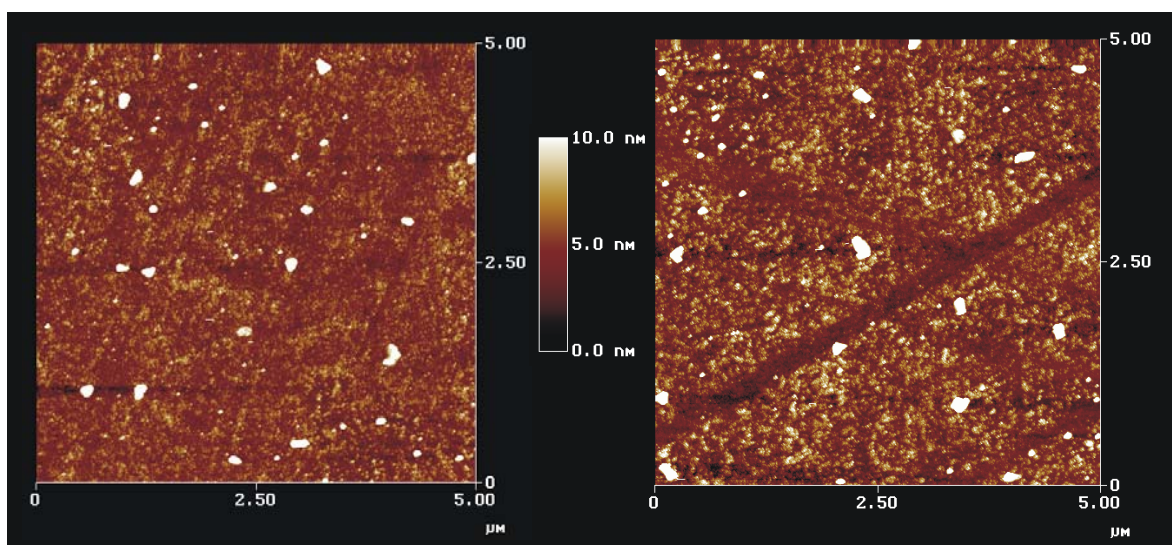


Abbildung 4.89: AFM-Aufnahme der verwendeten Glasträger

Die Reflektivität und damit der Interferenzhub sind direkt mit der Dicke der Cr-Zwischenschicht korreliert. Während in [176] der Einfluss der Cr-Schichtdicke auf das Interferenzspektrum lediglich durch Simulationsrechnungen untersucht wurde und darauf aufbauend die Auswahl einer geeigneten Dicke erfolgte, wurde hier die Cr-Schichtdicke im Bereich von 1 nm bis 20 nm systematisch variiert und der Einfluss auf das Interferenzspektrum experimentell ermittelt. In *Abbildung 4.90* sind die Interferenzspektren bei Messung an einer 2,5 μm dicken Polystyrolschicht unter einem Einfallswinkel von 60° für senkrecht polarisiertes Licht in Abhängigkeit der Cr-Schichtdicke gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Auswahl der charakterisierten Schichtdicken dargestellt. Erwartungsgemäß wurde ohne Cr-Zwischenschicht aufgrund der fehlenden Reflexion an der Phasengrenze Substrat / Polymer kein Interferenzspektrum erhalten. Bei Erhöhung der Schichtdicke steigt der Interferenzhub bis zu einer Zwischenschicht von 3 nm Chrom auf ein Maximum von nahezu eins an. Wird die Dicke der Zwischenschicht weiter erhöht, tritt merklich die Absorption des Metalls auf, und der Interferenzhub verringert sich wieder. Ab einer Schichtdicke von 10 nm Chrom führt die Absorption zusätzlich zu einer Deformation der Extrema.

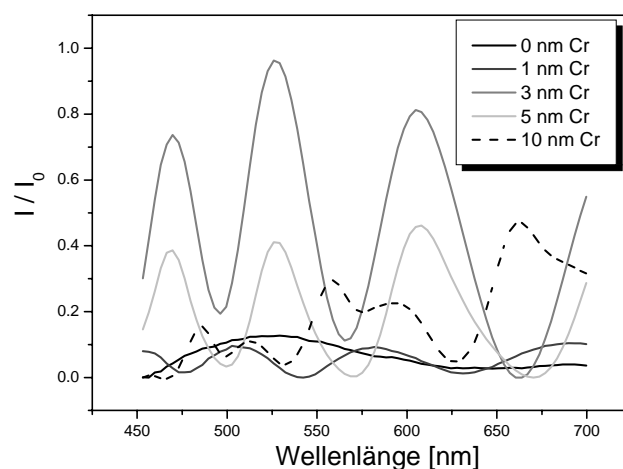


Abbildung 4.90: Einfluss der Cr-Schichtdicke auf den Interferenzhub

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für weitere Untersuchungen eine 3 nm dicke Chrom-Zwischenschicht verwendet.

Auch für die verwendeten Polymerfilme ergeben sich aus einer Messung unter einem Einfallswinkel $\Phi_0 \neq 0$ wichtige Konsequenzen. So verringert sich nach *Gl. 2.22* für eine vorgegebene Dicke eines polymeren Interferenzfilms die Weglängendifferenz Δ_l bei nicht senkrechter Einstrahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und damit nach *Gl. 2.26* aufgrund einer Verschiebung des Interferenzspektrums in den kurzwelligen Bereich die Anzahl der

Extrema. Dieser Einfluss ist in *Abbildung 4.91* für einen 450 nm dicken (a) bzw. 2,5 μm dicken (b) Polystyrolfilm unter Vorgabe einer 3 nm dicken Chrom-Zwischenschicht und senkrechter Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts dargestellt.

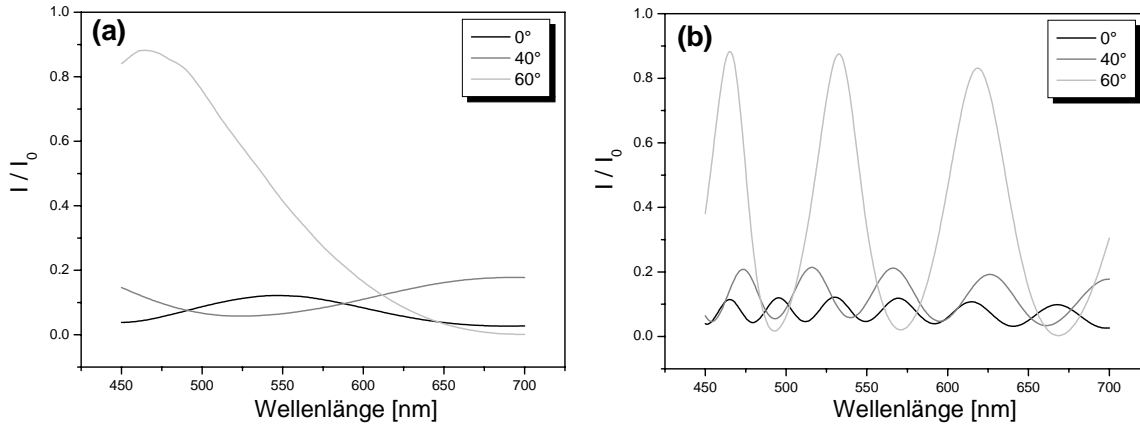


Abbildung 4.91: Einfluss des Einfallswinkels auf das Interferenzspektrum eines 450 nm dicken (a) bzw. 2,5 μm dicken (b) Polystyrolfilms

Neben der drastischen Zunahme im Interferenzhub beim Übergang zur Totalreflexion unter 60° ist insbesondere zu erkennen, dass für einen 450 nm dicken Polystyrolfilm bei einem flacheren Einfall kein auswertbares Interferenzspektrum mehr erhalten wird. Um dieses auch bei einem flacheren Einfallswinkel sicher zu stellen, sind im Gegensatz zur „klassischen“ RfS in der praktischen Anwendung somit deutlich dickere Polymerfilme für TRIS-Messungen einzusetzen. Die Polymerfilmdicke wurde hier in einem Bereich von 700 nm bis 4,5 μm variiert (*Abbildung 4.92*), wobei für die Protein-Bindungsexperimente Polymerfilme mit einer Dicke von 2,5 μm ausgewählt wurden.

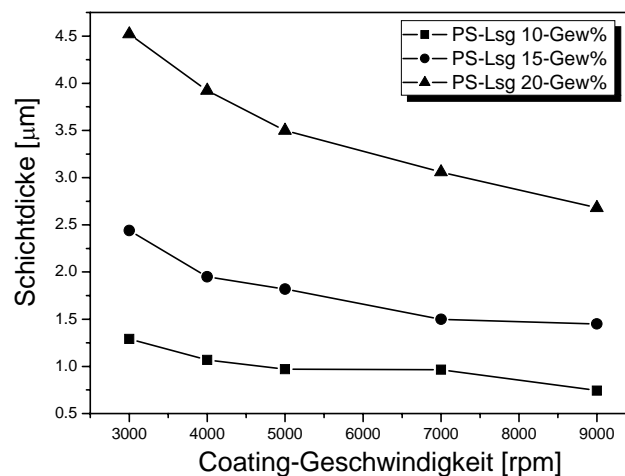


Abbildung 4.92: Coating-Kennlinie des verwendeten Polystyrols in Abhängigkeit der Konzentration der Polymerlösung

Des Weiteren gilt es, auch die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts zu berücksichtigen. Nach den Fresnelschen Gleichungen unterscheiden sich die Reflexionskoeffizienten (Gl. 2.10 und Gl. 2.12) und somit der Reflexionsgrad von senkrecht und parallel polarisiertem Licht (Gl. 2.14) in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Der Reflexionsgrad für die innere Reflexion am optisch dünneren Medium in Abhängigkeit des Einfallswinkels ist in *Abbildung 2.3* dargestellt. Somit ist auch ein direkter Einfluss der Polarisationsrichtung auf das Interferenzspektrum bzw. den Interferenzhub gegeben. Wie ein Vergleich der Interferenzspektren bei Messung unter einem Einfallswinkel von 60° an einem $2,5 \mu\text{m}$ dicken Polystyrolfilm gegen Wasser unter Vorgabe einer 3 nm Cr-Schicht zeigt (*Abbildung 4.93*), wird für senkrecht polarisiertes Licht ein ca. 50% größerer Interferenzhub erhalten.

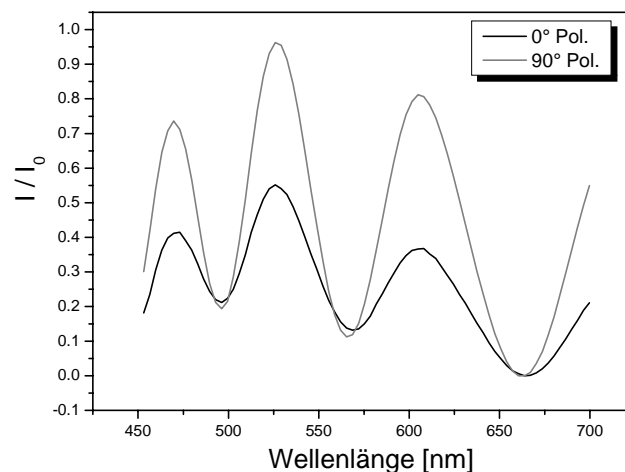


Abbildung 4.93: Einfluss der Polarisationsrichtung auf den Interferenzhub

Die Messungen zur Protein-Adsorption an Polystyrol erfolgten deshalb unter senkrechter Polarisation des einfallenden Lichts.

4.4.2 Bindungsexperimente: Protein – Polystyrol

Da hier Untersuchungen an einem liegenden Tropfen erfolgen sollten, wurden zunächst die Oberflächenspannungen der Polystyrolfilme aus den Kontaktwinkeln mit den Testflüssigkeiten Wasser, Formamid und Benzylalkohol (*Abbildung 4.94*) nach der in *Abschnitt 2.8.2* beschriebenen Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble ermittelt.

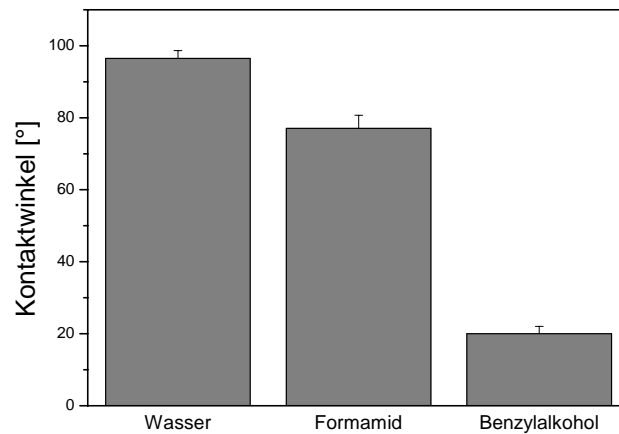


Abbildung 4.94: Kontaktwinkel der Polystyrolfilme mit unterschiedlichen Testflüssigkeiten

Aufgrund der großen Kontaktwinkel mit polaren Testflüssigkeiten bzw. aufgrund des sehr niedrigen polaren Anteils der Oberflächenspannung ist davon auszugehen, dass keine merkliche Quellung der hier betrachteten Polystyrolschichten unter dem liegenden Tropfen (Wasser bzw. PBS-Puffer) auftritt. Deshalb kann zum einen der Tropfen für den Messzeitraum als konstant angesehen werden, und zum anderen Änderungen an der Filmdicke ausschließlich auf die Proteinadsorption zurückgeführt werden.

Beschichtung	σ^d [mN/m^2]	σ^d [mN/m^2]	σ [mN/m^2]
Polystyrol	22,7	55,8	78,5

Tabelle 4.12: Oberflächenspannungen eines Polystyrolfilms

Anhand der Adsorption von Proteinen an einen Polystyrolfilm sollte hier untersucht werden, ob mit der TRIS Bindungsereignisse aus einem liegenden Tropfen heraus zeitaufgelöst verfolgt werden können. Dazu wurde der Tropfen auf die Polymeroberfläche verbracht, und nachfolgend mit einer Spritze die jeweilige Proteinlösung zugegeben. Das Impfen des Tropfens erfolgte dabei kontaktierend, d.h. die Spritzenspitze wurde bis unmittelbar unter die Tropfenoberfläche eingeführt. Von einem Auftropfen der Proteinlösung ohne Kontakt zwischen Spritze und Tropfen wurde nach ersten Versuchen aufgrund einer geringen Reproduzierbarkeit der Experimente Abstand genommen. Der Einfluss der Tropfenstörung beim Impfen des Tropfens wurde durch Blindexperimente ohne Protein untersucht. Hierbei wurde sowohl der Tropfen (50 μ l) verkleinert (Abziehen von 10 μ l) und nachfolgend ein entsprechendes Volumen wieder zugegeben (Abbildung 4.95 (a)) als auch nur der Tropfen (100 μ l) um ein definiertes Volumen von 30 μ l vergrößert ((Abbildung 4.95 (b)). Wie sich zeigt, bleibt

in beiden Fällen die Störung des Tropfens ohne Auswirkung auf die weitere Basislinienmessung.

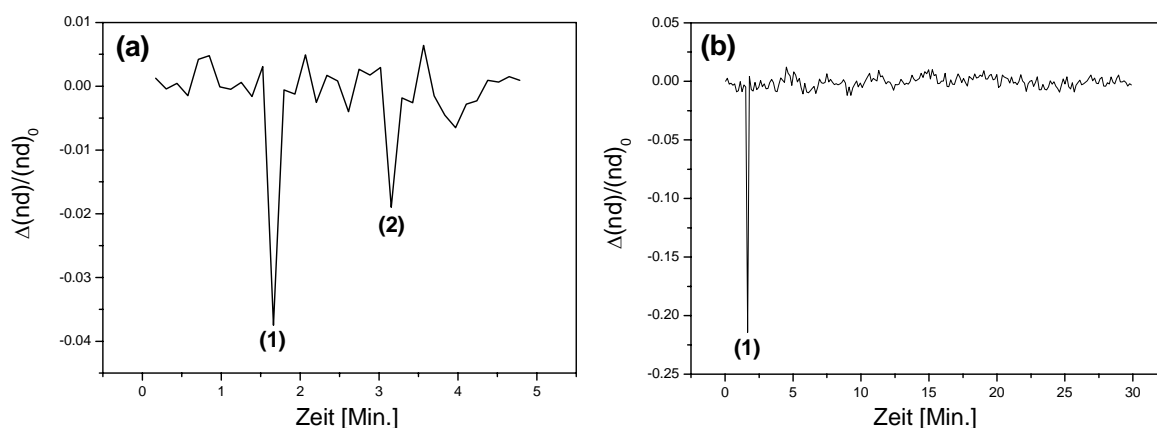


Abbildung 4.95: Tropfenbeeinflussung durch Abziehen und Zugabe einer Wassermenge (a) bzw. nur durch Zugabe einer Wassermenge (b)

Für die nachfolgenden Bindungsexperimente wurde die Methode (b) zum Einbringen der Proteinlösung angewandt.

Um die prinzipielle Eignung der TRIS zu untersuchen, wurden Bindungsexperimente von BSA und HSA in einem PBS-Tropfen (150 μ l) durchgeführt, zu dem jeweils 30 μ l einer Protein-Lösung in Puffer zugegeben wurden. Die resultierenden Endkonzentrationen im Tropfen lagen somit im Bereich von 0 mg/ml bis 30 mg/ml. In *Abbildung 4.96* und *Abbildung 4.97* finden sich die dabei erhaltenen, konzentrationsabhängigen Bindungskurven als Mittelwerte über jeweils drei Messungen dargestellt.

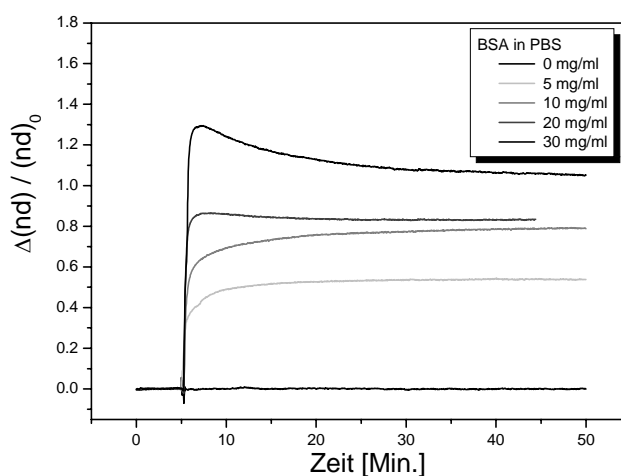


Abbildung 4.96: Konzentrationsabhängige Bindungskurve BSA an Polystyrol

Für beide Proteine konnte die Bindung an die Polymeroberfläche mittels TRIS zeitaufgelöst verfolgt werden. Insbesondere konnte eine konzentrationsabhängige Kinetik der Adsorption an die Polystyroloberfläche beobachtet werden. Während für niedrige Konzentrationen die Anlagerung des Proteins durch die Diffusion aus dem Tropfenvolumen an die Polymeroberfläche bestimmt wird, erfolgt für hohe Konzentrationen zunächst eine rasche Belegung der Oberfläche. Wie die Abnahme der optischen Schichtdicken nach diesem ersten Schritt für beide Proteine zeigt, erfolgt nachfolgend eine Umorientierung der primär adsorbierten Proteinmoleküle auf der Polymeroberfläche unter Ausbildung kompakterer Adsorbatschichten.

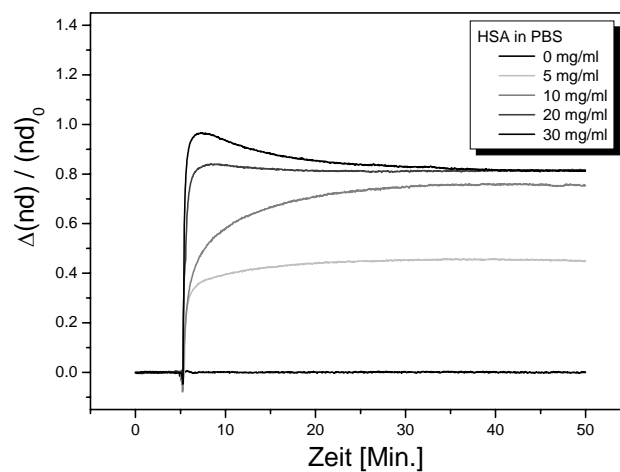


Abbildung 4.97: Konzentrationsabhängige Bindungskurve HSA an Polystyrol

Unter Berücksichtigung der Fehlerbereiche ergibt sich jedoch ab einer Endkonzentration von 10 mg/ml im Tropfen eine jeweils vergleichbare Oberflächenbelegung im Gleichgewicht (Abbildung 4.98).

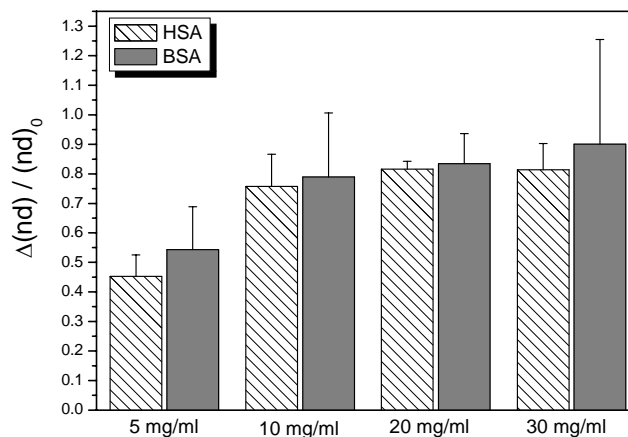


Abbildung 4.98: Vergleich der optischen Schichtdickenänderung im Gleichgewicht

Mit Ausnahme des Bindungsexperimentes BSA (30 mg/ml) wurde für die drei durchgeführten Messwiederholungen für niedrigere Konzentrationen ein größerer Fehlerbereich erhalten (Abbildung 4.99). Dies ist auf eine bis dato geringe Reproduzierbarkeit des Impfens „von Hand“ zurückzuführen, bei der insbesondere bei niedrigeren Konzentrationen keine gleichmäßige Verteilung im Tropfen und damit keine gleichmäßige Anlagerung im Messspot erhalten wird.

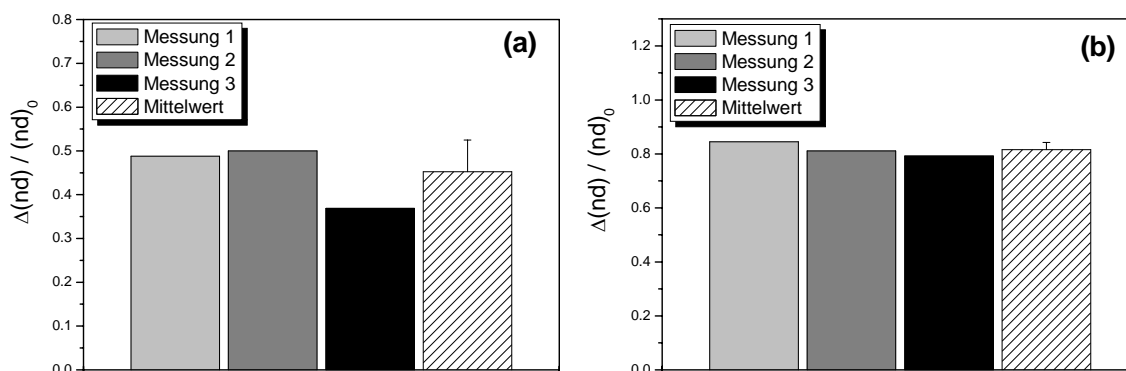


Abbildung 4.99: Reproduzierbarkeit des Bindungsexperimentes HSA (5 mg/ml) (a) und HSA (20 mg/ml) (b)

Da bei Messungen an einem Tropfen keine Regenerierung der Bindungsstellen bzw. der Oberflächen erfolgen kann, muss jedes Bindungsexperiment auf einem neuen Polymerfilm durchgeführt werden. Deswegen wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Präparationschargen auf die Reproduzierbarkeit der Bindungsexperimente untersucht. Im Rahmen der Fehlerbereiche konnte wie in *Abbildung 4.100* dargestellt trotz der hier verwendeten sehr dicken Polystyrolfilme ein entsprechender negativer Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht gefunden werden.

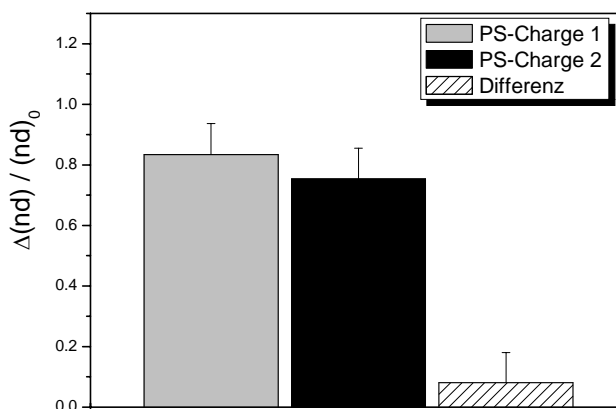


Abbildung 4.100: Reproduzierbarkeit des Bindungsexperimentes BSA (20 mg/ml) in Abhängigkeit der Polystyrol-Präparationscharge

4.4.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit die prinzipielle Eignung der Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie zur zeitaufgelösten Verfolgung von Wechselwirkungsprozessen an einer Polymeroberfläche aus einem liegenden Tropfen heraus bestätigt werden. Die Diskussion der Forderungen an das Schichtsystem aufgrund der Besonderheiten bei Messung unter Totalreflexion haben gezeigt, dass insbesondere ein im Vergleich zur „klassischen“ RIfS deutlich dickerer Polymerfilm erforderlich ist, um auch bei flachem Einfallswinkel ein auswertbares Interferenzspektrum zu erhalten. Dies ist insbesondere für neuartige Polymersysteme, bei denen zur Charakterisierung lediglich eine geringe Materialmenge zur Verfügung steht, als nachteilig anzusehen. Diesem Nachteil kann durch Einführung einer weiteren Zwischenschicht als zusätzliche Interferenzschicht, wie sie bereits zur reflektometrischen Charakterisierung an dünnen Biofilmen etabliert ist [177], begegnet werden. Der Aufbau eines solchen Interferenzschichtsystems für TRIS-Messungen soll im Rahmen weiterführender Untersuchungen erfolgen.

4.5 Methodenweiterentwicklung: TRIS-ADSA-Kopplung

Bei Wechselwirkungsprozessen an der Phasengrenze Fest/Flüssig bzw. über diese Phasengrenze hinweg können sich je nach betrachtetem System mehrere Größen zeitgleich ändern. Bei der Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen, wie Proteine und Tenside, aus einem Tropfen heraus an eine Oberfläche einer dünnen Schicht ändern sich sowohl charakteristische Größen des Tropfens (Oberflächenspannung, Kontaktwinkel, Kontaktradius) als auch charakteristische Größen der Oberfläche bzw. der Schicht (Schichtdicke, Polarität). Für eine umfassende Charakterisierung derartiger Prozesse ist deshalb eine simultane *in situ*-Bestimmung möglichst vieler dieser Größen wünschenswert. So wird in [178] ein Messaufbau beschrieben, mit dem die Proteinadsorption an Fest-Flüssig-Grenzflächen simultan mit einem Ellipsometer und einer Tropfenprofilanalyse verfolgt wurden. Weitere vergleichbare Messaufbauten bzw. Messmethoden finden sich bis dato in der Literatur nicht beschrieben.

In Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Kopplungstechnik aufgebaut und erprobt, bei der die in *Kapitel 2.7.3* vorgestellte ADSA und die Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie zur simultanen Bestimmung von Oberflächenspannung, Kontaktwinkel, Kontaktradius, Tropfenvolumen und Änderung der optischen Schichtdicke Anwendung fanden. Im Folgenden sollen kurz der realisierte Messaufbau sowie eine erste Erprobung der TRIS-ADSA-Kopplung vorgestellt werden.

4.5.1 Messaufbau der TRIS-ADSA-Kopplung

Bei der Realisierung des gekoppelten Messaufbaus galt es, die Anforderungen der Einzelmessungen zu berücksichtigen und vor allem eine gegenseitige Beeinflussung der Einzelmessungen während dem Experiment auszuschließen bzw. so gering wie möglich zu halten. Aufgrund der geometrischen Anordnung der beiden optischen Arme der TRIS sowie der erforderlichen freien Zugänglichkeit des Tropfenprofils von zwei gegenüberliegenden Seiten für das ADSA-Experiment wurde die in *Abbildung 4.101* schematisch dargestellte Kopplung mit einer gekreuzten Messanordnung der beiden Methoden gewählt. Als Kernstück der Kopplung wurde eine Halterung der beiden optischen Arme der TRIS konzipiert, die bei freier Beweglichkeit bzw. stufenloser Variation des Einfallswinkels eine ungehinderte Ausleuchtung des Tropfens durch die ADSA-Lichtquelle senkrecht dazu ermöglicht.

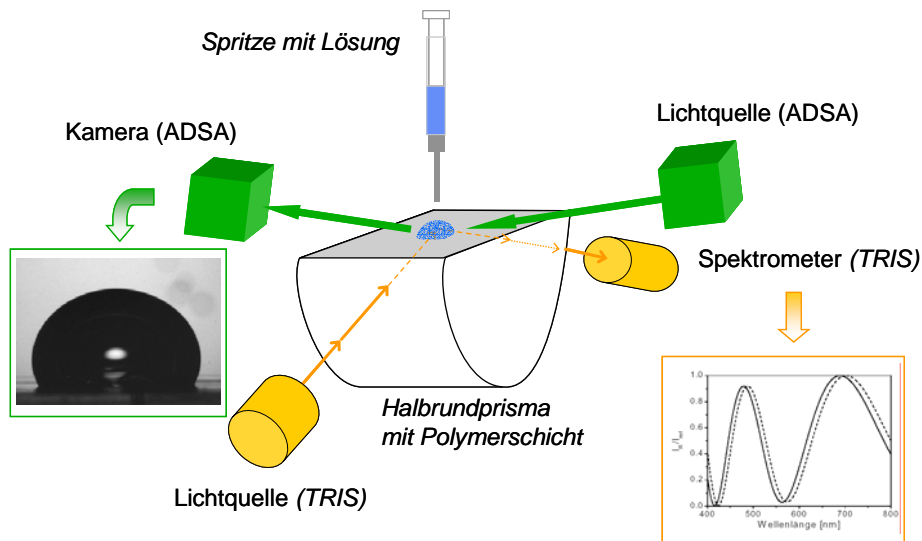


Abbildung 4.101: Schematische Darstellung der TRIS-ADSA-Kopplung

Der erste, realisierte Messaufbau, der sich am IPF Dresden in Nutzung befindet, ist in *Abbildung 4.102* und *Abbildung 4.103* gezeigt.

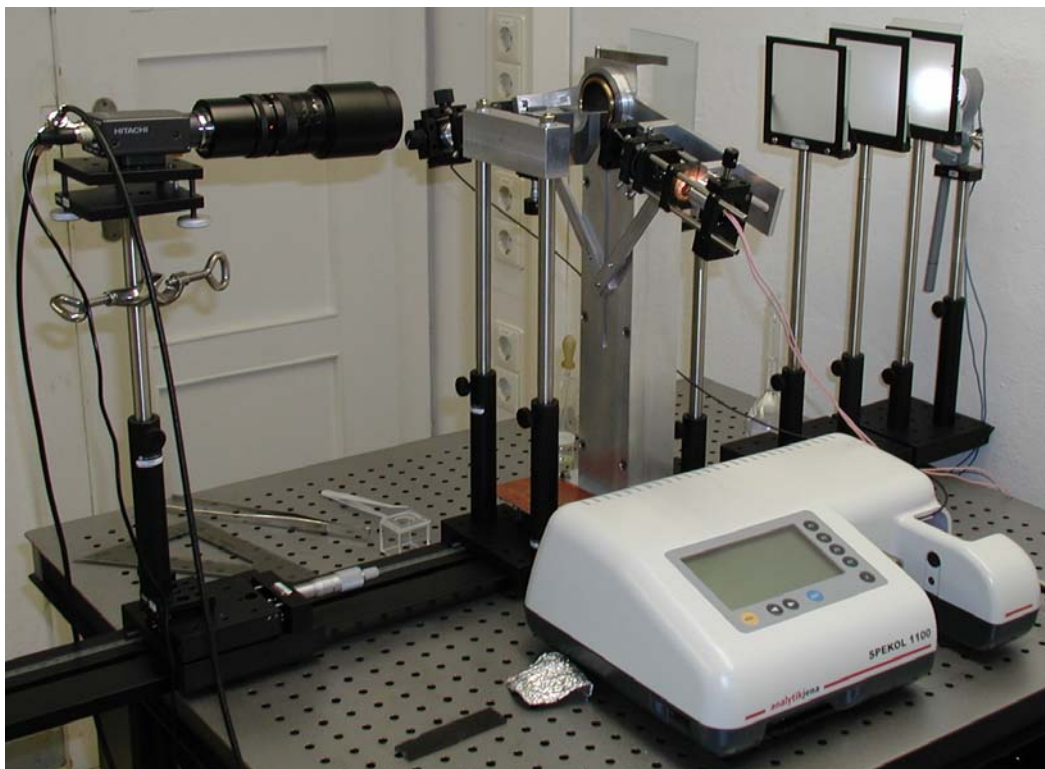


Abbildung 4.102: TRIS-ADSA-Kopplung (Messaufbau am IPF Dresden)

Wenngleich nahezu kein Einfluss einer Tropfenstörung auf das TRIS-Experiment beobachtet werden konnte, so wird die Tropfenprofilanalyse durch zusätzliche Bewegungen des Tropfens negativ beeinflusst. Deswegen wurde die Kopplung auf einem schwingungsgedämpften Tisch gelagert.

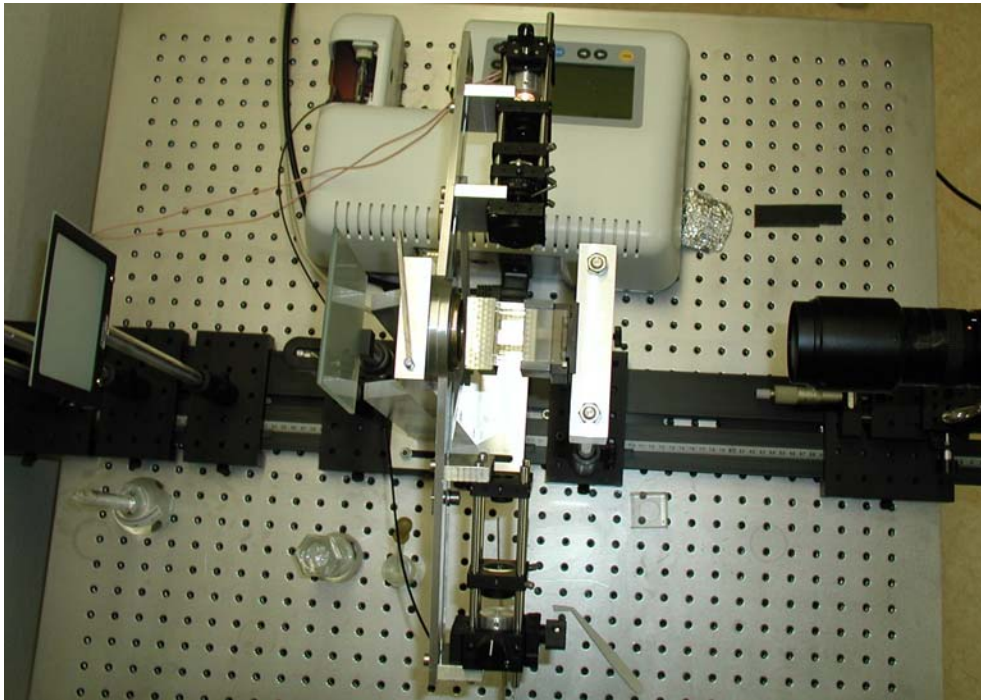


Abbildung 4.103: Gekreuzte Methodenordnung der TRIS-ADSA-Kopplung

4.5.2 Erste Erprobung der TRIS-ADSA-Kopplung

Zielsetzung einer ersten Erprobung der TRIS-ADSA-Kopplung im Rahmen der vorliegenden Arbeit war eine mögliche Störung der beiden Methoden während den Messungen zu untersuchen bzw. auszuschließen. Als möglicher Messmodus zur Minimierung von Störeinflüssen sind prinzipiell zeitlich versetzte Messungen von TRIS und ADSA möglich. Um eine zeitgleiche *in situ*-Bestimmung der genannten Größen während dem Bindungsexperiment zu gewährleisten, wurden jedoch zunächst simultane Messungen durchgeführt. Zur Erprobung wurde die Adsorption sowohl eines Proteins (HSA) (Abbildung 4.104) als auch eines kationischen Tensids (TTAE) (Abbildung 4.105) an einem 2,5 μm dicken Polystyrolfilm untersucht. In Analogie zur Charakterisierung der TRIS (vgl. Kapitel 4.4) wurde auch hier ebenfalls eine 3 nm dicke Chrom-Zwischenschicht verwendet. Die Messungen erfolgten an einem PBS- bzw. Wasser-Tropfen (200 μl) unter kontaktierender Zugabe von 20 μl der jeweiligen Protein- bzw. Tensidlösung. Um trotz Abdeckung ein Verdampfen des Tropfens und damit ein Störeinfluss auf die Tropfenprofilanalyse während der Messung zu vermeiden, wurde die Gesamtmesszeit im Vergleich zu den TRIS-Voruntersuchungen (vgl. Kapitel 4.4.2) auf 10 Minuten reduziert. Innerhalb dieser Messzeit wurde für beide Bindungsexperimente nach Zugabe der oberflächenaktiven Spezies ein konstantes Tropfenvolumen gefunden (Abbildung 4.104 (d) bzw. Abbildung 4.105 (d)).

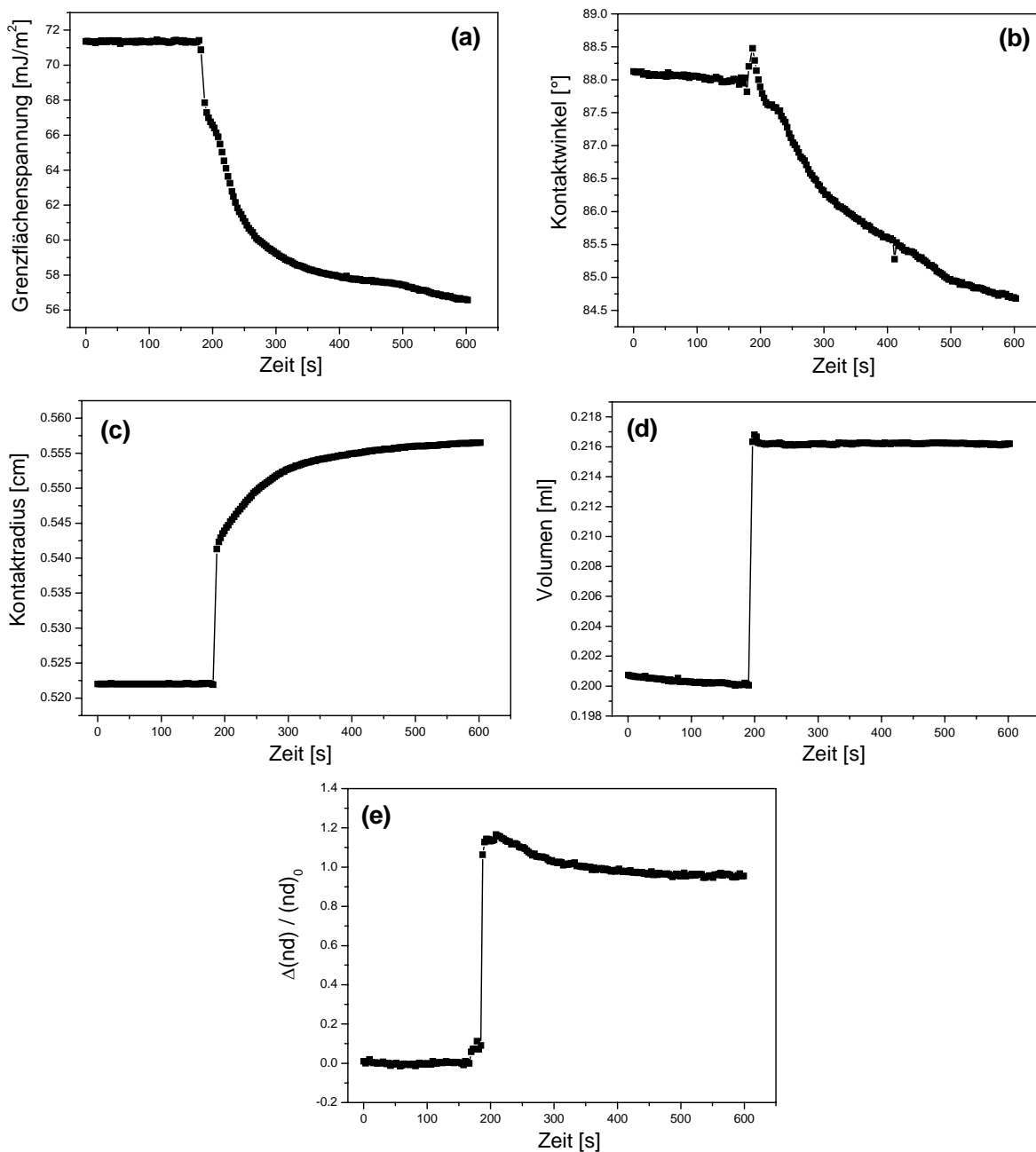


Abbildung 4.104: Simultane Bestimmung von Grenzflächenspannung (a), Kontaktwinkel (b), Kontaktradius (c), Tropfenvolumen (d) und Änderung der optischen Schichtdicke (e): Ergebnis für die Adsorption von HSA an PS

Für die zeitliche Änderung der optischen Schichtdicke bei Adsorption von HSA an Polystyrol (Abbildung 4.104 (e)) wurde eine vergleichbare Bindungskurve wie in Kapitel 4.4.2 erhalten, die durch eine rasche Anlagerung des Proteins und einer nachfolgenden Umorientierung der adsorbierten Proteinmoleküle auf der Polymeroberfläche unter Ausbildung kompakterer Adsorbatschichten gekennzeichnet ist. Diese Umorientierung geht nach einem ersten deutlichen Sprung in der Grenzflächenspannung bei der Adsorption mit einer weiteren langsamen

Abnahme der Grenzflächenspannung (a) einher. Aufgrund der stark apolaren Polymeroberfläche ist zu erwarten, dass sich bei der beobachteten Umorientierung hydrophobe Peptidgruppen des Proteins zur Oberfläche hin orientieren während sich hydrophile Peptidgruppen von der Oberfläche weg orientieren.

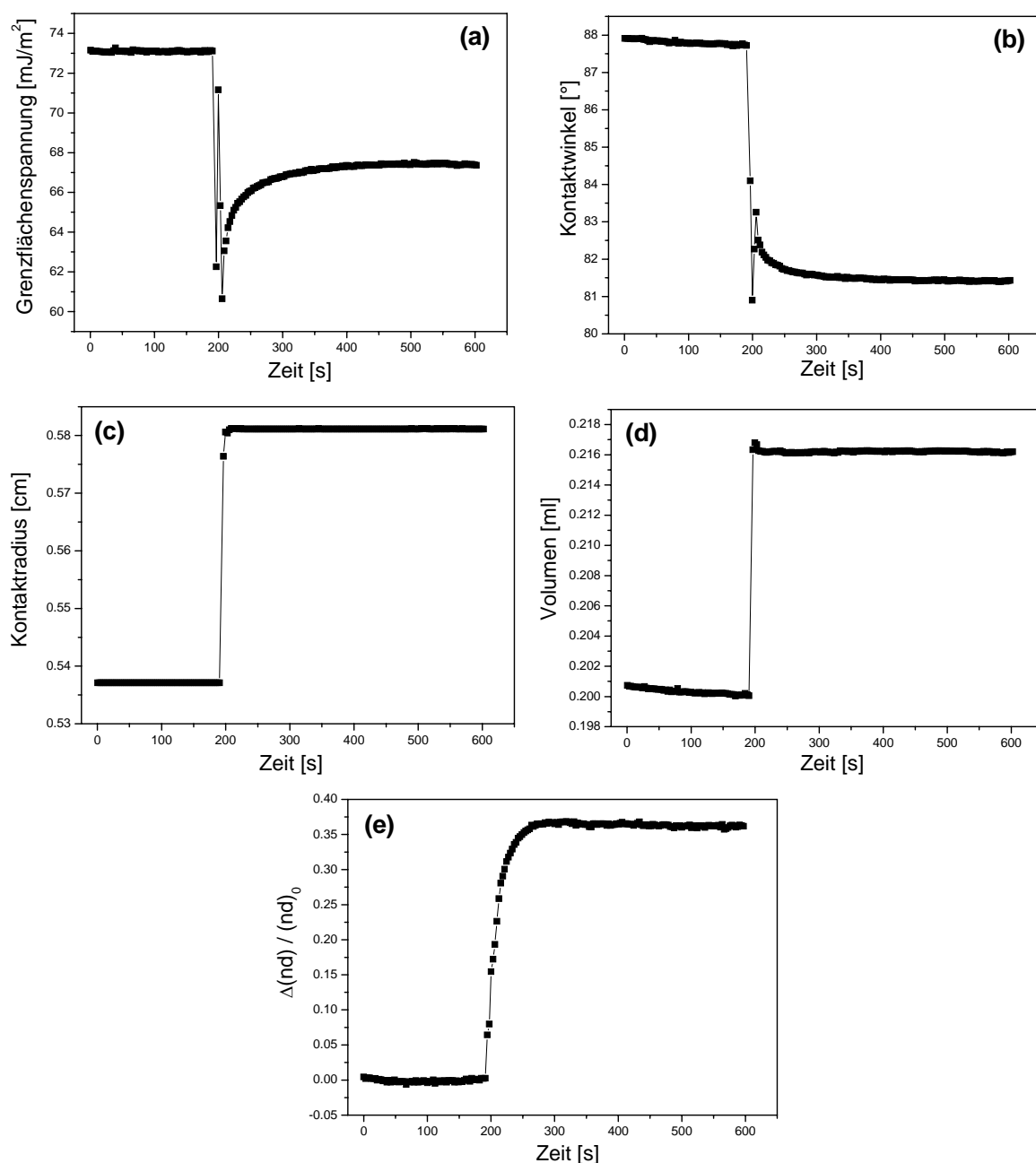


Abbildung 4.105: Simultane Bestimmung von Grenzflächenspannung (a), Kontaktwinkel (b), Kontaktradius (c), Tropfenvolumen (d) und Änderung der optischen Schichtdicke (e): Ergebniss für die Adsorption von TTAE an PS

Der amphiphile Charakter des kationischen Tensids bestimmt im Wesentlichen die außerordentliche Grenzflächenaktivität dieser Detergentien. Die Adsorption des Tensids an die stark apolare Polystyroloberfläche verläuft deshalb unter Wechselwirkung der hydrophoben

Gruppen sehr rasch. Sowohl die Oberflächenspannung (*Abbildung 4.105 (a)*) als auch die optische Schichtdicke (*Abbildung 4.105 (e)*) nehmen bereits nach ca. 100 Sekunden einen konstanten Wert an. Aufgrund der hydrophilen Gruppen, die nach Adsorption von der Polymeroberfläche weg orientiert sind, kommt es insgesamt zu einer deutlichen Abnahme des Kontaktwinkels mit Wasser (*Abbildung 4.105 (b)*).

4.5.3 Zusammenfassung

Als wesentliches Ergebnis dieser ersten Erprobung der TRIS-ADSA-Kopplung konnte festgestellt werden, dass in dem realisierten Messaufbau eine simultane Messung mit beiden Einzelmethoden ohne gegenseitige Beeinflussung möglich ist. Insbesondere konnte eine Störung der TRIS-Messung durch die zusätzliche Ausleuchtung des Tropfens durch die ADSA-Lichtquelle ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen an den beiden bereits bekannten Systemen haben gezeigt, dass hier nun eine *in situ*-Technik zur Verfügung steht, die eine umfangreiche und insbesondere simultane Verfolgung von Wechselwirkungsprozessen zwischen grenzflächenaktiven Substanzen und Materialoberflächen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze sowie die Charakterisierung von Wechselwirkungskinetiken ermöglicht. Im Vergleich zu der in der Literatur beschriebenen Kopplung [178], bei der ein spektrales Ellipsometer in den Messaufbau gebunden war, zeichnet sich das hier vorgestellte Verfahren durch seinen einfachen und relativ kostengünstigen Aufbau aus. Insbesondere eröffnen sich verschiedenste Anwendungsmöglichkeiten der TRIS-ADSA-Kopplung wie zur Untersuchung von sensorischen und biokompatiblen Materialien und Werkstoffen, zur Charakterisierung neuer Beschichtungen und Coatings, aber auch zur Untersuchung von technischen Prozessen, wie Wasch- und Reinigungsprozesse.

Am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden wurden mittlerweile weiterführende Untersuchungen mit der TRIS-ADSA-Kopplung durchgeführt, die sich in [179] beschreiben finden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der vorgestellten Arbeit stand das Wechselwirkungsverhalten von Polymerfilmen in der flüssigen Phase.

Dabei lag im ersten Teil der Arbeit der Schwerpunkt auf der Präparation und der Charakterisierung neuer Polymersysteme sowie deren sensorischer Anwendung.

Mit den Untersuchungen zur Reinigung und Funktionalisierung von Substratoberflächen in *Kapitel 4.1* konnte zunächst ein wesentlicher Grundstein für die erfolgreiche Präparation von Polymersensoren in den nachfolgenden Kapiteln gelegt werden. Insbesondere für die Silanierung als zentraler Schritt der Immobilisierung von Polymerfilmen wurden unterschiedliche Möglichkeiten zur Beeinflussung und Optimierung der Oberflächenfunktionalisierung aufgezeigt. So konnte sowohl das Reaktionsverhalten von Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen als auch der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsbedingungen, wie Reaktionsdauer, Lösungsmittel und Nachbehandlung der silanisierten Oberflächen, aufgeklärt werden. Im Gegensatz zu den bisherigen, in der Literatur beschriebenen Untersuchungen, sind nun insbesondere allgemein gültige Aussagen über das Reaktionsverhalten kurzkettiger Silane möglich. Im Weiteren ist der Fokus zukünftiger Untersuchungen auf die Charakterisierung der an die Oberfläche gebundenen Spezies zu legen. Von besonderem Interesse für die hier eingesetzten trifunktionelle Silane ist hierbei die Art der Anbindung und Verknüpfung mit der Oberfläche, die beispielsweise durch Untersuchungen mittels Festkörper-NMR aufgeklärt werden kann. Insgesamt war auf der Basis der hier erhaltenen Ergebnisse eine Erhöhung der Langzeitstabilität beim Einsatz der untersuchten Polymersensoren in der flüssigen Phase möglich.

Eine erste Anwendung der Ergebnisse zur Oberflächenfunktionalisierung erfolgte bei der in *Kapitel 4.2* vorgestellten Präparation eines Resorcin[4]aren-PDMS-Systems. Hier konnte in einer On-Chip-Polymerisierung eine molekulare Erkennungsstruktur erfolgreich in ein polymeres Trägersystem eingeführt werden. Ein wesentlicher Beitrag der vorliegenden Arbeit zum Verständnis des Wechselwirkungsverhaltens des Resorcin[4]aren-PDMS-Systems in sensorischen Anwendungen in der flüssigen Phase konnte mit der Aufklärung spezifischer Wechselwirkungen der vorhandenen Substrukturen gegeben werden. Insbesondere spezifische polare Wechselwirkungen mit funktionellen Molekülgruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, kennzeichnen das sensorische Verhalten des Resorcin[4]aren-PDMS-Sensors, wobei die Grundreaktivität des Systems durch das hydrophobe PDMS-Grundgerüst wesentlich geprägt wird. Die weiterführende Charakterisierung polarer

Wechselwirkungen hat durch Kombination unterschiedlicher und sich ergänzender Untersuchungsmethoden ein umfassendes Bild der Bindungsverhältnisse im Analyt-Selektor-Komplex sowie möglicher Wechselwirkungsmechanismen ergeben. An diesem Beispiel konnte aufgezeigt werden, dass die Charakterisierung des zum Teil komplexen Wechselwirkungsverhaltens molekularer Erkennungsstrukturen eine sinnvolle Zusammenführung unterschiedlicher instrumenteller Methoden zwingend erforderlich macht. Erst die dadurch erlangten Kenntnisse eröffnen die Möglichkeit einer gezielten sensorischen Anwendung der sensitiven Elemente. So konnte hier im Weiteren das vorgestellte Resorcin[4]aren-PDMS-System zur Wechselwirkung mit Aminosäuren und zur Diskriminierung chiraler Verbindungen erfolgreich eingesetzt werden. Die Möglichkeit zur nahezu unbeschränkten Modifizierung des Resorcin[4]aren-Selektors am oberen Kelchrand eröffnet dem hier erstmalig vorgestellten Sensorsystem eine Vielzahl an sensorischen Anwendungen. Darüber hinaus ist in zukünftigen Untersuchungen, durch Einbindung des Selektorsystems in ein anderes Polymergrundgerüst, der Einsatz für weitere Verbindungsklassen, insbesondere stark polare Verbindungen, möglich.

Die besondere Bedeutung, die modernen chemometrischen Methoden zur Auswertung des Wechselwirkungsverhaltens sensitiver Filme und zur Nutzung in sensorischen Anwendungen zukommt, verdeutlichen die in *Kapitel 4.3* vorgestellten Untersuchungen. Die Auswertung und Anwendung der unterschiedlichen Wechselwirkungskinetiken hochverzweigter und mikroporöser Polymersensoren zur Quantifizierung quartärer Analytgemische war hier durch Einsatz künstlicher neuronaler Netze möglich. Durch einen Vergleich mit modellbasierten Methoden zur Datenauswertung konnte das besondere Potential der Kombination von zeitaufgelösten Sensormessungen mit der Anwendung wachsender neuronaler Netze erstmalig auch für Chemosensoren in der flüssigen Phase gezeigt werden. Insbesondere war durch die Ermittlung und Auswertung des unterschiedlichen, zeitlichen Informationsgehalts der einzelnen Sensorsignale eine Reduzierung der zur Quantifizierung erforderlichen Sensoranzahl möglich, so dass letztlich das hier betrachtete quartäre Gemisch mit lediglich zwei Chemosensoren quantifiziert werden konnte. Der erfolgreiche Einsatz von Chemosensoren ist dabei an Unterschiede in der Wechselwirkungskinetik dieser Systeme gebunden. Vor diesem Hintergrund ist den hier erstmalig in sensorischen Anwendungen in der flüssigen Phase untersuchten hochverzweigten Polyestern zukünftig besonderes Augenmerk zu schenken. Die hier gefundene Möglichkeit zur Beeinflussung der Wechselwirkungskinetik durch Reorganisation von Wasserstoffbrückenbindungen in hochverzweigten Polyestern mit entsprechenden funktionellen Gruppen begründet neben der weiteren Option zur synthetischen Modifizierung

der makromolekularen Struktur durch unterschiedlich starke Quervernetzung der linearen Polymereinheiten das besondere Potential, das dieser neuen Polymerklasse in sensorischen Anwendungen in Zukunft zukommen wird.

Während im ersten Teil der Arbeit die Charakterisierung neuer Polymersysteme im Mittelpunkt stand, wurde mit der Methodenweiterentwicklung im zweiten Teil der Arbeit der grundlegenden Problemstellung Rechnung getragen, dass die Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen zwischen Molekülen und funktionalen Werkstoffen und Erkennungsstrukturen zunehmend geeignete instrumentelle Methoden und Techniken erforderlich macht, die insbesondere simultane bzw. zeitnahe *in situ*-Untersuchungen ermöglichen. In *Kapitel 4.4* wurde zunächst die prinzipielle Eignung der Total Reflektometrischen Interferenzspektroskopie zur Verfolgung von Wechselwirkungsprozessen an einer Polymeroberfläche aus einem liegenden Tropfen heraus untersucht und in der Praxis bestätigt. Auf diesen grundlegenden Untersuchungen aufbauend konnte in *Kapitel 4.5* mit der TRIS-ADSA-Kopplung eine neue, leistungsfähige *in situ*-Technik realisiert und vorgestellt werden. Die erste Erprobungsphase hat gezeigt, dass insbesondere die simultane Verfolgung von Wechselwirkungsprozessen zwischen grenzflächenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Proteinen oder Tensiden, und Materialoberflächen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze ermöglicht wird. Diese Kopplungstechnik steht nach dieser Erprobungsphase nun für zukünftige Untersuchungen an neuen Polymermaterialien und Beschichtungen in technischen und umweltrelevanten Prozessen zur Verfügung. Insbesondere Fragestellungen wie die Oberflächenbelegung von Grenzschichten oder die Benetzungsfähigkeit neu entwickelter sensorischer und biokompatibler Materialien sollen zukünftig mit der TRIS-ADSA-Kopplung untersucht werden.

Die Beantwortung einer Frage wirft stets auch immer neue Fragen auf. Und trotz der raschen Entwicklung in den letzten Jahren im Bereich der Chemosensorik und der Sensormesstechnik zeigt gerade die geringe Anzahl der systematischen Untersuchungen zur Charakterisierung und zur Anwendung polymerbasierter Chemosensoren in der flüssigen Phase, dass auf diesem Gebiet nach wie vor ein großer Forschungsbedarf besteht. So bleibt abschließend zu hoffen, dass die vorliegende Arbeit über einen aktuellen Beitrag zur Chemosensorik in der flüssigen Phase hinaus auch als Ausgangspunkt und Motivation für die Suche nach Antworten auf noch offene Fragen dienen wird.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1995).
- [2] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1997).
- [3] J. Piehler, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1997).
- [4] W. Göpel, J. Hesse, J. Zemel, *Sensors: a comprehensive survey, Vol. 2, chemical and biochemical sensors*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1991).
- [5] J. Janata, M. Josowicz, M. Vanýsek, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 179.
- [6] M. Haug, K. Schierbaum, G. Gauglitz, W. Göpel, *Sens. Act. B*, 11 (1993) 383.
- [7] A. Hierlemann, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1996).
- [8] R. Buchhold, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, (1999).
- [9] G. McMahon, S. O'Malley, K. Nolan, D. Diamond, *Arkivoc*, 7 (2003) 23.
- [10] H. Ju, D. Leech, *Langmuir*, 14 (1998) 300.
- [11] D. Leipert, D. Nopper, M. Bauser, G. Gauglitz, G. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 3308.
- [12] R. Zhou, F. Josse, W. Göpel, Z. Z. Ozturk, O. Bekaroglu, *Appl. Organomet. Chem.*, 10 (1996) 557.
- [13] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1609.
- [14] P. Wallimann, T. Marti, A. Fürer, F. Dietrich, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1567.
- [15] D. Kriz, O. Ramström, K. Mosbach, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 345.
- [16] G. Wulff, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1958.
- [17] F. Dieterle, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2003).
- [18] E. Hecht, *Optik*, Addison-Wesley GmbH, Deutschland, (1989).
- [19] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, 8. Aufl., (1987).
- [20] G. Kraus, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1993).

- [21] A. Brecht, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1993).
- [22] G. Kraus, G. Gauglitz, *Fres. J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 399.
- [23] D. Reichel, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2000).
- [24] H. G. Elias, *Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*; Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, Oxford, (1996).
- [25] H. A. Stuart, *Die Physik der Hochpolymeren, 2. Band*, Springer-Verlag, Berlin, (1953).
- [26] T. deV. Naylor, *Comprehensive Polymer Science, Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford (1989).
- [27] G. Kraus, G. Gauglitz, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 30 (1995) 211.
- [28] R. Zhou, U. Weimar, K. D. Schierbaum, K. E. Geckeler, W. Göpel, *Sens. Act. B*, 121 (1995) 26.
- [29] K. Spaeth, G. Kraus, G. Gauglitz, *Fres. J. Anal. Chem.*, 357 (1997) 292.
- [30] D. Nopper, G. Gauglitz, *Fres. J. Anal. Chem.*, 362 (1998) 114.
- [31] A. Pizzi, K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, 2nd Edition*, Marcel Dekker Inc, New York, (2003).
- [32] G. Busch, E. Jaehne, X. Cai, S. Oberoi, H.-J. Adler, *Synth. Mat.*, 137 (2003) 871.
- [33] C. Enescu, M. Shoichet, S. Molly, *Can. J. of Biomat. Scien.*, 15 (2004) 215.
- [34] P. Cool, E. F. Vansant, *Trends in Physical Chemistry*, 7 (1999) 145.
- [35] J. Antonucci, S. Dickens, B. Fowler, H. Xu, W. McDonough, *Transactions – Academy of Dental Materials*, 17 (2003) 81.
- [36] X. Ding, J. Stansbury, *Polymer Preprints*, 45 (2004) 339.
- [37] H. Jung, R. Kulkarni, C. Collier, *J. of Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 12096.
- [38] P. Silberzahn, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benatter, *Langmuir*, 7 (1991) 1647.
- [39] R. R. Rye, G.C. Nelson, M. T. Dugger, *Langmuir*, 13 (1997) 2965.
- [40] M. Calistri-Yeh, E. J. Kramer, R. Sharma, W. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, J. D. Brock, *Langmuir*, 12 (1996) 2747.
- [41] J. Duchet, J.-F. Gerard, J.-P. Chapel, B. Chabert, *J. of Adhesion Science and Technology*, 14 (2000) 691.

- [42] J. J. Senkevich, C. Mitchel, G.-R. Yang, T.-M. Lu, *Langmuir*, 18 (2002) 1587.
- [43] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, 2. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, (1968).
- [44] B. Arkles, *Chemtech*, 13 (1983) 542.
- [45] G. Perez, R. Crooks, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 4137.
- [46] M. Horrillo, M. Fernandez, J. Fontecha, I. Sayago, M. Garcia, M. Aleixandre, J. Santos, L. Ares, J. Guitierrez, I. Garcia, *Thin Solid Films*, 467 (2004) 234.
- [47] M. Fernandez, J. Fontecha, M. Horrillo et. al., *Artificial Chemical Sensing: Olfaction and the Electronic Nose*, 15 (2001) 134.
- [48] B. Zimmermann, J. Bürck, H. Ache, *Sens. Act. B*, 41 (1997) 45.
- [49] J. Mayer, J. Bürck, H. Ache, *Fres. J. Anal. Chem.*, 354 (1996) 841.
- [50] S. Rösler, R. Lucklum, R. Bodengräber, J. Hartmann, P. Hauptmann, *Sens. Act. B*, 48 (1998) 415.
- [51] X. Zhou, S. Ng, H. Chan, S. Li, *Anal Chim. Acta*, 345 (1997) 29.
- [52] J. Albuquerque, S. Jackson, M. Pimentel, V. Silva, I. Raimundo, J. Rohwedder, C. Pasquini, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 72.
- [53] Y. Jones, Z. Li, F. Josse, J. Hossenlopp, *Proceedings of IEEE Sensors 2003*, (2003) 946.
- [54] D. Nopper, G. Gauglitz, *Fres. J. Anal. Chem.*, 362 (1998) 114.
- [55] D. Nopper, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2000).
- [56] B. Kieser, C. Fietzek, R. Schmidt, G. Belge, U. Weimar, V. Schurig, G. Gauglitz, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 3005.
- [57] A. Ruderisch, J. Pfeiffer, V. Schurig, *Tetrahedron: Asymmetry*, 12 (2001) 2025.
- [58] F. L. Dickert, U. P. A. Bäuml, G. K. Zwissler, *Synthetic Metals*, 61 (1993) 47.
- [59] A. Ruderisch, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2003).
- [60] S. Saito, C. Nuckolls, J. Julius, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 9628.
- [61] A. Ruderisch, J. Pfeiffer, V. Schurig, *J. of Chromatography, A*, 994 (2003) 127.
- [62] X. Yu, L. Lin, H. Han, C. Wu, *Chromatographia*, 53 (2001) 519.

- [63] Z.-R. Zeng, N. Guan, X.-H. Tang, X.-R. Lu, *Analyst*, 125 (2000) 843.
- [64] J. Pfeiffer, V. Schurig, *J. of Chromatography A*, 840 (1999) 145.
- [65] T. Sokoliess, A. Opolka, U. Menyes, U. Roth, T. Jira, *Pharmazie – Short Communications*, 57 (2002) 8.
- [66] T. Sokoliess, U. Menyes, U. Roth, T. Jira, *J. of Chromatography, A*, 948 (2002) 309.
- [67] J. Millership, M. McKervey, J. Russell, *Chromatographia*, 48 (1998) 402.
- [68] K.-D. Schierbaum, *Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers*, 54 (1996) 2085.
- [69] F. Dickert, U. Baeumler, H. Stathopulos, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1000.
- [70] A. Nabok, A. Hassan, A. Ray, *J. of Materials Chemistry*, 10 (2000) 189.
- [71] A. Hassan, A. Nabok, A. Ray, A. Lucke, K. Smith, C. Stirling, F. Davis, *Materials Science & Engineering, C*, C8-C9 (1999) 251.
- [72] A. Hassan, A. Ray, A. Nabok, F. Davis, *Sens. Act. B*, 77 (2001) 638.
- [73] B. Huisman, R. Kooyman, F. VanVeggel, D. Reinhoudt, *Advanced Materials*, 8 (1996) 561.
- [74] T. Wilkop, S. Krause, A. Nabok, A. Ray, R. Yates, *Studies in Interface Science*, 11 (2001) 427.
- [75] K. Ocicka, H. Radecka, J. Radecki, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, *Sens. Act. B*, 89 (2003) 217.
- [76] H. Kricheldorf, *Silicon in polymer synthesis*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1996).
- [77] M. Sato, T. Yamamoto, M. Takeuchi, K. Yamanouchi, *Japn. J. Appl. Phys.*, 32 Part 1 (1993) 2380.
- [78] R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, K. Sahre, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Herold, G. Gauglitz, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 4012.
- [79] A. E. Hoyt, A. J. Ricco, J. W. Bartholomew, G. C. Osbourn, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 2137.
- [80] X. Li, G. Rinaldi, M. Packirisamy, I. G. Stiharu, *Proceedings of SPIE*, 5579 (2004) 205.
- [81] R. Kirchheim, *Macromolecules*, 31 (1998) 2349.

- [82] S. Koeytepe, A. Pasahan, E. Ekinici, T. Seckin, *Turk. Eurp. Polym. J.*, 41(1) (2005) 121.
- [83] S. S. Sarkisov, M. J. Curley, C. Boykin, D. E. Diggs, J. G. Grote, F. K. Hopkins, *Proceedings of SPIE*, 5586 (2004) 33.
- [84] R. A. Radislav, T. M. Sivavec, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 7023.
- [85] R. P. Podgorsek, H. Franke, *Sens. Act. B*, 30 (1996) 201.
- [86] H. Franke, D. Wagner, T. Kleckers, R. Reuter, H. V. Rohitkumar, B. A. Blech, *Applied Optics*, 32 (16) (1993) 2927.
- [87] M. Aslam, C. Gregory, J. V. Hatfield, *Sens. Act. B*, 103 (2004) 153.
- [88] T. Wessa, N. Barie, M. Rapp, H. J. Ache, *Sens. Act. B*, 53 (1998) 63.
- [89] M. Vollprecht, *Diplomarbeit*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2001).
- [90] K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, *Polymer*, 35 (1994) 4489.
- [91] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *Polymer J.*, 26 (1994) 187.
- [92] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004) 183.
- [93] D. Schmaljohann, B. Voit, J. F. G. A. Jansen, P. Hendricks, J. A. Loontjens, *Macromol. Mater. Eng.*, 275 (2000) 31.
- [94] M. E. Mackay, G. Camezini, B. B. Sauer, W. Kampert, *Langmuir*, 17 (2001) 1708.
- [95] D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, B. Voit, *Macromolecules*, 28 (1995) 2395.
- [96] Y. Hong, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, C. J. Hawker, E. Malmström, N. Rehnberg, *J. Rheol.*, 43 (1999) 781.
- [97] J. Fang, H. Kita, K. I. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, 182 (2001) 245-256.
- [98] M. Seiler, W. Arlt, H. Kautz, H. Frey, *Fluid Phase Equilib.*, 201 (2002) 359.
- [99] M. Seiler, D. Köhler, W. Arlt, *Sep. Purif. Technol.*, 29 (2002) 245.
- [100] D. Dermody, R. Peez, D. Bergbreiter, R. Crooks, *Langmuir*, 15 (1999) 885.
- [101] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 3988.
- [102] H. Tokuhisa, R. M. Crooks, *Langmuir*, 13 (1997) 5608.
- [103] M. S. Hedenqvist, H. Yousefi, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, U. W. Gedde, M. Trollsas, J. L. Hedrick, *Polymer*, 41 (2000) 1827.

- [104] G. Belge, D. Beyerlein, C. Betsch, K.-J. Eichhorn, G. Gauglitz, K. Grundke, B. Voit, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374 (2002) 403.
- [105] Y. Mikhailova, E. Pigorsch, K. Grundke, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Macromol. Symp.*, 210 (2004) 271.
- [106] D. Schmaljohann, *Dissertation*, Technische Universität München, Herbert Utz Verlag, München, (1998).
- [107] W. Göpel, Chr. Ziegler, *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, (1996).
- [108] H. Lechner, *Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien Grenzflächenenergie*, Krüss GmbH Rosenheim, (1984).
- [109] M. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1996).
- [110] A. Adamson, A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997).
- [111] Y. Rotenberg, L. Boruvka, A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, 93 (1983) 169.
- [112] A. W. Neumann, A. Spelt, *Applied Surface Thermodynamics – Surfactant Science Series*, Vol. 63, Marcel Dekker, New York, (1996).
- [113] K. Grundke, T. Bogumil, C. Werner, A. Janke, K. Pöschel, H.-J. Jacobasch, *Colloids and Surfaces A*, 116 (1996) 79.
- [114] K. Grundke, C. Werner, K. Pöschel, H.-J. Jacobasch, *Colloids and Surfaces A*, 156 (1999) 19.
- [115] R. M. A. Azzam, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland, Publishing Amsterdam, (1987).
- [116] H. G. Tompkins, *A user's guide to ellipsometry*, Academic Press Inc., Boston, (1993).
- [117] K. Danzer, H. Hobert et. al., *Chemometrik – Grundlagen und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2001).
- [118] R. Henrion, G. Henrion, *Multivariate Datenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1995).

- [119] D. Patterson, *Künstliche neuronale Netze*, Pentice Hall, 2. Auflage, (1996).
- [120] F.-R. Rapp, *Diplomarbeit*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1996).
- [121] M. F. Moller, *Neural Networks*, 6 (1993) 523.
- [122] A. Zell, *Simulation Neuronaler Netze*, Addison-Wesley Publishing Company, Bonn, Paris, 1. Auflage, 1994.
- [123] V. V. Vinod, S. Ghose, *Neurocomputing*, 10 (1996) 55.
- [124] P. C. Jurs, G. A. Bakken, H.E. McClelland, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 2649.
- [125] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 2595.
- [126] W. B. Carey, *Trends Anal. Chem.*, 13 (1994) 210.
- [127] J. Park, W.A. Groves, E.T. Zellers, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 3877.
- [128] D. R. Walt, T. Dickinson, J. White, J. Kauer, S. Johnson, H. Engelhardt, J. Sutter, P. Jurs, *Biosens. Bioelectron.*, 13 (1998) 697.
- [129] J. M. Sutter and P. C. Jurs, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 856-862.
- [130] K. Kato, Y. Kato, K. Takamatsu, T. Udaka, T. Nakahara, Y. Matsuura and K. Yoshikawa, *Sensors and Actuators B*, 71 (2000) 192-196.
- [131] V. Plegge, M. Slama, B. Süselbeck, D. Wienke, F. Spenke, M. Knoll, C. Zabrosch, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 2937.
- [132] B. Kieser, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4781.
- [133] M. Slama, C. Zabrosch, D. Wienke, F. Spener, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3845-3850.
- [134] M. Kasper, S. Busche, F. Dieterle, G. Belge, G. Gauglitz, *Meas. Sci. Technol.*, 15 (2004) 540.
- [135] F. Dieterle, D. Nopper, G. Gauglitz, *Fres. J. of Anal. Chem.*, 370(6) (2001) 723.
- [136] E. Onyiriuka, C. Moore, F. Fehlner, N. Binkowski, D. Salamida, *Surface and Interface Analysis*, 26 (1998) 270.
- [137] P. Kruger, R. Knes, J. Friedrich, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 240.
- [138] G. Burth, *Wissenschaftliche Zulassungsarbeit*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2004).

- [139] C. Halliwell, A. Cass, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 2476.
- [140] K. I. Iimura, T. Kato, *Colloids and Surfaces A*, 171 (2002) 249.
- [141] M. Herold, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2001).
- [142] Product Information: *Pyralin VM 652 Adhesion Promoter*, HD MicroSystems, Bad Homburg, (2003).
- [143] W. J. Eakins, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 7 (1968) 39.
- [144] P. Launer, *Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlation*, Silicon compounds register and review, Petrarch Systems, (1987).
- [145] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie, Band I*, 2. Auflage, Salle und Sauerländer Verlag, Frankfurt, Arau, (1992).
- [146] J. Pfeiffer, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (1999).
- [147] H. A. Claessens, M. A. van Straten, C. A. Cramers, M. Jezierska, B. Buszewski, *J. of Chromatography, A*, 826 (1998) 135.
- [148] H. Engelhardt, M. Jungheim, *Chromatographia*, 29 (1990) 59.
- [149] K. Kimata, K. Iwaguci, S. Onischi, K. Jinno, R. Eksteen, K. Hosoya, M. Araki, N. Tanaka, *J. Chromatogr. Sci.*, 27 (1989) 721.
- [150] W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Akademie-Verlag, Berlin, (1980).
- [151] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Hamburg, (2003)
- [152] J. Lerchner, D. Caspary, G. Wolf, *Sens. Act. B*, 70 (2000) 57.
- [153] G. Wang, G. Olofsson, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 9276.
- [154] R. Kirchner, J. Seidel, G. Wolf, G. Wulff, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 43 (2002) 279.
- [155] M. Stödeman, N. Dhar, *J. Chem. Soc.*, 94 (1998) 899.
- [156] T. Grady, S. Harris, M. Smyth, D. Diamond, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3775.
- [157] C. Lynam, K. Jennings, K. Nolan, P. Kane, M. McKervey, D. Diamond, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 59.

- [158] J. Seemann, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1997).
- [159] D. Beyerlein, G. Belge, K.-J. Eichhorn, G. Gauglitz, K. Grundke, B. Voit, *Macromol. Symp.*, 164 (2001) 117.
- [160] F. Rathgeb, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (1999).
- [161] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition, (1998-1999).
- [162] G. Dlubek, R. Buchhold, C. Hübner, A. Nakladal, *Macromolecules*, 7 (1999) 2348.
- [163] H. R. Brown, T. P. Russel, *Macromolecules*, 29 (1996) 798.
- [164] J. H. Rouse, P. L. Twaddle, G. S. Ferguson, *Macromolecules*, 32 (1999) 1665.
- [165] K. Sahre, K.-J. Eichhorn, F. Simon, D. Pleul, A. Janke, G. Gerlach, *Surface and Coatings Technology*, 139 (2001) 257.
- [166] M. Guenther, G. Gerlach, G. Suchaneck, K. Sahre, K.-J. Eichhorn, V. Baturin, S. Duvanov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 216 (2004) 143.
- [167] M. Vollprecht, F. Dieterle, S. Busche, G. Gauglitz, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Anal. Chem.*, (2005), submitted.
- [168] M. B. Seasholtz and B. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 277 (1993) 165-177.
- [169] A. Weigend, *Proceedings of the 1993 Connectionist Models Summer School*, (1994) 335.
- [170] D. Broadhurst, R. Goodacre, A. Jones, J. J. Rowland and D. B. Kell, *Anal. Chim. Acta*, 348 (1997) 71.
- [171] H. Martens, T. Naes, *Multivariate Calibration*, John Wiley, New York, (1989).
- [172] E. Richards, C. Bessant and S. Saini, *Chometr. Intell. Lab. Syst.*, 61 (2002) 35.
- [173] P. C. Painter, R. Pruthikul, M. Coleman, *Macromol. Symp.*, 141 (1999) 57.
- [174] D. Beyerlein, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, (2002).
- [175] M. Ballauf, C. N. Likos, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 43 (2004) 2998.
- [176] D. Reichl, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2000).
- [177] A. Brecht, G. Gauglitz, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 360.
- [178] J. Noordmans, H. Wormeester, H. J. Busscher, *Colloids and Surfaces B*, 15 (1999) 227.
- [179] K. Nötzold, *Belegarbeit*, Leibnitz-Institut für Polymerforschung Dresden, (2005).

7 Anhang

7.1 Abkürzungen

$\Delta(nd)$	<i>Änderung der optischen Schichtdicke</i>
$\Delta(nd)/(nd)_0$	<i>relative Änderung der optischen Schichtdicke</i>
ADSA	<i>Axisymmetric Drop Shape Analysis</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
ANN	<i>Artificial Neural Network</i>
AP	<i>Acryloxypropyl</i>
BSA	<i>Bovin Serum Albumin</i>
d	<i>physikalische Schichtdicke</i>
D	<i>Debye</i>
Gew.-%	<i>Gewichtsprozent</i>
h	<i>Stunde</i>
HBP	<i>Hyperbranched Polyester</i>
HBP-OH	<i>Hydroxylterminierter hochverzweigter Polyester</i>
HBP-OAc	<i>Acetoxyterminierter hochverzweigter Polyester</i>
HSA	<i>Human Serum Albumin</i>
I_0	<i>Intensität der einfallenden Strahlung</i>
I	<i>Intensität</i>
IFS	<i>Interferenzspektrum</i>
IPF	<i>Institut für Polymerforschung</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
konz.	<i>konzentriert</i>
korr.	<i>Korrigiert</i>
Min.	<i>Minute</i>
MIP	<i>Molekular Imprinted Polymers</i>

<i>MP</i>	<i>Methacryloxypropyl</i>
<i>MLP</i>	<i>Multiple Linear Regression</i>
<i>MZP</i>	<i>Messzeitpunkt</i>
<i>n</i>	<i>Brechungsindex</i>
<i>(nd)</i>	<i>optische Schichtdicke im Gleichgewicht der Quellung</i>
<i>(nd)₀</i>	<i>ursprüngliche optische Schichtdicke vor dem Quellvorgang</i>
<i>NMP</i>	<i>1-Methyl-2-pyrrolidon</i>
<i>norm.</i>	<i>Normiert</i>
<i>PALS</i>	<i>Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy</i>
<i>PBS</i>	<i>Phosphatpufferlösung</i>
<i>PDMS</i>	<i>Polydimethylsiloxan</i>
<i>PEDC</i>	<i>plasma-enhanced desorption of contaminants</i>
<i>PC</i>	<i>Principal Component (Hauptkomponente)</i>
<i>PCA</i>	<i>Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)</i>
<i>PCR</i>	<i>Principial Ccomponent Regression (Hauptkomponentenregression)</i>
<i>PI</i>	<i>Polyimid</i>
<i>PLS</i>	<i>Partial Least Squares</i>
<i>PS</i>	<i>Polystyrol</i>
<i>QCM</i>	<i>Quartz-Cristal Microbalance</i>
<i>R_{Austausch}</i>	<i>Austauschfaktor</i>
<i>RIFS</i>	<i>Reflektometrische Interferenzspektroskopie</i>
<i>RMSE_{Rel}</i>	<i>Relative Root Mean Square Error</i>
<i>rpm</i>	<i>Rounds Per Minute</i>
<i>S</i>	<i>Empfindlichkeit</i>
<i>S_{PDMS}</i>	<i>Empfindlichkeit des reinen PDMS-Systems</i>

<i>S_{Selektor}</i>	<i>Empfindlichkeit des Selektor-PDSM-Systems</i>
<i>s</i>	<i>Sekunde</i>
<i>S_{Norm.}</i>	<i>Normierte Empfindlichkeit</i>
<i>SAW</i>	<i>Surface Acoustic Wave</i>
<i>SE</i>	<i>Spektrale Ellipsometrie</i>
<i>T</i>	<i>Temperatur</i>
<i>t</i>	<i>Zeit</i>
<i>T_G</i>	<i>Glastemperatur</i>
<i>THF</i>	<i>Tetrahydrofuran</i>
<i>TRIS</i>	<i>Total Reflektometrische Interferenzspektroskopie</i>
<i>TTAE</i>	<i>Tetradecyltrimethylammoniumbromid</i>
<i>VAE</i>	<i>Variable Angle Ellipsometry</i>
<i>Vol.-%</i>	<i>Volumenprozent</i>
<i>VOC</i>	<i>Volatile Organic Compounds</i>
<i>unkorr.</i>	<i>unkorrigiert</i>

7.2 Veröffentlichungen

7.2.1 Patente

- M. Vollprecht, K. Grundke, G. Gauglitz, K.-J. Eichhorn, S. Michel, K. Pöschel, S. Busche, *Vorrichtung und Verfahren zur Untersuchung von Sorptionsvorgängen an Fest-Flüssigrenzflächen eines Probensystems*, Patentanmeldung DE 10 2004 038 957.8, Deutsches Patent- und Markenamt, München (2004).

7.2.2 Publikationen

- M. Vollprecht, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Neue Wege zur Quantifizierung von Multianalytgemischen in Wasser: Auswertung der Wechselwirkungskinetik zur Reduzierung der Sensoranzahl*, *Dresdner Beiträge zur Sensorik*, 20 (2003) 43.
- M. Vollprecht, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Monitoring of multi-analyte mixtures in water by an optical sensor system: a new approach for reducing the required sensor number*, *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C* (2004) 153.
- M. Vollprecht, F. Dieterle, S. Busche, G. Gauglitz, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Quantification of quaternary mixtures of low alcohols in water: Time-resolved measurements with microporous and hyperbranched polymer sensors allow reduced number of sensors*, *Anal. Chem.* (2005), submitted.
- K. Nötzold, M. Vollprecht, S. Michel, K. Grundke, K.-J. Eichhorn, G. Gauglitz, *ADSA-TRIS: a new hyphenated method for simultaneous monitoring of sorption processes at the solid-liquid-interface*, *Progress in Colloid and Polymer Science*, 10 (2005).
- M. Vollprecht, K. Wöllner, N. Leopold, S. Busche, M. Kasper, G. Gauglitz, *Interaction behaviour between a Resocin[4]aren-PDMS-system and polar analytes characterized by microcalorimetry and spectroscopic methods – sensory applications*, (2005), in preparation.

7.2.3 Vorträge

- M. Vollprecht, G. Gauglitz, *Mikroporöse Polymere als sensitive Schichten für optische Chemosensoren*, InCom (2001), Düsseldorf.
- M. Vollprecht, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Neue Wege zur Quantifizierung von Multianalytgemischen in Wasser*, Dresdner Sensorsymposium (2003), Dresden
- M. Vollprecht, G. Gauglitz, *Hochverzweigte Polymere in sensorischen Anwendungen*, Eingeladener Gastvortrag im Instituts-Kolloquium des Leibniz-Instituts für Polymerforschung Dresden (2004), Dresden.
- M. Vollprecht, G. Gauglitz, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Hyperbranched polymers in sensory applications*, Polydays (2004), Potsdam.

7.2.4 Poster

- M. Vollprecht, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Zeitaufgelöste Messungen zur Quantifizierung von Multianalytgemischen in Wasser*, Anakon (2003), Konstanz.
- M. Vollprecht, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Time-resolved swelling/deswelling behaviour of thin polymer films: a new approach in sensor application*, 2nd International Symposium REACT (2003), Dresden.
- S. Busche, F. Dieterle, M. Kasper, G. Belge, M. Vollprecht, G. Gauglitz, *Kinetische Untersuchungen von Mehranalytgemischen: Ein neuer Ansatz zur Datenauswertung*, Dresdner Sensorsymposium (2003), Dresden.
- M. Vollprecht, F. Dieterle, G. Gauglitz, *Monitoring of multi-analyte mixtures in water by an optical sensor system*, 2nd International Workshop on Integrated Soil and Water Protection (2004), Prag.
- K. Wöllner, M. Vollprecht, N. Leopold, S. Busche, M. Kasper, G. Gauglitz, *Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens eines Resorcinaren-PDMS-Systems mittels Isothermer Titrationskalorimetrie (ITC), Spektroskopie und optischer Sensorik*, 16. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage (2005), Freiberg.
- K. Nötzold, M. Vollprecht, S. Michel, K. Grundke, K.-J. Eichhorn, G. Gauglitz, *ADSA-TRIS: a new hyphenated method for simultaneous monitoring of sorption processes at the solid-liquid-interface*, 10th Dresdner Polymer Discussions (2005), Meißen.

7.3 Akademische Lehrer

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, W. Göpel, G. Häfelinger, H. P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, B. Koppenhöfer, K.-A. Kovar, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, M. E. Maier, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, H. Pommer, G. Reinhardt, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, U. Weimar, K.-P. Zeller, C. Ziegler

7.4 Lebenslauf

Name: Matthias Gottfried Vollprecht

Geburtsdatum: 31. Januar 1973

Geburtsort: Heidenheim an der Brenz

Familienstand: ledig

Ausbildung:

1980 – 1984 Grundschule in Heidenheim

1984 – 1993 Max-Planck-Gymnasium in Heidenheim

1993 – 2000 Studium der Chemie, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

Oktober 1995 Diplomvorprüfung

August 2000 Diplomhauptprüfung

08/2000 – 02/2001 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Günter Gauglitz, Institut für Physikalische Chemie, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

Titel: „Präparation und Untersuchung von sensitiven Schichten für Chemosensoren basierend auf mikroporösen und molekular geprägten Polymeren“

02/2001 – 02/2005 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

02/2001 – 06/2005 Promotion bei Prof. Dr. Günter Gauglitz, Institut für Physikalische Chemie, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

Titel: „Neue Polymersysteme als Chemosensoren:

Präparation und Charakterisierung des Wechselwirkungsverhaltens in der flüssigen Phase“