

Petritsch Peter, Bsc

Optische pH-Sensoren auf der Basis copolymerisierter Indikatoren

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Ingo Klimant

Institut für Analytische Chemie und
Lebensmittelchemie

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Damit das Mögliche entstehe, muß immer wieder das Unmögliche versucht werden.

- Hermann Hesse -

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen danken, die durch ihre Unterstützung und Hilfe zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Danken möchte ich dabei besonders Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Ingo Klimant, der mich bei meiner Arbeit immer wieder mit interessanten Lösungsvorschlägen und Denkanstößen versorgt hat. Weiters möchte ich mich bei Sergey M. Borisov und Daniel Aigner bedanken, die mir stets bei größeren und kleineren Problemen zur Seite gestanden haben. Mein Dank geht natürlich auch an die anderen Mitarbeiter des Instituts für die Hilfe im Labor.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, besonders meinen Eltern Peter und Elke Petritsch, die mir das Studium erst ermöglicht haben und mich in allen meinen Entscheidungen unterstützten, sowie meiner Schwester Corinna Sumper Petritsch und ihrer Familie.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meiner Freundin Babsi Nacht, die mich immer wieder aufgebaut hat und allzeit bereit ist, mir unter die Arme zu greifen.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei all meinen Freunden bedanken.

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es neue Materialien für optische Sensoren zu entwickeln und zu testen. Dabei wurden vier verschiedene Farbstoffe modifiziert, so dass sie zusätzlich zu ihren pH-sensitiven Eigenschaften noch eine polymerisierbare Acrylat- bzw. Methacrylatgruppe aufweisen. Die so modifizierten Farbstoffe wurden in ein Polymernetz, bestehend aus verschiedenen Acrylaten, eingebaut. Die Polymerisation erfolgte dabei über einen radikalischen Mechanismus, welcher mittels UV-Strahlung gestartet wurde. Dabei wurde ein Gemisch bestehend aus Farbstoff, Vernetzer, Monomer und einem Radikalstarter unter sauerstoffarmer Atmosphäre in einem handelsüblichen Nagellackaushärtungsgerät polymerisiert.

Die so gewonnenen Polymere wurden mit einfachen Mitteln getestet. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Wasseraufnahmevermögen welches mit gravimetrischen Mitteln bestimmt wurde. Die mechanische Stabilität wurde in wässrigen Medien durch nicht standardisierte äußere Krafteinwirkung bis zur Zerstörung der Sensorschicht getestet, mit anderen Sensormaterialien verglichen und in weiterer Folge optimiert.

Die so gewonnenen Erkenntnisse liefern neue Möglichkeiten zur Herstellung von Optroden.

Abstract

The aim of this work was the development and testing of new materials for optical sensors. Four different pH-sensitive dyes were modified to have a polymerisable acrylate or methacrylate group and were then covalently coupled to different acrylate polymers. The coupling took place via radical polymerization induced with UV-light. Therefore, a mixture consisting of dye, cross linker, monomer and radical initiator was polymerized under oxygen-deficient atmosphere in a modified, commercial nail polish tempering instrument.

The obtained polymers were tested by simple means. The main focus was on water absorption capacity, which was determined gravimetrically. The mechanical stability in aqueous media was examined by application of non-standardized external force until destruction of the sensor layer. The sensors were compared with other materials and optimized.

The findings provide new possibilities for the production of optrodes.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1	Synthese von Carbonsäureamiden (Peptidbindung)	1
1.2	Polymerisation	1
1.2.1	Stufenwachstumsreaktion	2
1.2.2	Kettenwachstumsreaktion	6
1.2.3	Copolymerisation	15
1.2.4	Chemische Modifikation von Polymeren	17
1.3	Lumineszenz	20
1.4	Absorption	20
1.5	Lambert-Beer Gesetz	21
1.6	Frank-Condon Prinzip	22
1.7	Jablonski Diagramm	22
1.8	Optroden	23
2	Praktischer Teil	24
2.1	Synthese von N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein	24
2.2	Vorbehandlung der Objektträger	25
2.3	Silanisieren von Objektträgern	25
2.4	Polymerisation	26
2.4.1	PEGMEA/PEGDA	29
2.4.2	PEGMEA/EBA	30
2.4.3	AM/PEGDA	31
2.4.4	AM/EBA	32
2.4.5	Wassergehalt	33
2.4.6	PEGMEA/PEGDA/Porogen	36
2.4.7	PEGMEA/PEGDA/SB	37
2.4.8	AM/EBA/SB	38
2.4.9	PEGMEA/PEGDA/FS1	39
2.4.10	PEGMEA/EBA/FS1	40
2.4.11	AM/PEGDA/FS1	41
2.4.12	AM/EBA/FS1	42
2.4.13	AM/PEGDA/FS2	43
2.4.14	AM/EBA/FS3	45
2.4.15	AM/EBA/FS4	46
2.4.16	Beschichtung von Glasfasern	47

3	Diskussion	49
3.1	Farbstoffsynthese	49
3.2	Haftungsverhalten der verschiedenen Polymere auf unterschiedlichen Oberflächen	50
3.3	Wasseraufnahme der Polymere	51
3.4	Polymerisationsverhalten bei Anwesenheit von verschiedenen Farb- und Zusatzstoffen	52
3.5	Beschichtungsverhalten der Monomergemische	52
3.6	Probleme einzelner Polymere in Wasser	55
3.6	Mechanische Stabilität der getesteten Polymere	55
4	Konklusion	56
5	Literaturverzeichnis	57
6	Anhang	58
6.1	¹ H-NMR-Spektrum von FS1	58
6.2	H,H-COSY-Spektrum von FS1	59
6.3	Verwendete Chemikalien	60
6.4	Verwendete Geräte	61
6.5	Abkürzungsverzeichnis	61
6.6	Abbildungsverzeichnis	63
6.7	Tabellenverzeichnis	66

1 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich mit den theoretischen Grundlagen zu dieser Arbeit, welche hauptsächlich den Gebieten der organischen Synthese, Polymerchemie und analytischen Chemie mit Schwerpunkt Sensorik zuzuordnen sind. Die Quellenangaben am Ende der Überschriften weisen auf den Ursprung der Information im gesamten Kapitel inklusive aller Unterkapitel hin.

1.1 Synthese von Carbonsäureamiden (Peptidbindung)¹

Der wichtigste Einsatzbereich für diese Reaktion ist die Peptidsynthese, bei der eine kovalente Bindung zwischen einer Carboxy-Gruppe und einer Amino-Gruppe geknüpft wird. Dabei erfolgt ein nukleophiler Angriff der Amino-Gruppe auf den Carboxy-Kohlenstoff. N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und N-Hydroxysuccinimid dienen zur Aktivierung des Carboxy-Kohlenstoffs, da sie die CO-Acyl-Bindung der Carboxy-Gruppe destabilisieren und einen N-Hydroxysuccinimidyl-Aktivester bilden. Der Aktivester wird nukleophil durch die Amino-Gruppe angegriffen und so eine Peptidbindung geknüpft.

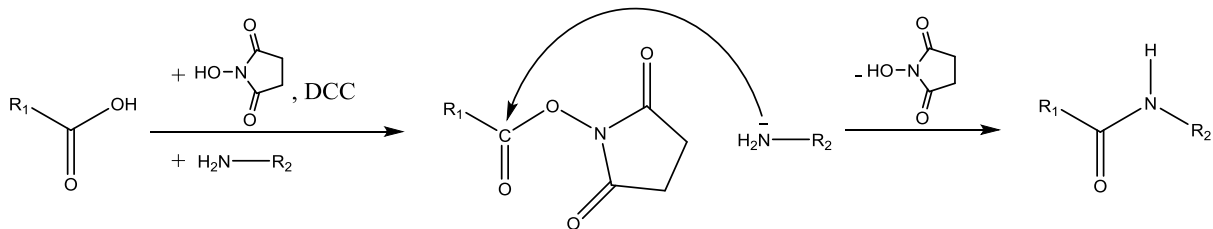


Abbildung 1: Bildung von Carbonsäureamiden mit N-Hydroxysuccinimid und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) über einen Aktivester

1.2 Polymerisation²

Polymerisationsreaktionen werden in zwei Arten unterteilt: die Stufenwachstumsreaktion und die Kettenwachstumsreaktion. Monomere die nach dem Mechanismus der Stufenwachstumsreaktion reagieren, besitzen mindestens zwei funktionelle Gruppen. Sie bilden zuerst Di-, Tri- und Oligomere, die dann zu Polymeren weiterreagieren können.

Zu den Kettenwachstumsreaktionen werden kationische, anionische, koordinative und radikalische Polymerisationen gezählt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Arten besteht darin, dass Stufenwachstumsreaktionen funktionelle Gruppen enthalten und Ket-

tenwachstumsreaktionen ein aktives Kettenende, welches mit weiteren Monomeren reagieren kann.

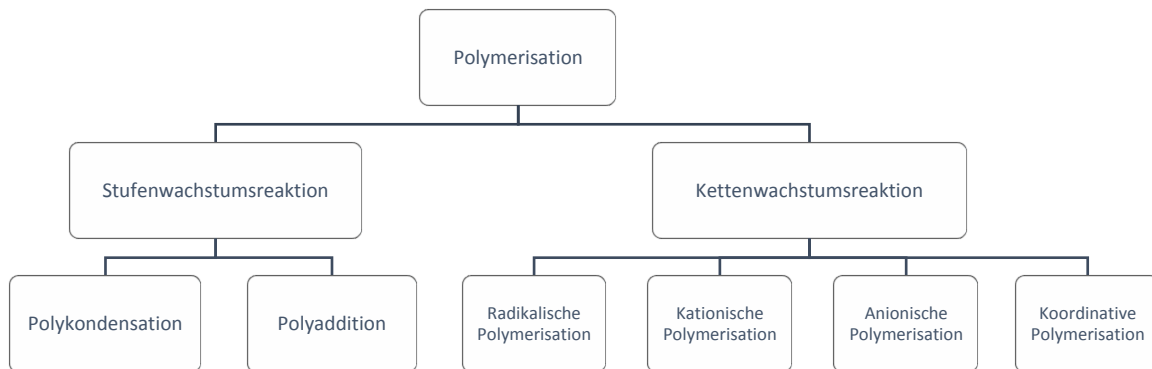


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Polymerisationsreaktionen

1.2.1 Stufenwachstumsreaktion

1.2.1.1 Polykondensation

Von Polykondensation spricht man, wenn die einzelnen Reaktionsschritte unter Kondensation kleiner Moleküle, wie zum Beispiel Wasser erfolgen.

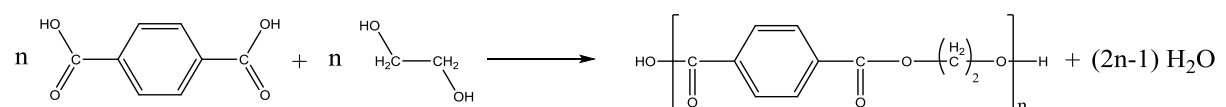


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Polykondensationsreaktion

1.2.1.2 Polyaddition

Die Polyaddition bezeichnet eine Additionsreaktion der Monomermoleküle untereinander.

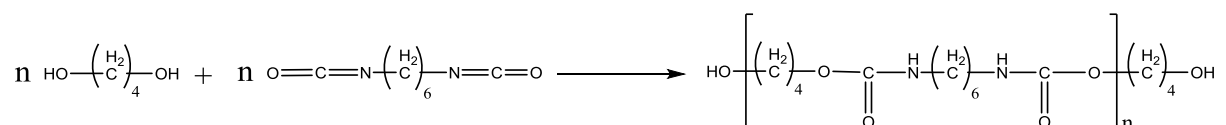


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Polyadditionsreaktion

1.2.1.3 Lineares Stufenwachstum

Stufenwachstumsreaktionen können durch die in Abbildung 5 dargestellten Reaktionen erfolgen:

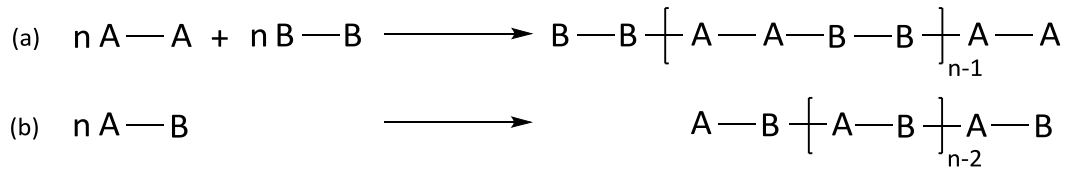


Abbildung 5: Stufenwachstumsreaktionen bei denen (a) zwei Monomere mit je zwei gleichen funktionellen Gruppen (A-A und B-B) und (b) eine Art Monomer mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen (A-B) beteiligt sind

Der in Abbildung 6 schematisch dargestellte Verlauf einer Stufenwachstumsreaktion zeigt, dass sogar bei 75% Umsatz noch Monomerreste und lediglich Oligomere vorhanden sind. Poly-merketten bilden sich erst bei sehr viel höheren Umsätzen.

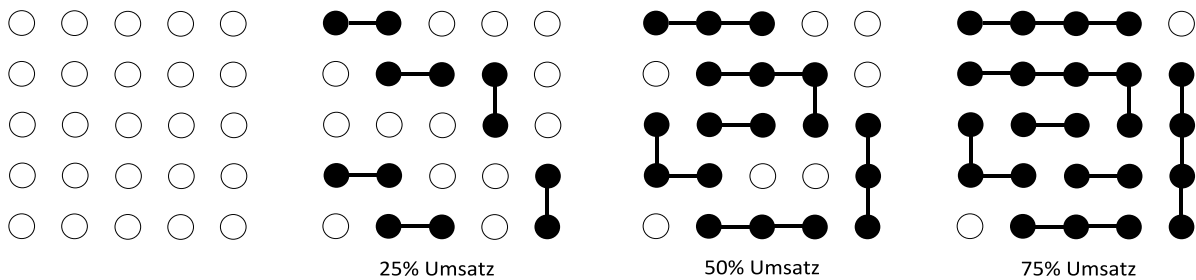


Abbildung 6: Schematischer Reaktionsverlauf von Stufenwachstumsreaktionen

Der Umsatz p und der Polymerisationsgrad \bar{X}_n stehen über die Carothers-Gleichung in Beziehung zueinander. Für ein A-B-System (Abbildung 5) mit N_0 anfänglichen Monomereinheiten und N_t Monomereinheiten zum Zeitpunkt t gilt für den Umsatz p :

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (\text{Gl. 1})$$

und

$$\frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p} \quad (\text{Gl. 2})$$

Man kann p auch als Wahrscheinlichkeit sehen, dass eine funktionelle Gruppe reagiert hat. Der Polymerisationsgrad \bar{X}_n lässt sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Anzahl der ursprünglichen Moleküle}}{\text{Anzahl der Moleküle zum Zeitpunkt } t} = \frac{N_0}{N_t} \quad (\text{Gl. 3})$$

Durch Kombinieren der Gleichungen 2 und 3 erhält man die Carothers-Gleichung:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (\text{Gl. 4})$$

Bei Monomersystemen, die dem Typ A-A/B-B (Abbildung 5) folgen, gelten nur dann die gleichen Überlegungen wie bei einem A-B-System, wenn das Monomerverhältnis genau 1:1 ist. Außerdem wird von zwei Anfangsmolekülen N_0 ausgegangen. Ist das Verhältnis der Monomere nicht gleich, ändert sich die Carothers-Gleichung und ein Verhältnis r wird eingeführt:

$$r = \frac{\text{Zahl der Moleküle A-A}}{\text{Zahl der Moleküle B-B}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Das Verhältnis wird immer so gewählt, dass r kleiner eins ist. Die erweiterte Carothers-Gleichung sieht dann wie folgt aus:

$$\bar{X}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad (\text{Gl. 6})$$

1.2.1.4 Nichtlineare Stufenwachstumsreaktion

Ist bei einer Stufenwachstumsreaktion mindestens eine Monomerart mit mehr als zwei funktionellen Gruppen beteiligt, so bilden sich bei geringen Umsätzen verzweigte Polymere. In weiterer Folge bilden sich dreidimensionale Polymernetzwerke, welche eine rapide Zunahme der Viskosität bewirken und zu einer Gelierung des Polymers führen. Der Umsatz p_G bei der Gelierung wird als Gelpunkt bezeichnet.

Um solche Reaktionen kontrollieren zu können, ist es von Bedeutung den Gelpunkt voraussagen zu können. Eine Voraussage ist mit einer modifizierten Carothers-Gleichung oder mit einer statistischen Ableitung nach Flory und Stockmayer möglich. Bei der modifizierten Carothers-Gleichung definiert man zunächst eine durchschnittliche Funktionalität f_{av} für alle auftretenden Monomermoleküle mit folgender Gleichung:

$$f_{av} = \frac{\sum N_j f_j}{\sum N_j} \quad (\text{Gl. 7})$$

$N_j f_j$ ist die Anzahl der Moleküle des Monomers N_j mit der Funktionalität f_j und $\sum N_j$ die Summe aller im System auftretenden Monomermoleküle. Bei N_0 Ausgangsmolekülen ist die Anzahl der funktionellen Gruppen $N_0 f_{av}$. Nach einer Reaktionszeit t sind noch N_t Moleküle vorhanden. Daraus folgt, dass bis zu diesem Zeitpunkt $2(N_0 - N_t)$ Gruppen reagiert haben um N_t Moleküle zu bilden. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Gruppe reagiert hat, wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$p = \frac{2(N_0 - N_t)}{f_{av} N_0} \quad (\text{Gl. 8})$$

Mit

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N_t} \quad (\text{Gl. 3})$$

folgt

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p f_{av}} \quad (\text{Gl. 9})$$

bzw.

$$p = \frac{2}{f_{av}} - \frac{2}{f_{av} \bar{X}_n} \quad (\text{Gl. 10})$$

Dadurch wird zwischen p , \bar{X}_n und f_{av} eine Beziehung hergestellt. Wenn man berücksichtigt, dass der Polymerisationsgrad \bar{X}_n bei Gelierung gegen Unendlich geht,

$$\bar{X}_n \rightarrow \infty$$

so verschwindet der Term

$$\frac{2}{f_{av} \bar{X}_n} \rightarrow 0$$

und daraus folgt, dass beim Umsatz p_G die Gelierung eintritt.

$$p_G = \frac{2}{f_{av}} \quad (\text{Gl. 11})$$

Die Carothers-Gleichung ist nur bei stöchiometrisch zusammengesetzten Systemen anwendbar. In den anderen Fällen kommt die statistische Ableitung nach Flory und Stockmayer zum Einsatz, auf welche hier aber nicht genauer eingegangen wird.

Wenn man ein System mit drei verschiedenen Monomertypen betrachtet, bei dem eine Monomerart drei funktionelle Gruppen beinhaltet, dann lautet die Gleichung für den Umsatz p_G bei der Gelierung:

$$p_G = [1 + \gamma(f-2)]^{-1/2} \quad (\text{Gl. 12})$$

Trifunktionelle Gruppen, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an einer Kette mit einer weiteren trifunktionellen Gruppe sitzen, werden im Koeffizienten γ berücksichtigt. Die Funktionalität der Verzweigungseinheit wird mit f bezeichnet, was nicht mit f_{av} gleichzusetzen ist.

1.2.2 Kettenwachstumsreaktion

1.2.2.1 Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation läuft in drei Schritten ab (Start, Wachstum und Abbruch) und beruht auf der Addition von Monomereinheiten an die Polymerkette. Sie ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

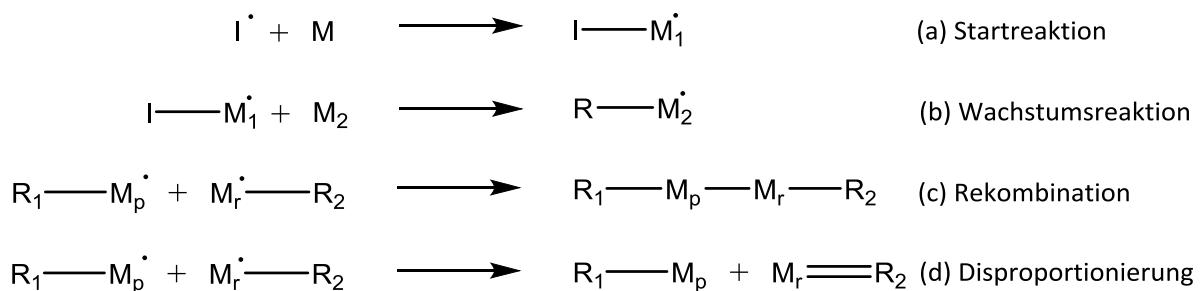


Abbildung 7: Ablauf einer radikalischen Polymerisation mit der Startreaktion (a), dem Kettenwachstum (b), und den möglichen Abbruchreaktionen (c) und (d)

Um die Polymerisation zu starten, wird ein Radikal I^* benötigt. Radikale werden oft durch thermischen Zerfall von Initiator-molekülen wie Peroxiden (z.B. Benzoylperoxid) oder Azoverbindungen (z.B. Azoisobutyronitril) erzeugt. Auch die Reduktion von Wasserstoffperoxid mit mehrwertigen Metallionen ist eine Möglichkeit Radikale zu erzeugen. Dabei ist zu beachten, dass nicht alle Radikale eine Polymerisation starten. Es kann auch zu Nebenreaktionen wie Radikalrekombination oder einer Radikalübertragung auf ein anderes Initiator-molekül kommen.

Als Startreaktion wird also die Radikalübertragung von einem Initiator-molekül auf eine Monomereinheit M bezeichnet. Das so übertragene Radikal reagiert mit weiteren Monomereinheiten M_2 (Wachstumsreaktion), bis es zu einem Kettenabbruch kommt. Dieser erfolgt entweder durch Rekombination zweier Polymerradikale zu einer Polymerkette oder durch Disproportionierung zweier Polymerradikale zu zwei Polymerketten.

Geeignete Monomere für die radikalische Polymerisation sind Verbindungen der allgemeinen Formel

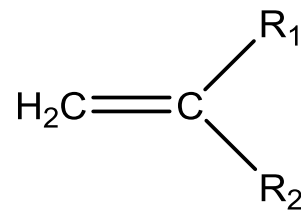


Abbildung 8: Beispiel für geeignete Monomere für die radikalische Polymerisation

Polymerisationsreaktionen können mit geeigneten Reagenzien inhibiert oder verzögert werden, was sich wiederum auf das Zeit/Umsatz-Verhalten der Reaktion auswirkt (Abbildung 9.). Um die Polymerisation zu verzögern, werden Reagenzien, die wenig reaktive Radikale bilden, verwendet (z.B. Nitrobenzol bei der Styrolpolymerisation). Inhibitoren wie Chinon oder Methylblau sind Radikalfänger, die ihrerseits selbst inaktive Radikale bilden. Sauerstoff zählt auch zu den Inhibitoren und bildet bei der Polymerisation Peroxidgruppen, welche bei höheren Temperaturen unter teils heftigen Reaktionen zerfallen. Manche Monomerarten bilden resonanzstabilisierte Allylradikale und verlangsamen dadurch die Reaktion, was auch als Autoinhibierung bezeichnet wird.

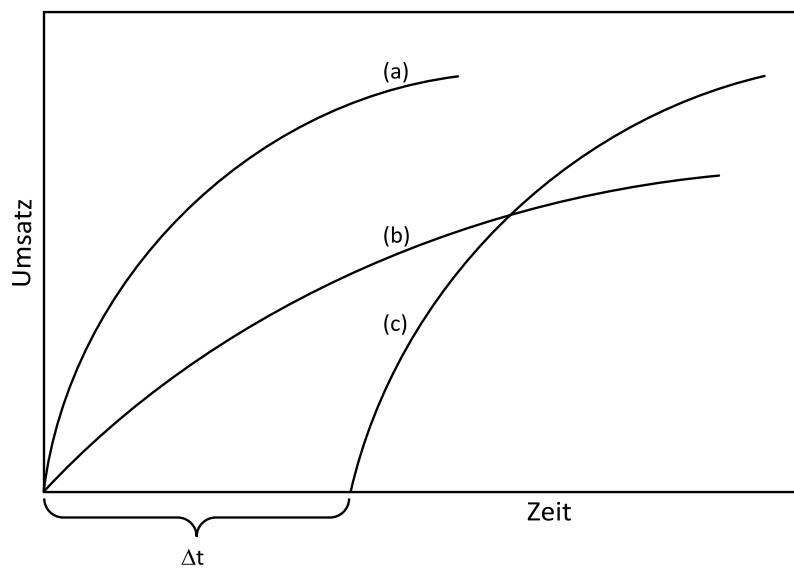


Abbildung 9: Einfluss von Zusätzen auf das Umsatz/Zeit-Verhalten von radikalischen Polymerisationen: (a) ohne Zusatz, (b) mit Verzögerer, (c) mit Inhibitor und Δt , als Induktionsperiode

1.2.2.2 Kationische Polymerisation

Eine kationische Polymerisation erfolgt in drei Schritten: der Initiierung, dem Kettenwachstum und dem Abbruch. Sie kann entweder als Vinylpolymerisation oder als ringöffnende Polymerisation stattfinden. Die Initiierung bei kationischen Vinylpolymerisationen kann durch verschiedene Reagenzien wie Brønsted-Säuren (HClO_4), Lewis-Säuren (AlCl_3), Carbeniumsalzen (PhC^+Cl^-) oder Oniumsalzen ($\text{R}_3\text{S}^+\text{X}^-$) erfolgen. Diese Initiierungsreagenzien protonieren eine Monomereinheit an der Doppelbindung.

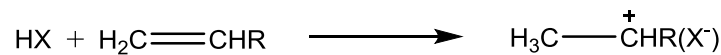


Abbildung 10: Initiierungsreaktion bei kationischen Polymerisationen

Bei der Wachstumsreaktion bindet sich das in der Initiierungsreaktion gebildete Kation an eine weitere Monomereinheit, wobei ein neues Kation entsteht.

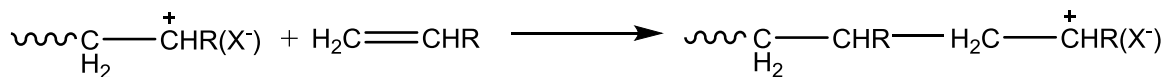


Abbildung 11: Wachstumsreaktion bei kationischen Polymerisationen

Sowohl Reaktionsmechanismus als auch Reaktionsgeschwindigkeit hängen von der Polarität des Lösungsmittels und der Art des Gegenions ab. Der Initiator liegt in polaren Lösungsmitteln als freies Ion vor und in unpolaren Lösungsmitteln kovalent gebunden.

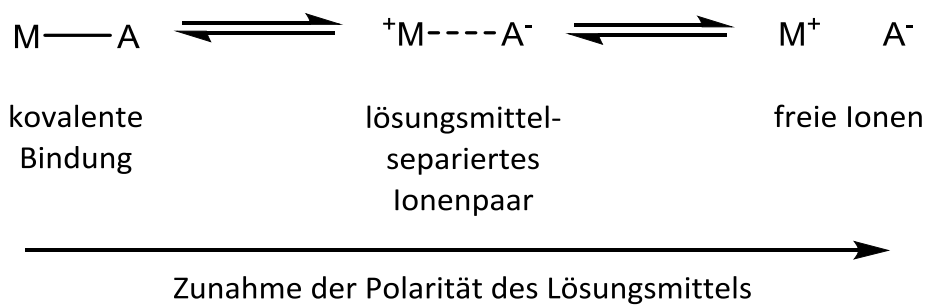


Abbildung 12: Zustand des Initiators in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels

Obwohl die Monomeraddition bei kationischen Polymerisationen generell langsamer erfolgt als bei radikalischen Polymerisationen, ist aufgrund der höheren Anzahl an wachsenden Ketten, die kationische Polymerisation schneller.

Der Kettenabbruch kann bei kationischen Polymerisationen entweder durch eine spontane Zersetzung des Carbeniumions (Abbildung 13a) oder durch Kettenübertragungsreaktionen (Abbildung 13b) erfolgen.

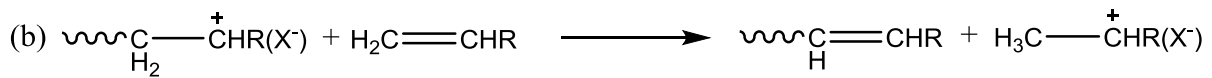
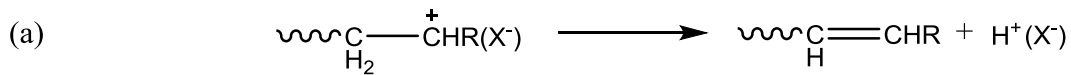


Abbildung 13: Abbruchsreaktionen bei kationischen Polymerisationen: (a) Zersetzung des Carbeniumions und (b) Kettenübertragungsreaktion

Bei kationischen Polymerisationen setzt sich der Polymerisationsgrad \bar{X}_n aus dem Quotienten der Wachstumsrate k_p und der Abbruchrate k_t zusammen:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Wachstumsrate}}{\text{Abbruchrate}} [\text{Monomerkonzentration}] \quad (\text{Gl. 13})$$

Wenn der Abbruch durch Kettenübertragung zustande kommt, gilt:

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Wachstumsrate}}{\text{Abbruchrate}} \quad (\text{Gl. 14})$$

Im ersten Fall (Gl. 14) ist der Polymerisationsgrad \bar{X}_n unabhängig von der Initiatorkonzentration und im zweiten Fall (Gl. 15) ist \bar{X}_n völlig konzentrationsunabhängig.

1.2.2.3 Anionische Polymerisation

Anionische Polymerisationen sind Kettenreaktionen, die durch Basen und Lewis-Basen wie Alkalialkyle, -aryle, -amide, -oxide oder Grignard-Verbindungen initiiert werden. Für die anionische Polymerisation sind besonders Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen, wie sie beispielsweise oft in Vinylverbindungen vorkommen, geeignet, da diese das entstehende Carbanion stabilisieren. Die Initiierung erfolgt entweder durch Addition einer Base an die C=C-Bindung des Monomers oder durch Elektronentransfer auf die C=C-Bindung. Bei einer Basenaddition liegt, abhängig vom Lösungsmittel, die Base dissoziiert oder undissoziiert vor und wird im Initiierungsschritt an das Monomermolekül angelagert.

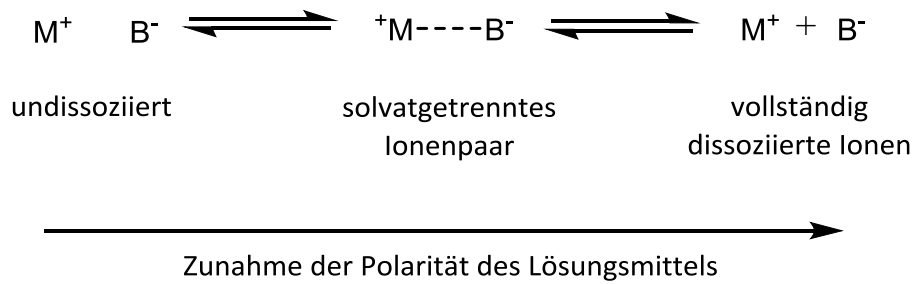


Abbildung 14: Zustand des Initiators abhängig von der Polarität des Lösungsmittels

Die benötigte Basizität des eingesetzten Initiators sinkt mit steigender Elektronegativität der elektronenziehenden Gruppe des Monomers.

Die Initiierung mittels Elektronentransfer erfolgt über starke Reduktionsmittel als Elektronendonoren, die in dipolar aprotischen Lösungsmitteln vorliegen. Damit ein Elektronentransfer stattfinden kann, muss das Monomer eine hohe Elektronenaffinität besitzen. Durch Monomerinsertion zwischen Carbanion und Metallkation am Kettenende kommt es zu Kettenwachstum. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Bindungscharakter zwischen dem geladenen Kettenende und dem dazugehörigen Gegenion ab.

Bei anionischen Polymerisationen kommt es in Abwesenheit von O_2 , H_2O und CO_2 normalerweise nicht zu Kettenabbruchreaktionen, weshalb die Kettenenden reaktiv bleiben. Das ganze System wird als lebende anionische Polymerisation bezeichnet. Ein gewollter Abbruch wird üblicherweise durch CO_2 oder ROH erwirkt. Eine Ausnahme stellt dabei die Polymerisation mit Amiden in polaren Lösungsmitteln dar.

Der Polymerisationsgrad \bar{X}_n hängt direkt von der Monomerkonzentration $[M]_0$ und der Initiatorkonzentration $[I]_0$ ab und davon, ob der Initiator als Dianion (Gl. 15) oder als einfaches Anion (Gl. 16) vorliegt.

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Monomerkonzentration}}{\text{Dianionkonzentration}} = \frac{[M]_0}{\frac{[I]_0}{2}} = \frac{2[M]_0}{[I]_0} \quad (\text{Gl. 15})$$

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Monomerkonzentration}}{\text{Initiator}} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad (\text{Gl. 16})$$

1.2.2.4 Koordinative Polymerisation

Bei der Koordinativen Polymerisation werden Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren eingesetzt. Der Aufbau der Katalysatoren besteht im Wesentlichen aus einem Zentralatom welches von Liganden umgeben ist. Monomer- und Polymermoleküle können sich an den Katalysator anlagern. Die Monomere werden durch Wechselwirkung mit dem Metall aktiviert und die Doppelbindung geschwächt was eine Anlagerung weiterer Monomere ermöglicht. Durch einschieben des Monomers in die Polymerkette wird Anlagerung eines Weiteren Monomers ermöglicht.

Der Vorteil der koordinativen Polymerisation liegt in der Möglichkeit Einfluss auf Konformation und Konfiguration zu nehmen.

1.2.2.4.1 Konformative Isomerie

Unterschiedliche räumliche Anordnungen eines Moleküls, welche durch Bindungsrotation ineinander überführt werden können, werden als Konformationsisomere bezeichnet. Am Beispiel des Butans ist gut ersichtlich, dass abhängig vom Winkel ϕ , um den sich die C_3-C_4 Bindung entlang der C_2-C_3 -Bindungsachse drehen kann, verschiedene Konformere existieren.

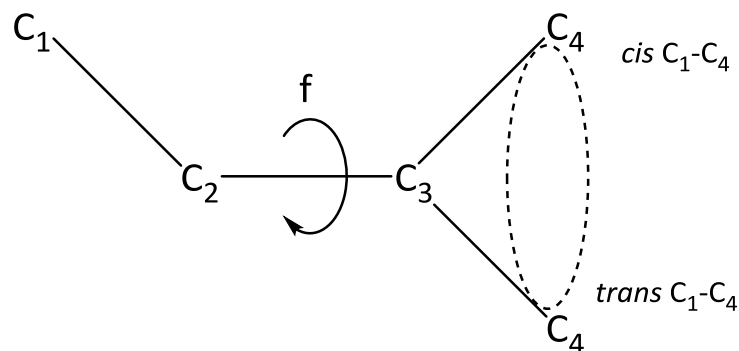


Abbildung 15: Schematische Darstellung der cis-/trans-Konfiguration in Abhängigkeit des Winkels ϕ

Bei einem Winkel $\phi = 0^\circ$ liegt die *trans*-Konformation und bei $\phi = 180^\circ$ die *cis*-Konformation vor.

1.2.2.4.2 Konfigurative Isomerie

Die konfigurative Isomerie beruht auf dem Aufbrechen und Neubilden von Bindungen und wird in Strukturisomerie, Stellungsisomerie, Stereoisomerie, geometrische Isomerie und chemische Isomerie eingeteilt.

Struktur- und Stellungsisomere kommen dadurch zustande, dass beim Monomer eine Kopf- und eine Schwanzgruppe vorhanden sind. Im Normalfall entstehen Kopf-Schwanz-Polymere, da diese meist aus sterischen Gründen bevorzugt werden. Es können jedoch auch Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Polymere entstehen (Abbildung 16).

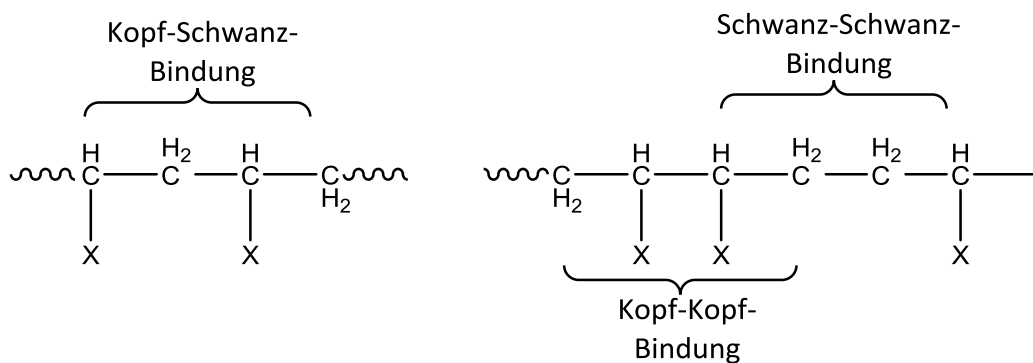


Abbildung 16: Darstellung der Stellungsisomerie

Poly(styrol) und Poly(p-xylylen) zeigen eine andere Form der Strukturisomerie ohne Kopf- und Schwanzgruppen (Abbildung 17).

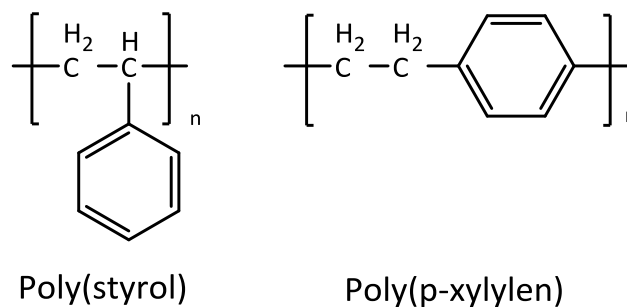


Abbildung 17: Darstellung der Strukturisomerie

Andere Beispiele für Strukturisomere sind Low-Density-Polyethylen (LDPE) und High-Density-Polyethylen (HDPE), die sich nur durch Verzweigungs- und Kristallisationsgrad voneinander unterscheiden.

Stereoisomerie tritt auf, wenn die Monomereinheit asymmetrische C-Atome (C*) besitzt, also vier unterschiedliche Substituenten hat.

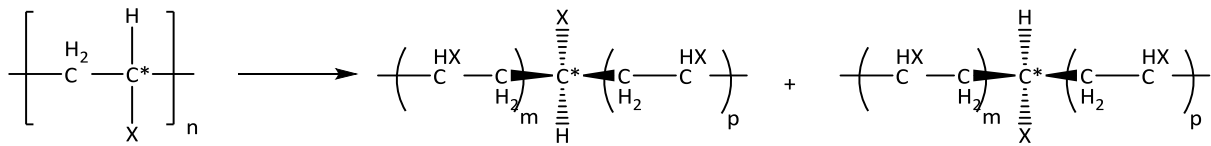


Abbildung 18: Beispiel für stereoisomere Polymere

Obwohl das Molekül asymmetrisch ist, wird in der Regel keine optische Aktivität nachgewiesen, da die Kettenstücke m und p sich nicht ausreichend unterscheiden (Pseudoasymmetrie). Besitzt die Hauptkette zusätzliche Gruppen wie Phenylringe, Doppelbindungen oder Heteroatome, kann dem Polymer eine absolute Konfiguration nach Cahn-Ingold-Prelog zugewiesen werden und das Polymer ist optisch aktiv.

Die sterische Ordnung des Polymers entlang der Hauptkette wird als Taktizität bezeichnet. Regelmäßig aufgebaute Polymere werden als taktische Polymere bezeichnet und in isotaktische und syndiotaktische Polymere unterteilt (Abbildung 19).

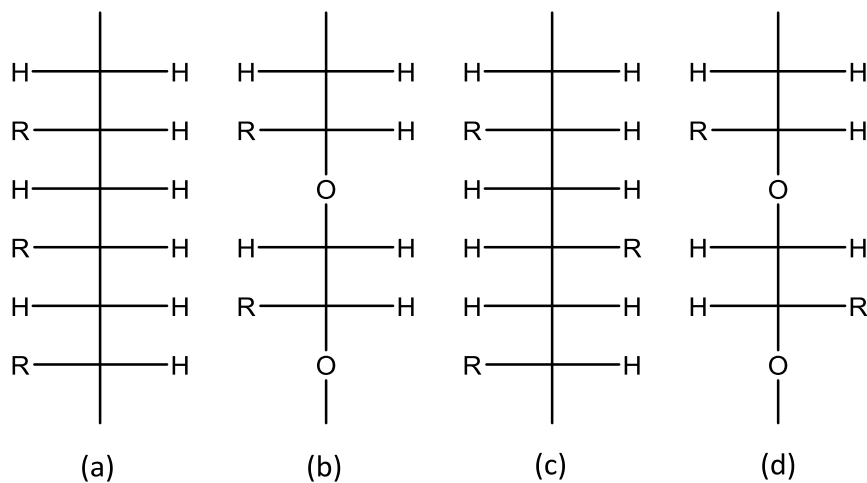


Abbildung 19: Darstellung von isotaktischen (a und b) und syndiotaktischen (c und d) Polymeren in Fischer-Projektion

Sind zwei oder mehrere nichtäquivalente C-Atome in den Monomerbausteinen vorhanden und besitzen diese C-Atome zwei unterschiedliche Substituenten, so sind di- oder polytaktische Polymere möglich. Handelt es sich um ditaktische Polymere, so werden diese in erythro-diisotaktische, threo-diisotaktische, erythro-disyndiotaktische und threo-disyndiotaktische Polymere unterteilt (Abbildung 20).

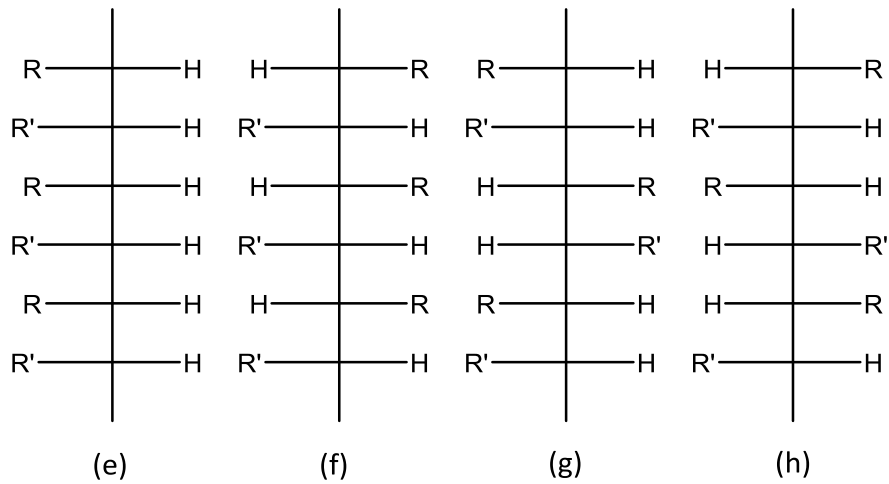


Abbildung 20: Darstellung von erythro-diisotaktischen (e), threo-diisotaktischen (f), erythro-disyndiotaktischen (g) und threo-disyndiotaktischen (h) Polymeren in Fischer-Projektion

Tritt bei einer Polymerisation *cis*- und *trans*-Isomerie auf, so wird diese auch als geometrische Isomerie bezeichnet. Ein Beispiel ist in Abbildung 21 dargestellt.

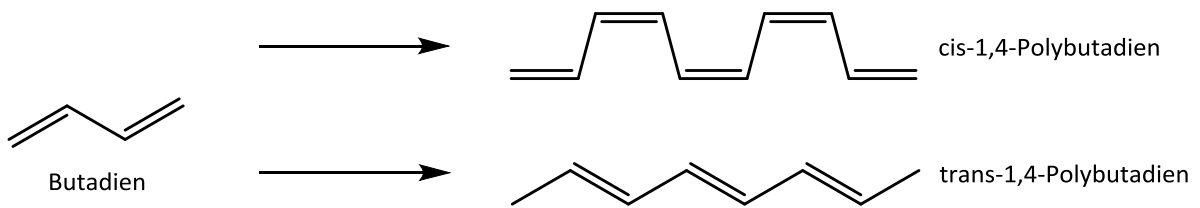


Abbildung 21: Geometrische Isomerie in Form von *cis*- und *trans*-Isomerie am Beispiel von Butadien

Chemische Isomerie tritt bei Diolefinen auf und äußert sich durch 1,2-, 3,4- und 1,4-Verknüpfungen (Abbildung 22).

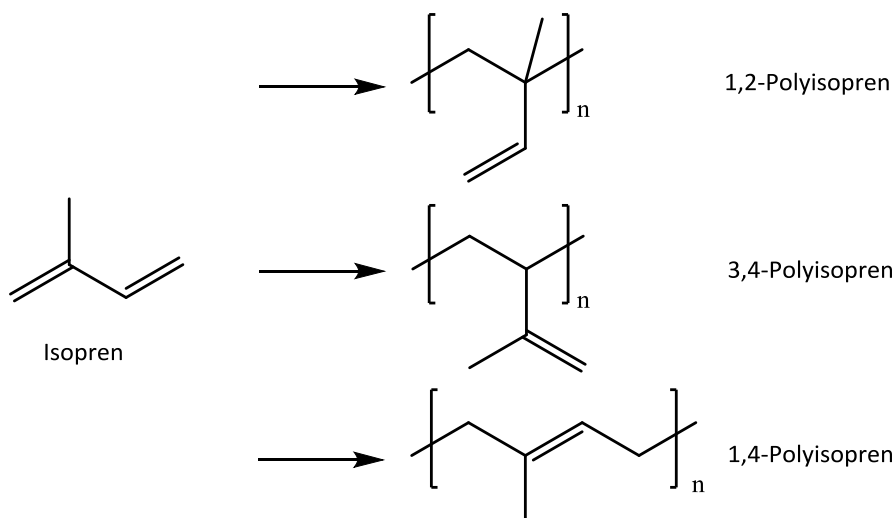


Abbildung 22: Chemische Isomerie am Beispiel von Isopren

Bestimmte stereospezifische Eigenschaften werden bei Polymerisationen gezielt ausgenutzt um gewünschte Ergebnisse zu erreichen. Andererseits kann es vorkommen, dass genau diese stereospezifischen Eigenschaften ein limitierender Faktor sind.

Bei radikalischen Polymerisationen entstehen bevorzugt syndiotaktische Verknüpfungen, obwohl iso- und syndiotaktische Verknüpfungen möglich sind. Das liegt daran, dass syndiotaktische Verknüpfungen sterisch bevorzugt sind.

Auch kationische Polymerisationen können sterisch beeinflusst werden. Zum Beispiel kann eine Seite der Doppelbindung abgeschirmt werden oder ein zyklischer Übergangszustand kann als Vorlage für das angreifende Monomer dienen.

Spezifische anionische Polymerisationen finden in sehr polaren Lösungsmitteln statt und bevorzugen genauso wie radikalische Polymerisationen die syndiotaktische Konformation.

1.2.3 Copolymerisation

Die Copolymerisation unterscheidet sich von den vorher beschriebenen Polymerisationen dadurch, dass nicht nur eine Monomerart, sondern zwei verschiedene Arten Monomer eingesetzt werden. Es gibt mehrere Arten von Copolymeren (Abbildung 23)

(a) Statistische Copolymere	A-A-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B
(b) Alternierende Copolymere	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B
(c) Blockcopolymere	A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A
(d) Pfropfcopolymere	A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A B B B B B B B B B B

Abbildung 23: Unterschiedliche Arten von Copolymeren aus den Monomerbausteinen A und B

Die Copolymere (a) und (b) werden durch radikalische Polymerisation hergestellt, während (c) und (d) auch durch ionische Polymerisation oder Stufenwachstumsreaktionen zugänglich sind. Bei Copolymerisationen ist es wichtig zu wissen, wie die Monomierzusammensetzung aussieht. Dabei ist zu beachten, dass es bei zwei verschiedenen Monomerarten (M_1 und M_2) vier mögliche Additionsreaktionen und deshalb vier verschiedene Geschwindigkeitskonstanten gibt (Abbildung 24).

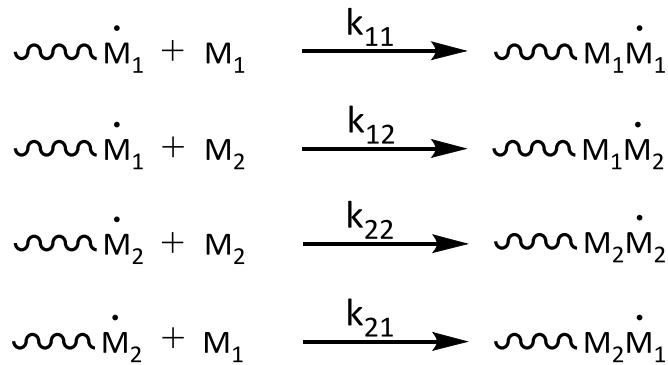


Abbildung 24: Mögliche Additionsreaktionen bei zwei verschiedenen Monomerarten M_1 und M_2

Aus den vier Geschwindigkeitskonstanten k werden die r -Parameter r_1 und r_2 wie folgt gebildet. Die zwei r -Parameter werden für ein vorhandenes Monomerpaar zur Abschätzung der Polymerzusammensetzung herangezogen.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (\text{Gl. 17})$$

und

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (\text{Gl. 18})$$

Die r -Werte werden von bestimmten Effekten beeinflusst. Im Fall der Resonanzeffekte, erhöhen die Substituenten in Reihenfolge abnehmender Resonanzstabilisierung die Reaktivität von Vinylmonomeren zwar stark, allerdings sind die Radikale sehr träge. Andererseits können auch Polarisierungseffekte auftreten. Bei großen Polaritätsunterschieden neigen Monomere zur alternierenden Copolymerisation, während bei annähernd gleichen Polaritäten bevorzugt statistische Copolymere entstehen (Abbildung 23c).

Anders als bei statistischen oder alternierenden Copolymeren, treten bei Blockcopolymeren die verschiedenen Monomere blockförmig auf. Blockcopolymere sind auf verschiedene Arten zugänglich. Sie können zum Beispiel mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden, vorausgesetzt r_1 und r_2 sind größer als eins. Weitere Möglichkeiten sind die lebende Polymerisation, die ionische Polymerisation beziehungsweise die Stufenwachstumspolymerisation an Präpolymeren mit definierten Endgruppen. Als Präpolymere werden Vorstufen zu fertigen Polymeren, wie Oligomere oder nicht vernetzte Polymere, bezeichnet.

Pfropfcopolymere (Abbildung 23d) werden entweder durch Anpolymerisieren des zweiten Monomers an die Hauptkette mittels Kettenübertragung, Bestrahlung oder chemischer Aktivierung hergestellt oder über Anknüpfung der Seitenketten an die Hauptkette über funktionelle Gruppen.

1.2.4 Chemische Modifikation von Polymeren

Bei der chemischen Modifikation von Polymeren können umgesetzte und nicht umgesetzte Gruppen sowie Nebenreaktionen nicht voneinander getrennt werden. Daher ist eine uneinheitliche Molekülstruktur kaum vermeidbar.

1.2.4.1 Polymer-analoge Reaktionen

Makromoleküle mit funktionellen Gruppen können wie Monomere reagieren. Zu beachten ist die hohe Konzentration an funktionellen Gruppen, die auch bei großer Verdünnung auftritt und zu einer Beeinflussung der Reaktivität führen kann. Intramolekulare Reaktionen können beispielsweise bei Makromolekülen mit hohen Konzentrationen an funktionellen Gruppen auftreten (z.B. intramolekulare Acetalisierung von Polyalkoholen). Polymer-analoge Reaktionen können gegenüber niedermolekularen Reaktionen aufgrund von Nachbargruppeneffekten verzögert (z.B. Verseifung von Poly(acrylamid)) oder beschleunigt (Hydrolyse von Poly(vinylacetat)) werden.

Bei einer heterogenen Reaktionsführung können teilkristalline Polymere in geeigneten Lösungsmitteln dispergiert werden und die amorphen Bereiche des Polymers einer chemischen Umsetzung zugänglich gemacht werden.

1.2.4.2 Vernetzungsreaktionen von Polymeren

Werden Polymere nachträglich vernetzt, so lassen sich die Festigkeit und der Erweichungspunkt erhöhen und die Löslichkeit verringern. Solche Vernetzungen lassen sich thermisch, photo- oder strahlenchemisch herbeiführen. Andere Möglichkeiten sind die Vernetzung von Elastomeren mit Schwefel (Abbildung 25a) und die physikalische Vernetzung von Polymeren mit Carboxylgruppen (Abbildung 25b), bei der die Carboxylgruppen durch Zusatz von Elektrolyten eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Polymerketten verursachen.

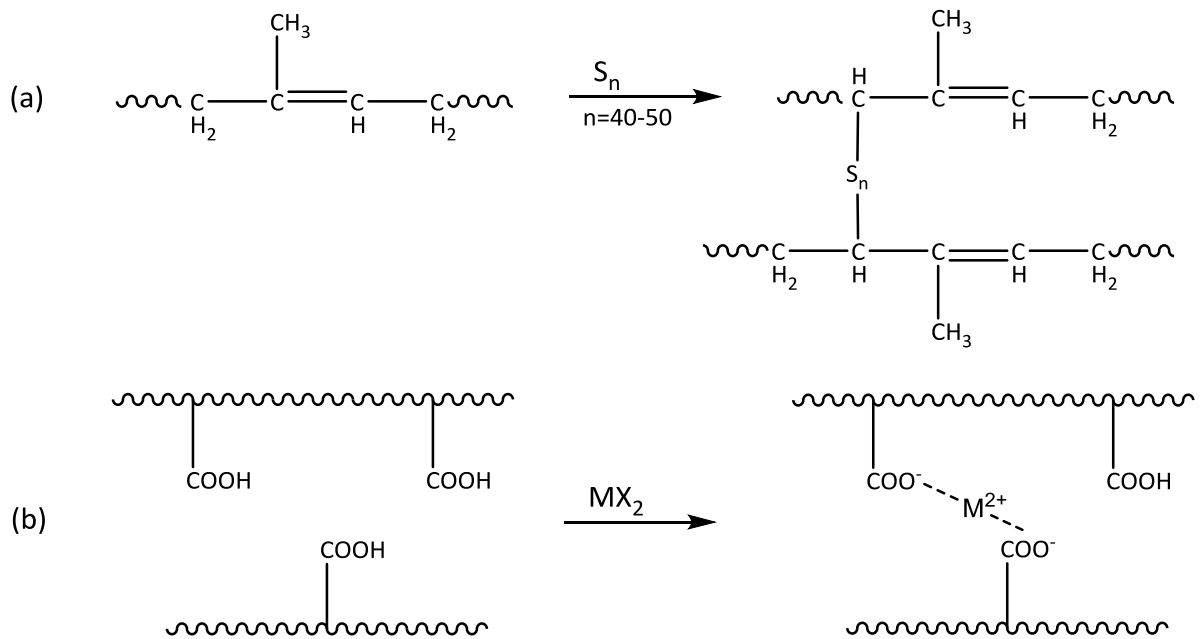


Abbildung 25: Vernetzungsreaktionen: (a) Elastomere mit Schwefel (Vulkanisieren) und (b) physikalisch mit zweiwertigen Metallionen und Carboxylgruppen

1.2.4.3 Abbaureaktionen von Polymeren

Bei Abbaureaktionen von Polymeren handelt es sich entweder um Depolymerisierung (Abbildung 26a) oder um Kettenspaltung (Abbildung 26b).

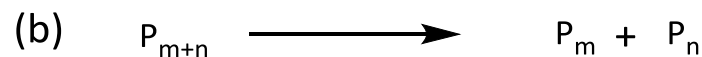
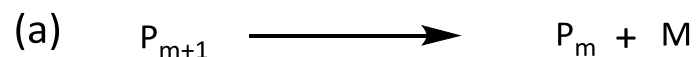


Abbildung 26: Schematische Darstellung von Polymer-Abbaureaktionen durch (a) Depolymerisierung, (b) Kettenspaltung

Bei einer Depolymerisation wird die Bindung zwischen Polymer P_m und der abzuspaltenden Monomereinheit homolytisch gespalten. Die Kettenspaltung hingegen wird durch Licht, Wärme, Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen oder mechanisch hervorgerufen und es entstehen zwei neue Polymere (P_m und P_n)

1.2.4.4 Polymeralterung

Die umweltbedingte Veränderung von Polymeren wird als Alterung bezeichnet. Sie wird durch Licht, Wärme oder Luftsauerstoff verursacht und führt zu Depolymerisation, Ketten-spaltung, Vernetzung oder Oxidation. Kommt es beim Alterungsprozess zur Oxidation des Polymers, so entstehen Peroxide unter Abspaltung von Sauerstoff (Abbildung 27). Dabei wird zuerst ein Wasserstoffradikal abgespalten (a) und Sauerstoff addiert (b). Das neugebildete Peroxidradikal greift eine neue Polymerkette an (c). Der nächste Schritt ist eine Autooxidation (d,e), gefolgt vom Reaktionsabbruch, bei dem durch Kombination von zwei Radikalen ein Peroxid unter Sauerstoffabspaltung entsteht (f).

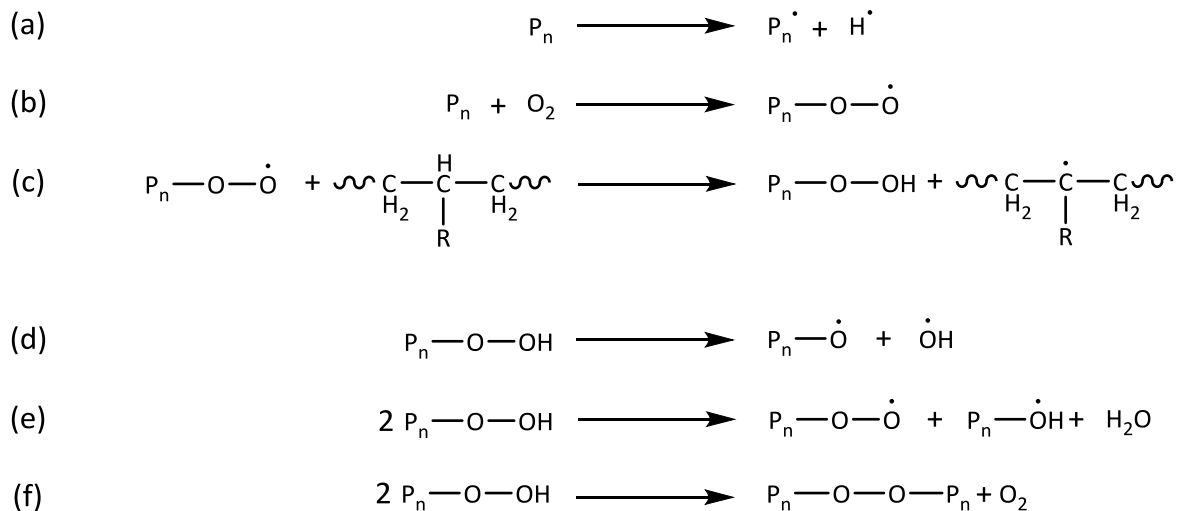


Abbildung 27: Polymeralterung durch Oxidation: (a) Bildung eines Wasserstoffradikals, (b) Sauerstoffaddition unter Bildung eines Peroxids, (c) Peroxidangriff auf ein weiteres Polymermolekül, (d) und (e) Autooxidation, (f) Reaktionsabbruch unter Bildung eines Peroxids und eines Sauerstoffmoleküls

Um solche Abbaureaktionen zu verhindern oder zu verzögern, werden Antioxidantien oder UV-Stabilisatoren eingesetzt. Es kommen primäre und sekundäre Antioxidantien zum Einsatz. Der Unterschied besteht darin, dass primäre Antioxidantien freie Radikale einfangen und sekundäre Antioxidantien Hydroperoxide zu Alkoholen reduzieren. UV-Stabilisatoren kommen bei Polymeren mit anregbaren Gruppen zum Einsatz, da diese Gruppen bei Lichtbestrahlung in den angeregten Singulett- oder Triplettzustand übergehen können. Diese Anregungsenergie wird normalerweise entweder durch Emission, Schwingungsanregung oder Bindungsbruch abgegeben. Um das zu verhindern, können Desaktivatoren wie Hydroxyphenylbenzotriazole verwendet werden. Eine UV-Stabilisierung von Polymeren kann auch durch Ruß oder Pigmente wie Titanoxid oder Eisenoxid erreicht werden.

1.3 Lumineszenz³

Die Emission von Photonen aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand wird Lumineszenz genannt. Lumineszenz wird als kaltes Licht bezeichnet, wogegen Licht aus glühenden Quellen als heißes Licht bezeichnet wird. Die verschiedenen Arten von Lumineszenz werden abhängig von der Art der Anregung (Tabelle 1).

Tabelle 1: Verschiedene Lumineszenzarten abhängig von der Art der Anregung

Art der Lumineszenz	Art der Anregung
Photolumineszenz (Fluoreszenz, Phosphoreszenz)	Lichtabsorption (Photonen)
Radiolumineszenz	Ionisierte Strahlung (α -, β -, γ Strahlung)
Kathodolumineszenz	Elektronenstrahl
Elektrolumineszenz	Elektrisches Feld
Thermolumineszenz	Wärmezufuhr
Chemolumineszenz	Chemische Reaktionen
Biolumineszenz	Biochemische Reaktionen
Tribolumineszenz	Reibung, elektrostatische Kräfte
Sonolumineszenz	Ultraschall

Viele Arten von Molekülen, darunter organische Verbindungen (Fluorescein, verschiedene Perylene, Luminol) und anorganische Verbindungen (Ionen wie UO_2^+ , dotierte Gläser, Kristalle) weisen Lumineszenz auf.

1.4 Absorption^{3,4}

Trifft Licht mit bestimmter Energie auf Materie, so können auftreffende Photonen die vorhandenen Elektronen anregen und so von ihrem energetischen Grundzustand E_1 in einen angeregten Zustand E_2 anheben. Die dabei auftretende Energiedifferenz zwischen den zwei Zuständen entspricht der Energie $h\nu$ des absorbierten Photons und wird durch die Bohr'sche Frequenzbedingung (Gl. 19) ausgedrückt.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{Gl. 19})$$

Beim Auftreffen von Photonen auf Materie können diese nicht nur absorbiert werden, sondern auch gebeugt, reflektiert, gebrochen oder gestreut und regen somit keine Elektronen an. Kommt es aber zu einer Anregung, so wird ein Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) gehoben (Abbildung 28). Bei C=C-Doppelbindungen wird diese Anregung als π - π^* -Übergang bezeichnet, da ein Elektron aus dem π -Orbital in das antibindende π^* -Orbital gehoben wird. Werden Carbonylverbindungen angeregt, so wird aus den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs ein Elektron in das π^* -Orbital gehoben. Diese Art von Anregung wird als n - π^* -Übergang bezeichnet.

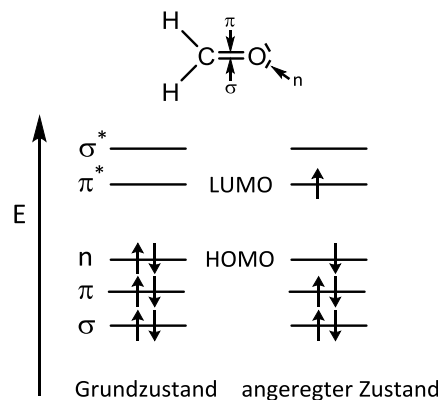


Abbildung 28: Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO am Beispiel von Formaldehyd

1.5 Lambert-Beer Gesetz^{3,4}

Das Lambert-Beer Gesetz (Gl. 20) beschreibt die exponentielle Abnahme der Intensität von Strahlung, wenn sie durch ein absorbierendes Medium geht. Dabei hängt die Abnahme der Anfangsintensität I_0 auf die abgeschwächte Intensität I von der Konzentration c des absorbierenden Teilchens ab, dem Weg d , den das Licht durch das Medium zurücklegt und dem molaren Absorptionskoeffizienten ϵ .

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cd \quad (\text{Gl. 20})$$

- A Absorption
- I_0 Anfangsintensität [Wm^{-2}]
- I Abgeschwächte Intensität [Wm^{-2}]
- T Transmission
- ϵ molarer Absorptionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$]
- c Probenkonzentration [mol l^{-1}]
- d Weglänge des Lichtstrahls [m]

1.6 Frank-Condon Prinzip³

Der Wechsel von Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen erfolgt so schnell (10^{-15} s), dass sich während einer Anregung der Kernabstand nicht ändert, da Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse eine viel größere Geschwindigkeit aufweisen als der Kern.

1.7 Jablonski Diagramm^{3,4}

Das Jablonski Diagramm (Abbildung 29) stellt mögliche Elektronenübergänge bei Lichteinstrahlung dar. Treffen elektromagnetische Strahlen auf Materie, so werden Elektronen aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_1 oder S_2 gehoben. Die Relaxation der Elektronen zurück in den Grundzustand kann über verschiedene Wege ablaufen und dabei entweder strahlungslos ablaufen oder durch Abgabe der restlichen Anregungsenergie in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz.

Geht das Elektron strahlungslos in einen niedrigeren elektronischen Zustand über, so geschieht dies über eine innere Umwandlung (IC) ohne Änderung der Multiziplizität und Spinumkehr. Die innere Umwandlung benötigt 10^{-11} s bis 10^{-9} s und ist um das zehnfache langsamer als eine Schwingungsrelaxation.

Eine weitere Möglichkeit aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands S_1 in den Grundzustand S_0 zu gelangen, erfolgt direkt und ist mit Abgabe von Strahlungsenergie verbunden. Dieses Phänomen wird allgemein als Fluoreszenz bezeichnet und besitzt Abklingzeiten von 10^{-10} s bis 10^{-7} s.

Eine weitere Art von emittierter Strahlung wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Ein wesentlicher Unterschied zur Fluoreszenz besteht darin, dass die Strahlungsenergie aus dem Übergang vom Triplettzustand T_1 in den Grundzustand S_0 stammt. Der Triplettzustand T_1 wird über das sogenannte Intersystem Crossing (ISC) aus dem angeregten Zustand S_1 erreicht. Dabei sind Moleküle bevorzugt, die schwere Atome wie Schwefel beinhalten, da bei diesen Elementen die Spin-Bahn-Kopplung groß genug ist. Im Triplettzustand T_1 liegen ungepaarte Elektronen mit parallelen Spins vor. Da der angeregte Zustand S_1 höher liegt, ist eine Rückkehr in diesen nicht möglich. Der Grundzustand S_0 wird ausgehend vom Triplettzustand T_1 unter Emission von Strahlung erreicht.

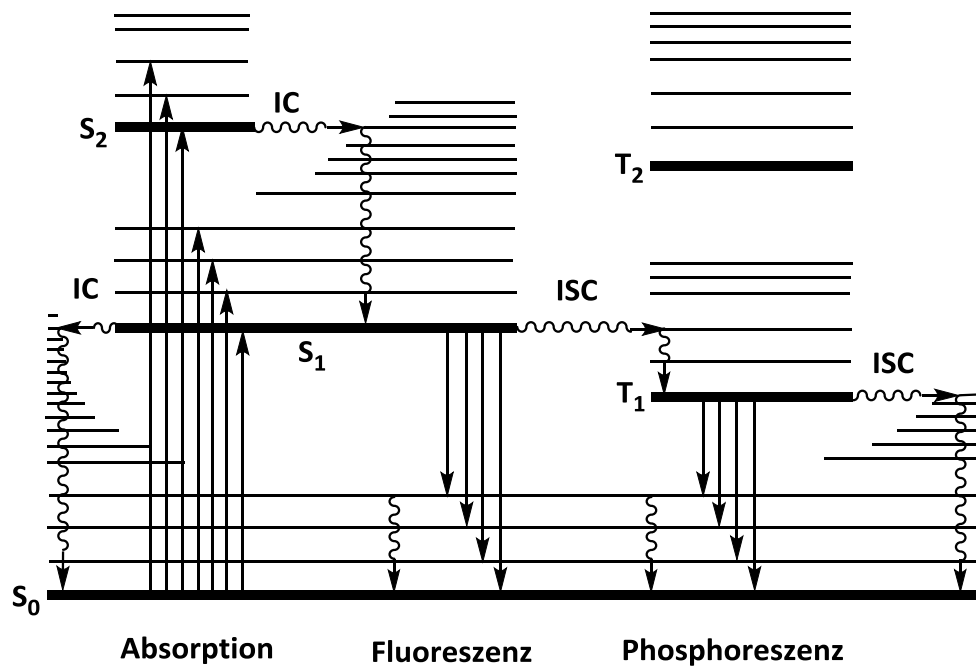


Abbildung 29: Jablonski Diagramm, in dem verschiedene energetische Zustände (S_0 , S_1 , S_2 , T_1 und T_2), Absorption, interne Umwandlung (IC) mit strahlungslosem Übergang in den Grundzustand (S_0), Fluoreszenz und Intersystem Crossing (ISC) mit folgender Phosphoreszenz dargestellt sind

1.8 Optroden

Optische chemische Sensoren werden als Optroden bezeichnet. Sie bestehen im Wesentlichen aus dem Rezeptor, dem Transducer und einem Detektor.

Der Rezeptor ist eine chemische Verbindung, welche mit dem Analyten interagiert. Diese Interaktion ist für den Analyten bzw. eine Gruppe von Verbindungen spezifisch und erfolgt entweder direkt (z.B. pH-Wert) oder indirekt (z.B. O_2 mittels Glukoseoxidase). Der Transducer wandelt das chemische Signal in ein optisches Signal um, welches vom Detektor registriert und mittels einer Auswerteeinheit dargestellt wird. Heutzutage werden Optroden für viele Bereiche wie zum Beispiel Biotechnologie⁵, Medizin⁶ oder Lebensmittelindustrie⁷ entwickelt und optimiert.

Die Anforderungen an solche Messsysteme sind sowohl in wissenschaftlichen als auch in industriellen Bereichen sehr hoch. Sie sollen hohe Selektivität und Sensitivität und zugleich mechanische und chemische Stabilität aufweisen und billig, klein und einfach in der Anwendung sein.

2 Praktischer Teil

Der Praktische Teil dieser Arbeit besteht aus der Synthese von N-(Ethylmethacrylat)-6-acetamidfluorescein welches als polymerisierbarer, pH-sensitiver Farbstoff verwendet wird, der Silanisierung von Objektträgern aus Glas und den Polymerisationsreaktionen. Die Polymerisationen erfolgten zum Teil mit Farbstoffen und zu Zwecken der gravimetrischen Wassergehaltsbestimmung ohne Farbstoffe.

2.1 Synthese von N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein

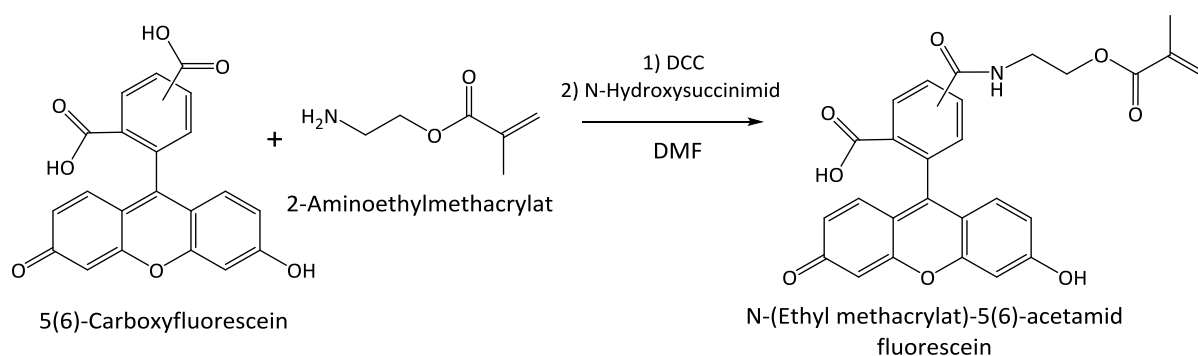


Abbildung 30: Synthese von N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein aus 5(6)-Carboxyfluorescein und 2-Aminoethylmethacrylat

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (468mg) wird in einem Rundkolben in 2ml DMF_{abs} gelöst. In einem weiteren Rundkolben wird 5(6)-Carboxyfluorescein (501,5mg) in 8ml DMF_{abs} gelöst. Ein Schlenkkolben wird drei Mal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend werden die Fluorescein- und die *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid-Lösung in den Schlenkkolben überführt, mit Alufolie vor Licht geschützt und mit einem Magnetührer gerührt.

N-Hydroxysuccinimid (268mg) wird zur Lösung hinzugefügt undes wird weitere 45 Minuten gerührt. Es werden 2-Aminoethylmethacrylat (767mg) und eine Spatelspitze 4-(Dimethylamino)pyridin als Katalysator hinzugefügt und weiter gerührt bis alles in Lösung gegangen ist. Triethylamin (0,756ml) wird zugetropft und das Gemisch unter N₂-Atmosphäre über Nacht gerührt. Anschließend werden 15ml Hexan zur Lösung hinzugeben, was zu einer Fällung führt. Gelbe Kristalle fallen aus, werden abfiltriert und mit Hexan nachgewaschen. Die Kristalle werden auf Kieselgel aufgebracht und mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: CHCl₃/MeOH 100:1 bis 20:1) gereinigt. Die gereinigten Fraktionen werden aufgefangen, das Laufmittel am Rotavapor abgedampft und die resultierenden Kristalle im Trockenschrank bei

10ml einer 2%igen Lösung aus Methacryloxypropylmethyldichlorosilan und THF_{abs} wird in einem 50ml Sarstedt-Röhrchen unter Argon hergestellt. Der Objektträger wird in einer selbst gebauten Silanisierungs-Apparatur (Abbildung 32) unter konstantem N₂-Strom mit 1ml der beschriebenen Lösung bedeckt und bis zur Trockene mit N₂ gespült. Anschließend wird der Objektträger mit Aceton gewaschen und bei 60°C für eine Stunde im Trockenschrank getrocknet.

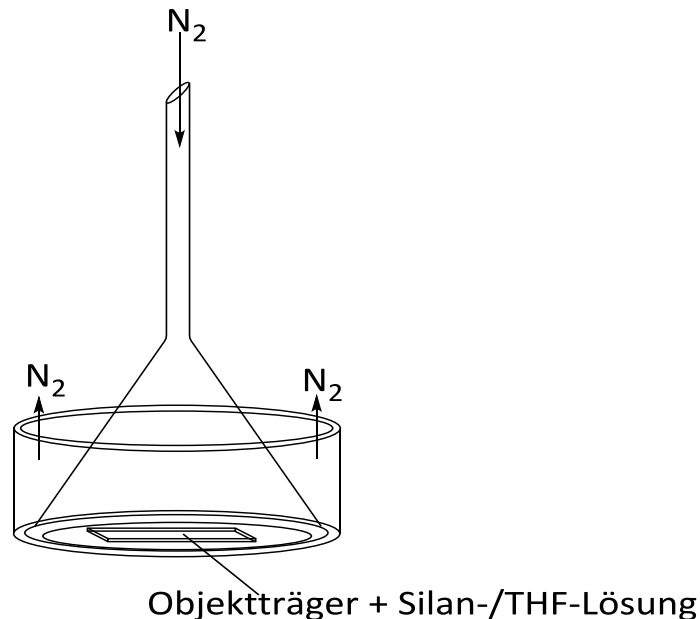


Abbildung 32: Apparatur zur Silanisierung von Glasobjektträgern unter Stickstoffatmosphäre

2.4 Polymerisation

Für die durchgeführten Polymerisationen wurden verschiedene Acrylate als Monomer und verschiedene Diacrylate als Vernetzer eingesetzt.

Die verwendeten Farbstoffe beinhalten als polymerisierbare Gruppen Methacrylatreste. Zum Starten der radikalischen Polymerisation werden 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenon (0,05mol%) und UV-Strahlung (372nm) verwendet. Bei der Polymerisation ist darauf zu achten, dass der Sauerstoffanteil so gering wie möglich gehalten wird ($O_2 < 0,5\text{Vol}\%$) um Inhibition zu minimieren.

Als Strahlungsquelle wird ein handelsübliches UV-Lichthärtungsgerät mit vier 9 Watt Lampen und einem eingebauten 120s Timer verwendet (Abbildung 33).

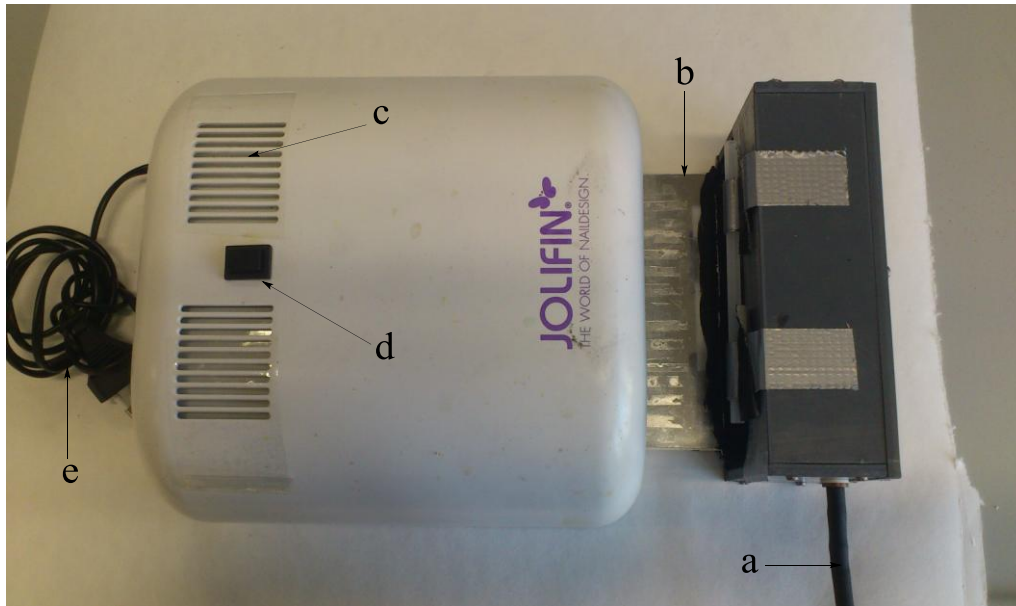


Abbildung 33: modifiziertes UV-Lichthärtungsgerät zum Polymerisieren. (a) Schutzgaseinlaß, (b) herausnehmbarer Boden, (c) Teilweise abgeklebte Kühlrippen zur Schutzgasregelung, (d) Timer (120s), (e) Stromkabel

Die UV-Lampen weisen ein Emissionsmaximum bei 372nm auf (Abbildung 36). Sie sind speziell auf das Aushärten von Nagellacken auf Acrylbasis ausgelegt. Das Gerät wird so modifiziert, dass unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden kann.

Zur Glasbeschichtung wird eine zweite Inertgas-Apparatur verwendet, welche aus zwei ineinander passenden Kristallisierschalen besteht und mittels einer gebogenen Metallkanüle mit Stickstoff gespült werden kann (Abbildung 34). Die untere Kristallisierschale enthält eine aus Glas gefertigte Lehre (Abbildung 35), in welcher ein Objektträger fixiert werden kann.

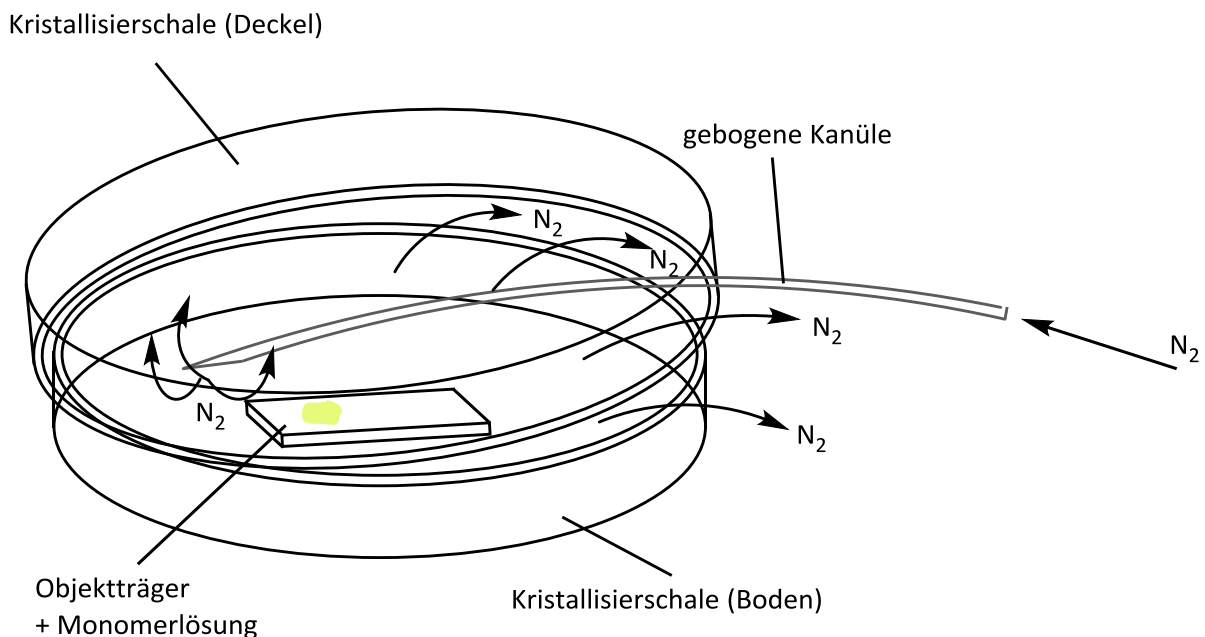


Abbildung 34: Inertgas-Apparatur bestehend aus zwei Kristallisierschalen und einer gebogenen Kanüle zur Beschichtung eines Glasobjektträgers

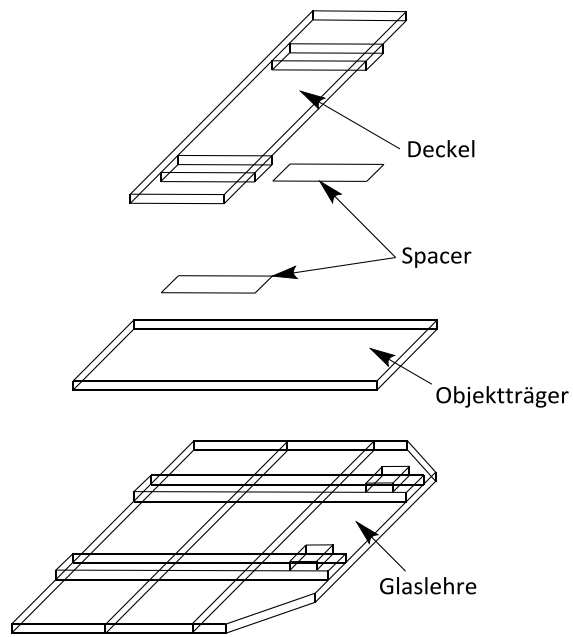


Abbildung 35: Aus Glas gefertigte Lehre zum Fixieren eines Objektträgers

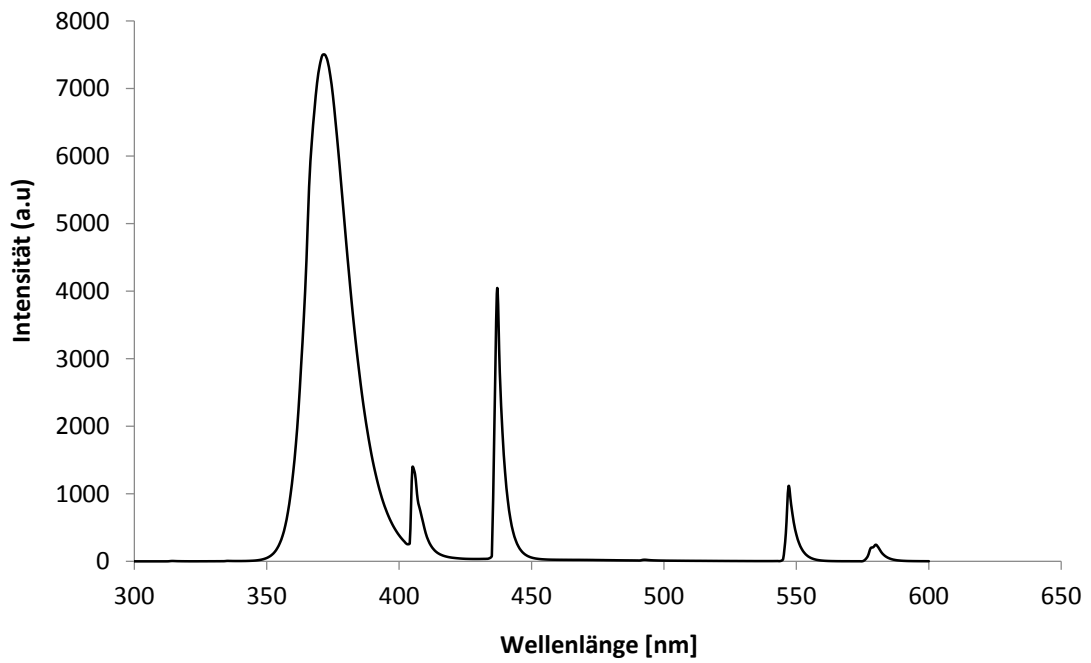


Abbildung 36: Emissionsspektrum der UV-Lampen des UV-Aushärtegeräts

2.4.1 PEGMEA/PEGDA

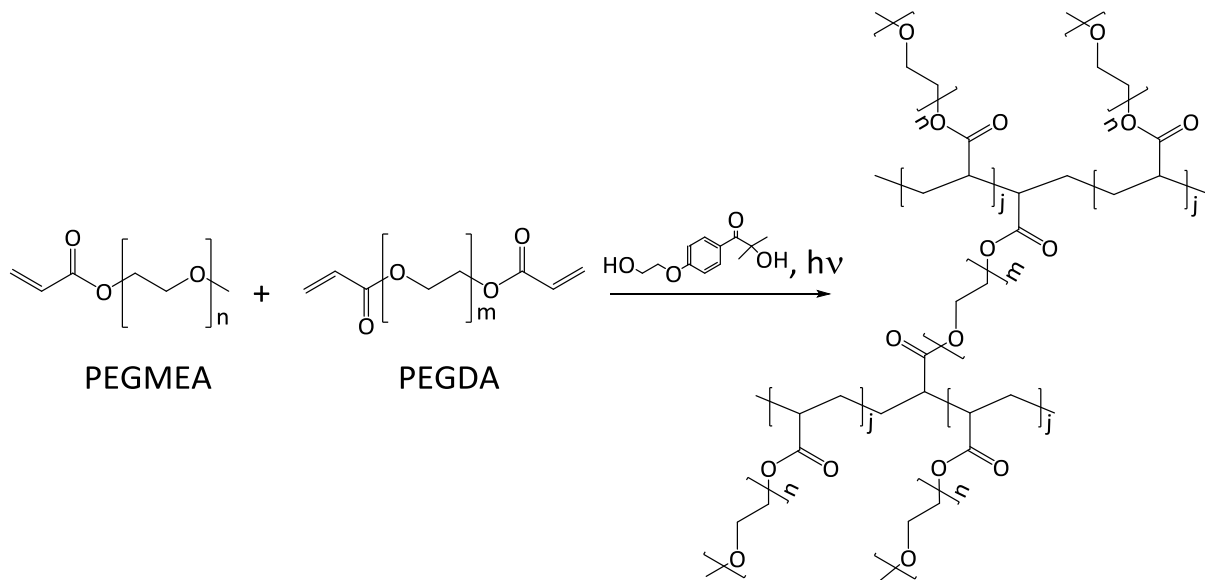


Abbildung 37: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA)

Es werden je eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v) und eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v) hergestellt, da sowohl das Monomer als auch der Vernetzer zu viskos zum Pipettieren sind. Anschließend werden mehrere Mischungen mit unterschiedlichen Gehalten an Vernetzer hergestellt (Tabelle 2), 0,05mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für zehn Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und danach mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Polymerisationsapparatur (Abbildung 33Abbildung 34Abbildung 35) unter Stickstoffatmosphäre polymerisiert.

Tabelle 2: Unterschiedliche PEGMEA/PEGDA-Monommischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade

Vernetzungsgrad [mol%]	m_{PEGMEA} [mg]	m_{PEGDA} [mg]
1	237,6	3,5
5	228,0	17,5
10	216,0	35,0

2.4.2 PEGMEA/EBA

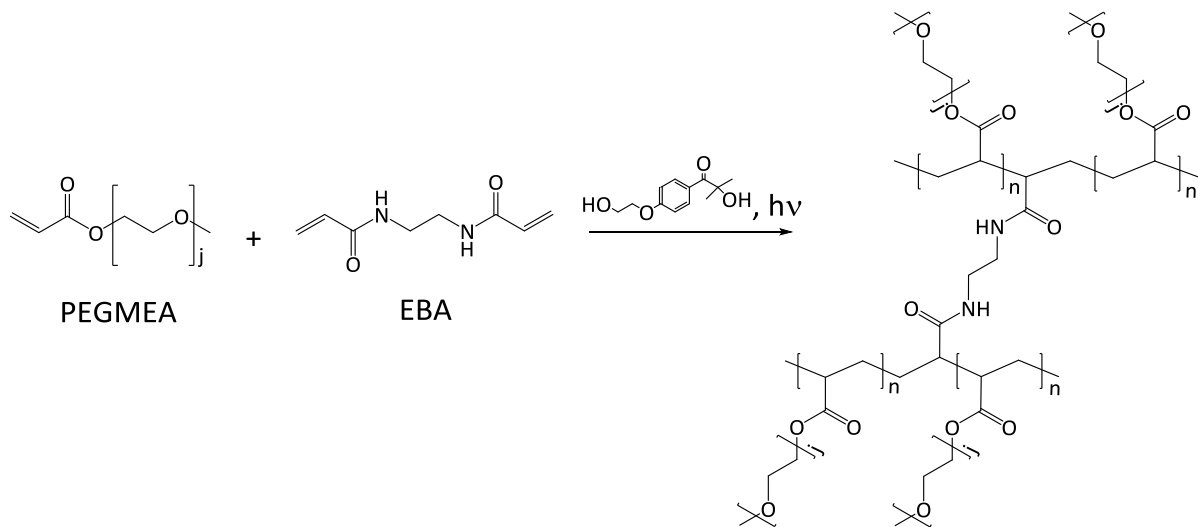


Abbildung 38: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA)

Es wird eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v) und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol hergestellt, da das Monomer zu viskos zum Pipettieren ist und der Vernetzer ein Feststoff ist. Anschließend werden verschieden quervernetzte Mischungen hergestellt (Tabelle 3), 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und danach wird in der Polymerisationsapparatur (Abbildung 33Abbildung 34Abbildung 35) unter Stickstoffatmosphäre polymerisiert.

Tabelle 3: Unterschiedliche PEGMEA/EBA-Monormischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade

Vernetzungsgrad [mol%]	m _{PEGMEA} [mg]	m _{EBA} [mg]
1	237,6	0,8
5	228,0	4,2
10	216,0	8,4

2.4.3 AM/PEGDA

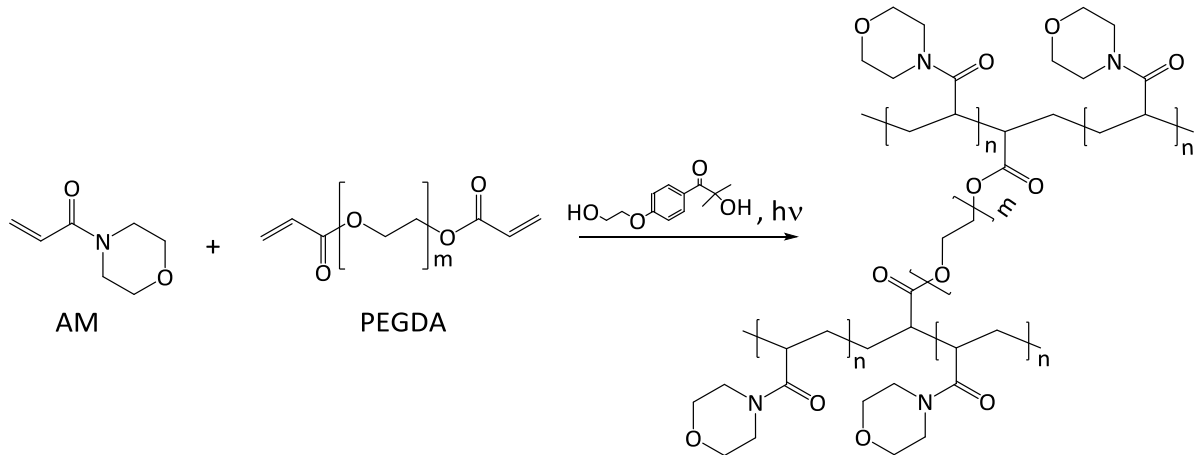


Abbildung 39: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM) und Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA)

Es werden je eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v) und eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v) hergestellt. Anschließend werden aus den beiden Lösungen verschiedene Mischungen mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden hergestellt (Tabelle 4), 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und danach wird in der Polymerisationsapparatur (Abbildung 33Abbildung 34Abbildung 35) unter Stickstoffatmosphäre im UV-Licht polymerisiert.

Tabelle 4: Unterschiedliche AM/PEGDA-Monomermischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade

Vernetzungsgrad [mol%]	m_{AM} [mg]	m_{PEGDA} [mg]
1	69,9	3,5
5	67,1	17,5
10	63,5	35,0

2.4.4 AM/EBA

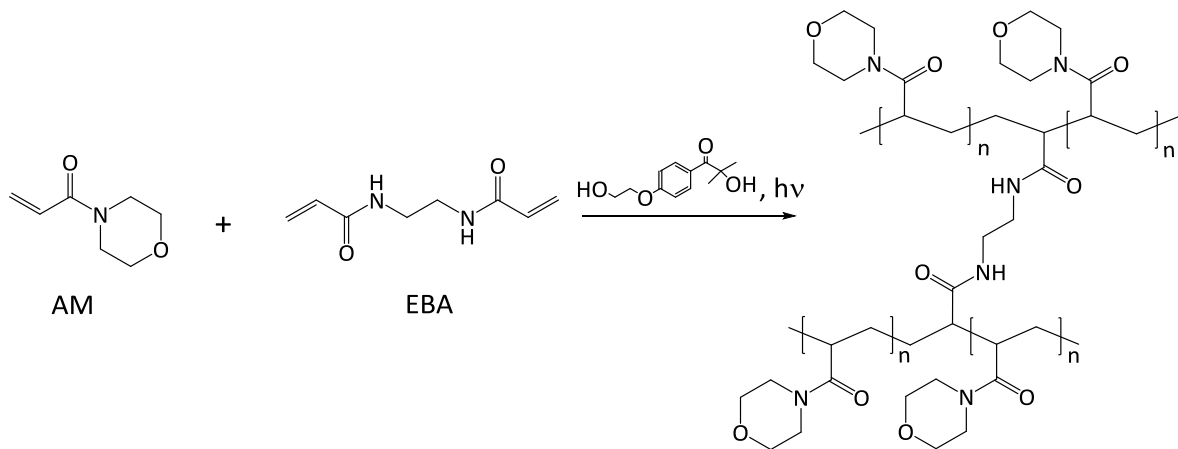


Abbildung 40: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM) und N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA)

Es werden je eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v) und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol hergestellt. Anschließend werden verschieden quervernetzte Mischungen hergestellt (Tabelle 5), 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und danach wird in der Polymerisationsapparatur (Abbildung 33Abbildung 34Abbildung 35) unter Stickstoffatmosphäre polymerisiert.

Tabelle 5: Unterschiedliche AM/EBA-Monomermischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade

Vernetzungsgrad [mol%]	m_{AM} [mg]	m_{EBA} [mg]
1	69,9	0,8
5	67,1	4,2
10	63,5	8,4

2.4.5 Wassergehalt

In dieser Versuchsreihe wurde die Wasseraufnahmekapazität in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad untersucht. Dazu werden verschiedene Monomergemische mit molaren Vernetzungsgraden von 0,2 mol% bis 10 mol% hergestellt und 30 µl davon mit einer Kolbenhubpipette auf Folien mit bekannter Masse aufgetragen. Lösungsmittel und Sauerstoff werden im UV-Aushärtungsgerät (Abbildung 33) mit Stickstoff ausgeblasen und anschließend das Monomergemisch unter Stickstoffatmosphäre polymerisiert. Die Folien mit dem Polymer werden gewogen und für eine Minute in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ getaucht. Das überschüssige Wasser wird anschließend mit Zellstoff vorsichtig durch Tupfen von der Oberfläche entfernt und die Folie samt Polymer gewogen. Dieser Vorgang wird dreimal mit jeder Kombination aus Monomer und Vernetzer durchgeführt und so der Wassergehalt bezogen auf die Gesamtmasse (Polymer und Wasser) bestimmt (Tabelle 6).

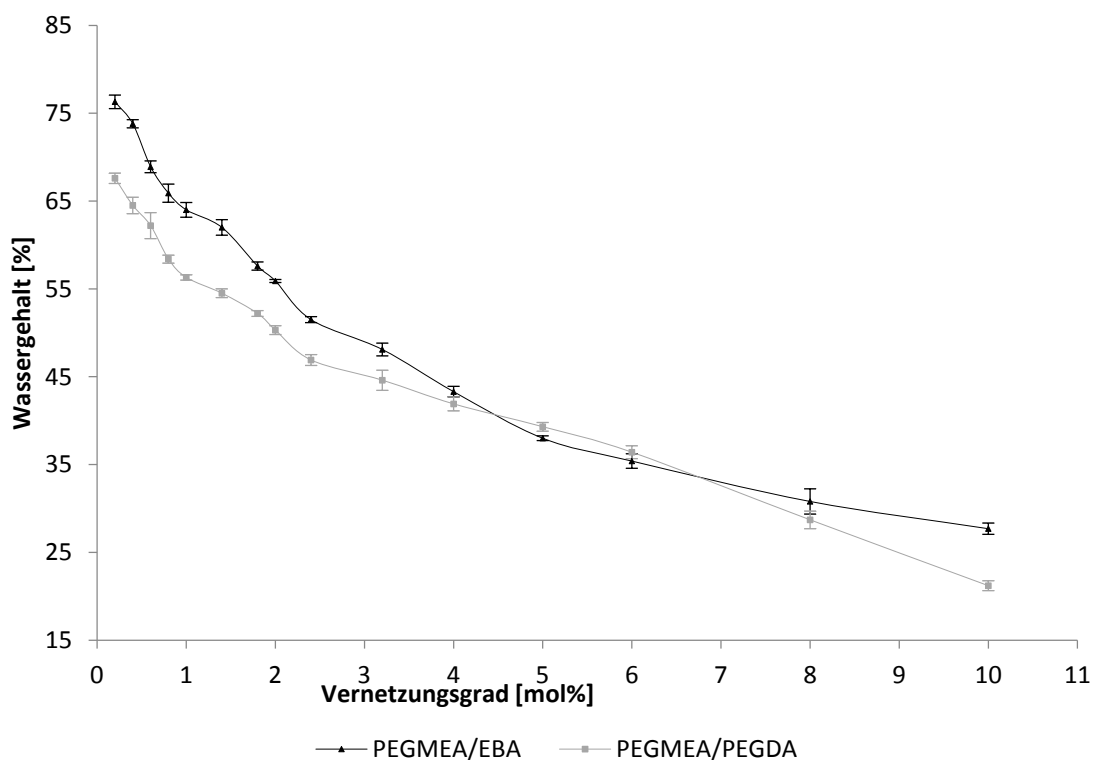


Abbildung 41: Graphische Darstellung des Wassergehalts der zwei Polymersysteme auf PEGMEA-Basis

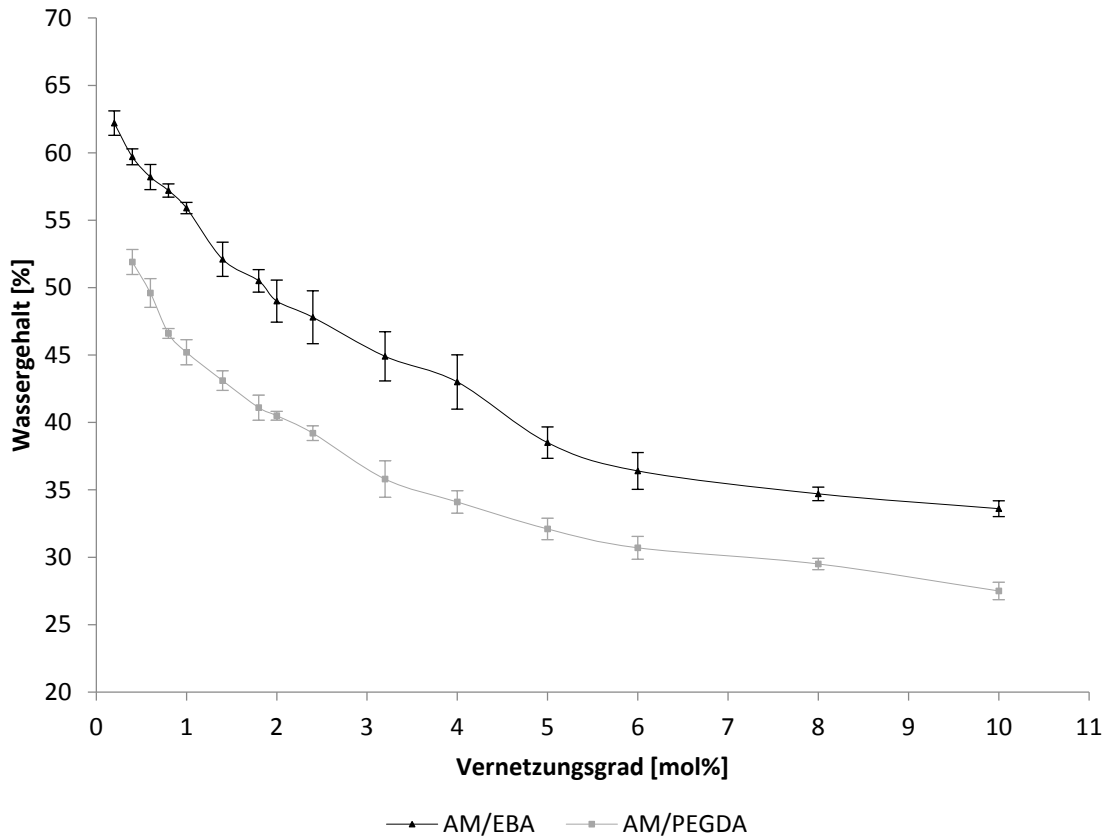


Abbildung 42: Graphische Darstellung des Wassergehalts der zwei Polymersysteme auf AM-Basis

Tabelle 6: Wassergehalt der verschiedenen Polymersysteme bei unterschiedlichen Vernetzungsgraden

Vernetzung [mol%]	Wassergehalt			
	AM/EBA [%]	AM/PEGDA [%]	PEGMEA/EBA [%]	PEGMEA/PEGDA [%]
0,2	62,2 ± 0,9	51,9 ± 0,9	76,3 ± 0,8	67,6 ± 0,6
0,4	59,7 ± 0,6	49,6 ± 1,1	73,8 ± 0,5	64,5 ± 0,9
0,6	58,2 ± 0,9	46,6 ± 0,4	68,9 ± 0,7	62,2 ± 1,5
0,8	57,2 ± 0,5	45,2 ± 0,9	65,9 ± 1,0	58,4 ± 0,5
1	55,9 ± 0,4	43,1 ± 0,7	64,0 ± 0,8	56,3 ± 0,3
1,4	52,1 ± 1,3	41,1 ± 0,9	62,0 ± 0,9	54,5 ± 0,5
1,8	50,5 ± 0,8	40,5 ± 0,3	57,6 ± 0,5	52,2 ± 0,3
2	49,0 ± 1,6	40,5 ± 0,3	55,9 ± 0,2	50,3 ± 0,5
2,4	47,8 ± 2,0	39,2 ± 0,5	51,5 ± 0,3	46,9 ± 0,6
3,2	44,9 ± 1,8	35,8 ± 1,3	48,1 ± 0,7	44,6 ± 1,2
4	43,0 ± 2,0	34,1 ± 0,8	43,3 ± 0,6	41,9 ± 0,8
5	38,5 ± 1,2	32,1 ± 0,8	38,0 ± 0,3	39,3 ± 0,5
6	36,4 ± 1,4	30,7 ± 0,8	35,4 ± 0,8	36,4 ± 0,7
8	34,7 ± 0,5	29,5 ± 0,4	30,8 ± 1,4	28,7 ± 1,0
10	33,6 ± 0,6	27,5 ± 0,7	27,7 ± 0,6	21,2 ± 0,6

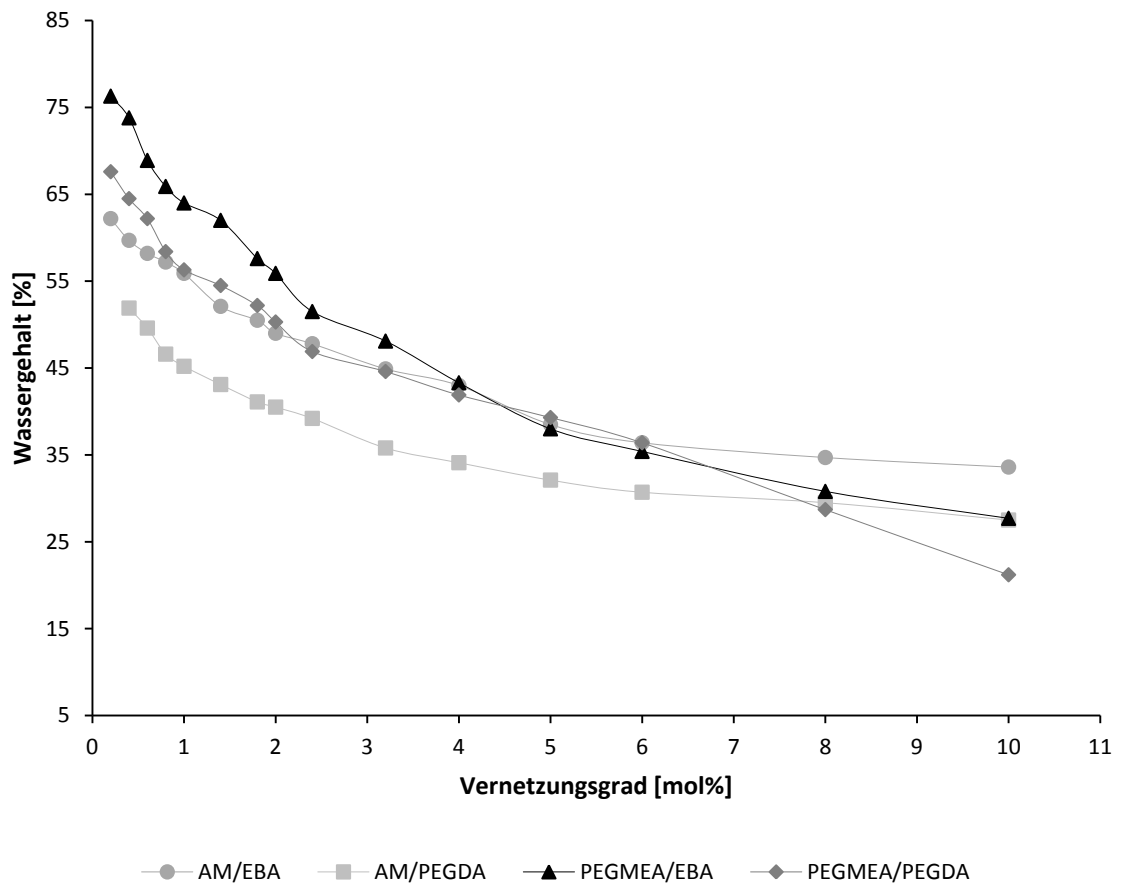


Abbildung 43: Vergleich des Wassergehalts aller verwendeten Polymersysteme

2.4.6 PEGMEA/PEGDA/Porogen

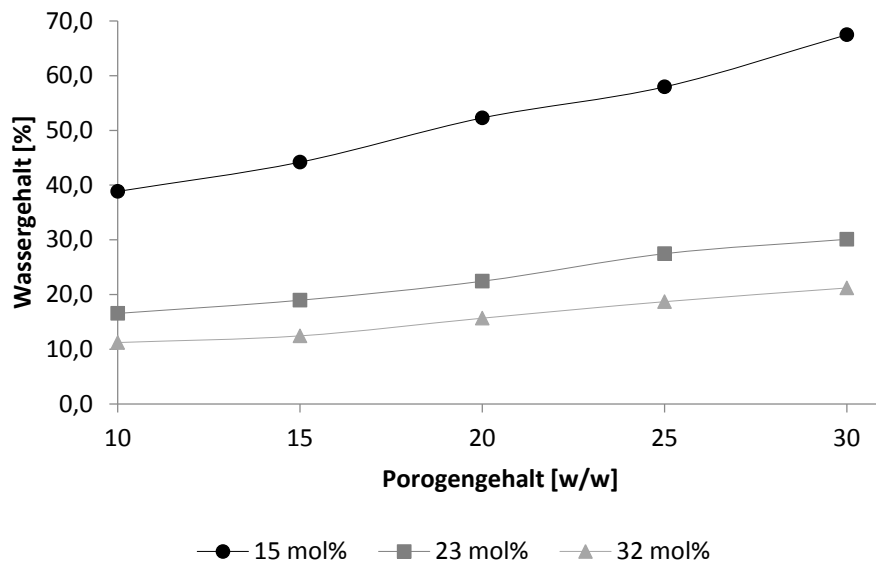


Abbildung 44: Graphische Darstellung des Wassergehalts von stark vernetzten PEGMEA/PEGDA-Polymeren in Abhängigkeit des Porogengehalts

Für diese Versuchsreihe werden verschiedene PEGMEA/PEGDA Gemische mit unterschiedlichen molaren Vernetzungsgraden hergestellt (Tabelle 7) und Glycerin als Porogen verwendet. Mit Stickstoff werden Lösungsmittel und Sauerstoff ausgeblasen und das Gemisch anschließend auf einer Folie unter Stickstoffatmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Folien mit dem Polymer werden gewogen, danach in ein Becherglas mit 500ml H_2O_{dest} gestellt und mit einem Magnetrührer gerührt. Das Wasser wird nach zwei Stunden gewechselt und der Vorgang wiederholt. Nach insgesamt fünf Waschgängen werden die Folien abgeputzt, gewogen und im Vakuumtrockenschrank bei 100mbar und 60°C für 16 Stunden getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Folien wieder gewogen, für eine Minute in H_2O_{dest} getaucht, das überschüssige Wasser mit Zellstoff vorsichtig von der Oberfläche entfernt und die Folien gewogen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Wassergehalt von stark vernetzten PEGMEA/PEGDA-Polymeren in Abhängigkeit des Porogengehalts

Porogen [%w/w]	Vernetzungsgrad [mol%]		
	15%	23%	32%
10	38,9	16,6	11,2
15	44,2	19,0	12,5
20	52,3	22,5	15,7
25	58,0	27,5	18,7
30	67,5	30,1	21,2

2.4.7 PEGMEA/PEGDA/SB

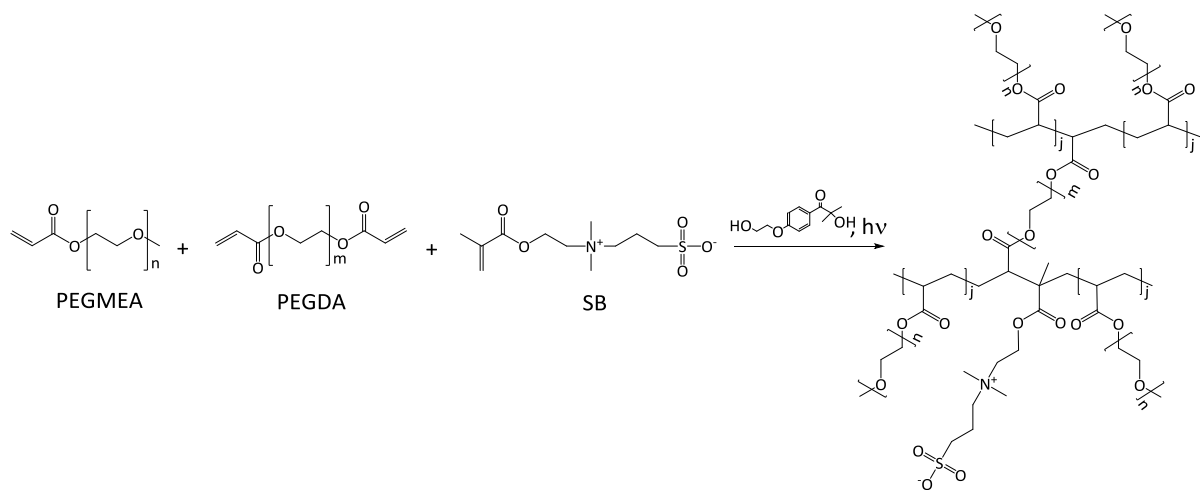


Abbildung 45: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) mit 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB)

Je eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v) und eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v) und eine 10%ige Lösung (w/v) aus 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB) und Ethanol werden hergestellt. Anschließend werden verschieden quervernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Gehalten an SB hergestellt (Tabelle 8), 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen, wobei nach wenigen Minuten das 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat ausfällt.

Tabelle 8: PEGMEA/PEGDA-Monomermischungen mit unterschiedlichen SB-Gehalten und Vernetzungsgraden

SB [mol%]	Vernetzungsgrad [mol%]	m _{PEGMEA} [mg]	m _{PEGDA} [mg]	m _{SB} [mg]
1	1	235,2	3,5	1,4
1	5	225,6	17,5	1,4
1	10	213,6	35,0	1,4
2,5	1	231,6	3,5	3,5
2,5	5	222,0	17,5	3,5
2,5	10	210,0	35,0	3,5

2.4.8 AM/EBA/SB

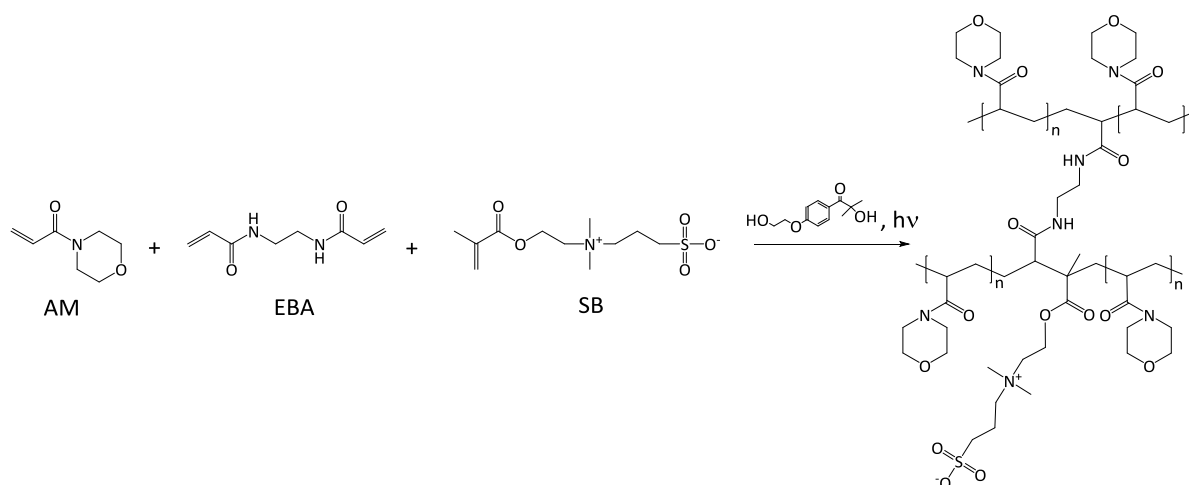


Abbildung 46: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM) und N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) mit 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB)

Es werden je eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v), eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol und eine 10%ige Lösung (w/v) aus 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB) und Ethanol werden hergestellt. Anschließend werden verschieden quervernetzte Mischungen mit unterschiedlichen SB-Gehalten hergestellt (Tabelle 9), 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen, wobei nach wenigen Minuten das 3-((2-(Methacryloyl-oxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat ausfällt.

Tabelle 9: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen SB-Gehalten und Vernetzungsgraden

SB [mol%]	Vernetzungsgrad [mol%]	m _{AM} [mg]	m _{EBA} [mg]	m _{SB} [mg]
1	1	69,17	0,84	1,40
1	5	66,35	4,21	1,40
1	10	62,82	8,41	1,40
2,5	1	68,11	0,84	3,49
2,5	5	65,29	4,21	3,49
2,5	10	61,76	8,41	3,49

2.4.9 PEGMEA/PEGDA/FS1

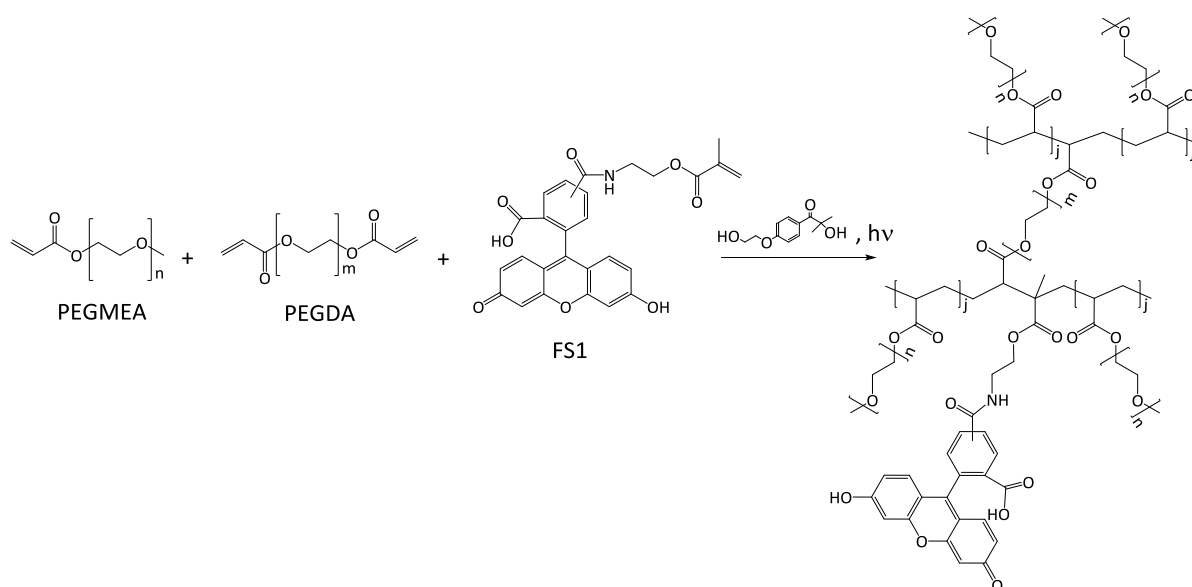


Abbildung 47: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA), Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)

Je eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v), eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v) und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamid-fluorescein (FS1) und Ethanol werden hergestellt. Anschließend werden verschiedene quervernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Farbstoffgehalten hergestellt, 0,05mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und das Monomergemisch unter N₂-Atmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer hängt vom Farbstoffgehalt im Monomergemisch ab (Tabelle 10). Bei mehr als 2,5mol% N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluor-escein lässt sich das Gemisch nicht mehr verfestigen.

Tabelle 10: PEGMEA/PEGDA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	PEGMEA [mg]	PEGDA [mg]	Farbstoff FS1 [mg]	Farbstoff FS1 [mol%]	t _{Polymerisation} [min]
1	475,2	7,0	4,9	1	6
4	460,8	28,0	4,9	1	6
1	475,2	7,0	12,2	2,5	30
4	460,8	28,0	12,2	2,5	30

2.4.10 PEGMEA/EBA/FS1

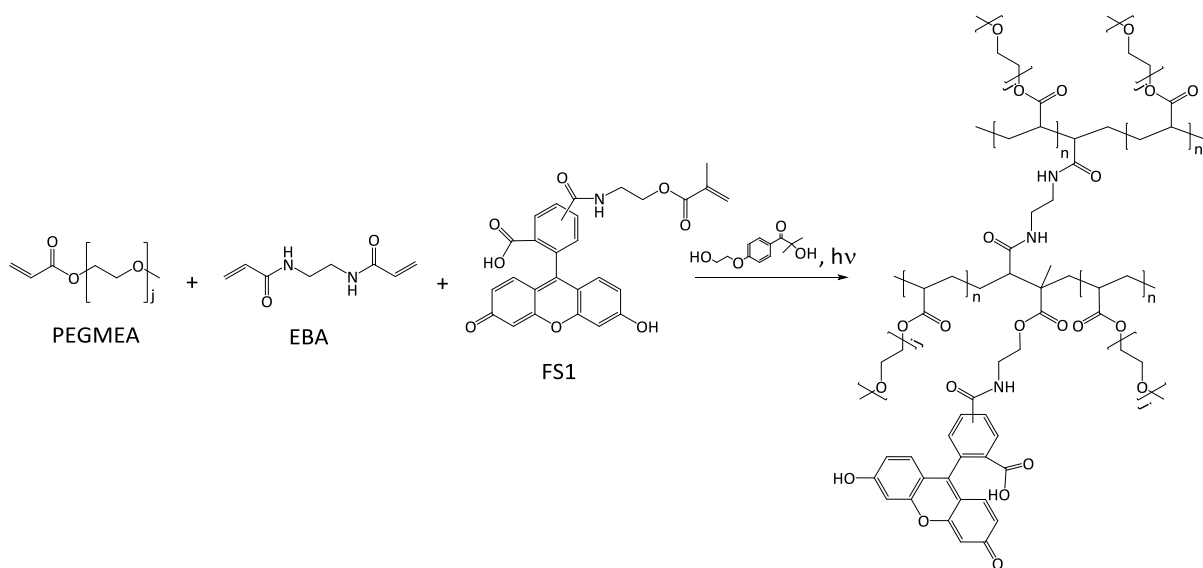


Abbildung 48: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)

Eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Ethanol im Verhältnis 1:2(v/v), eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1) und Ethanol werden hergestellt. Anschließend werden verschieden quervernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Farbstoffgehalten hergestellt, 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und das Monomergemisch unter N₂-Atmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer hängt vom Farbstoffgehalt im Monomergemisch ab (Tabelle 11). Bei mehr als 2,2mol% N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein lässt sich das Gemisch nicht mehr polymerisieren.

Tabelle 11: PEGMEA/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	PEGMEA [mg]	EBA [mg]	Farbstoff FS1 [mg]	Farbstoff FS1 [mol%]	t _{Polymerisation} [min]
1	475,2	1,7	4,9	1	6
4	460,8	6,7	4,9	1	6
1	475,2	1,7	10,7	2,2	40
4	460,8	6,7	10,7	2,2	40

2.4.11 AM/PEGDA/FS1

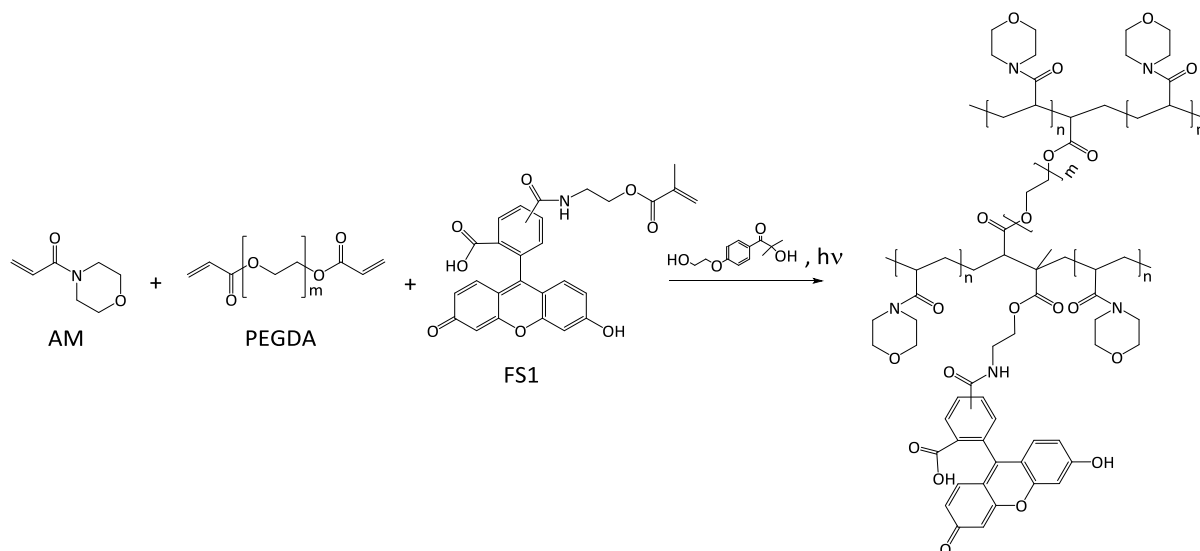


Abbildung 49: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)

Es werden je eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v), eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v) und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1) und Ethanol hergestellt. Danach werden verschieden quervernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Farbstoffgehalten hergestellt, 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und das Monomergemisch unter N₂-Atmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer hängt vom Farbstoffgehalt im Monomergemisch ab (Tabelle 12). Bei mehr als 0,7mol% N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein ist das Gemisch nicht mehr polymerisierbar.

Tabelle 12: AM/PEGDA-Monomermischungen mit unterschiedlichen unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	AM [mg]	PEGDA [mg]	Farbstoff FS1 [mg]	Farbstoff FS1 [mol%]	t _{Polymerisation} [min]
1	139,3	7,0	1,5	0,3	4
4	135,1	28,0	1,5	0,3	4
1	138,8	7,0	3,4	0,7	35
4	134,5	28,0	3,4	0,7	35

2.4.12 AM/EBA/FS1

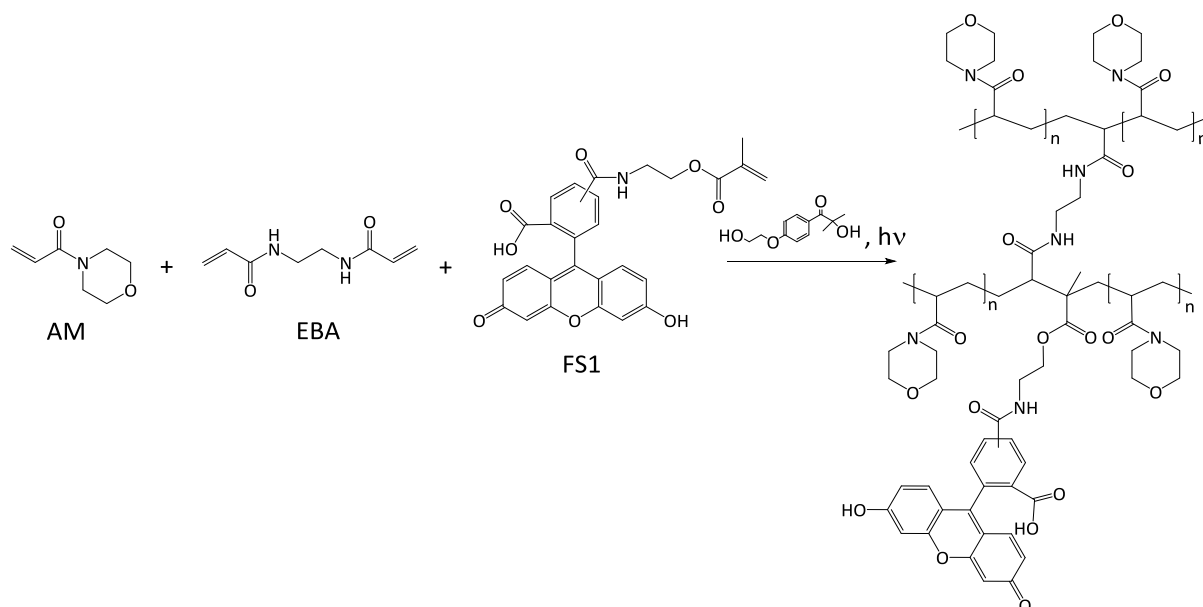


Abbildung 50: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)

Eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2(v/v), eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1) und Ethanol werden hergestellt. Anschließend werden verschiedene vernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Farbstoffgehalten hergestellt, 0,05mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Lösungsmittel und Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und das Monomergemisch unter N₂-Atmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer hängt vom Farbstoffgehalt im Monomergemisch ab (Tabelle 13). Bei mehr als 0,7mol% N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein ist das Gemisch nicht mehr polymerisierbar.

Tabelle 13: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	AM [mg]	EBA [mg]	Farbstoff FS1 [mg]	[mol%]	t _{Polymerisation} [min]
1	475,2	7,0	1,5	0,3	4
4	460,8	28,0	1,5	0,3	4
1	475,2	7,0	3,4	0,7	30
4	460,8	28,0	3,4	0,7	30

2.4.13 AM/PEGDA/FS2⁸

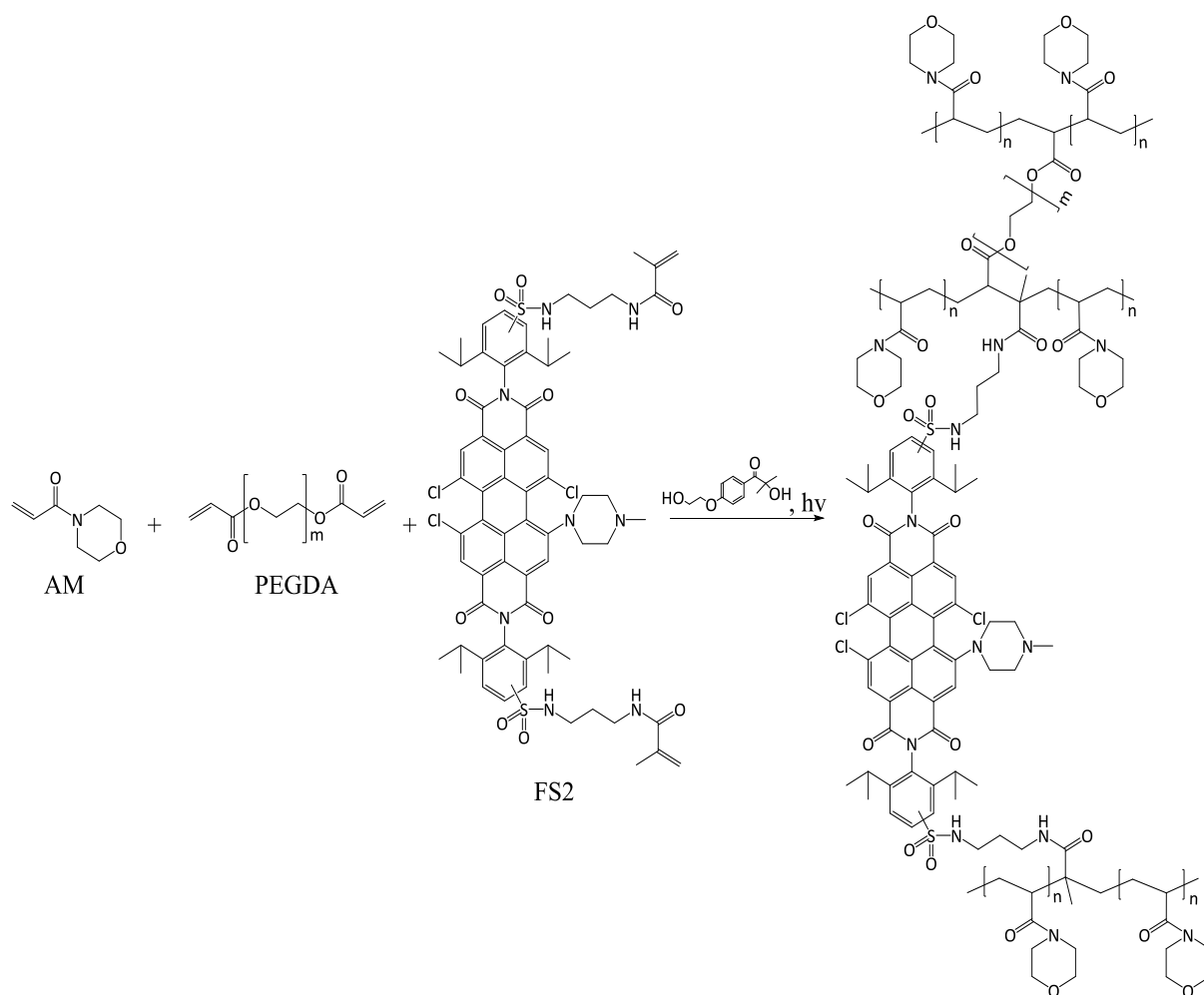


Abbildung 51: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und N,N'-(((5,6,12-Trichloro-13-(4-methylpiperazin-1-yl)-1,3,8,10-tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diiso-quinolin-2,9-diyl)bis(3,5-diisopropyl-4,1phenylenesulfonyl))bis(azanediy))bis(propan-3,1-diyl))bis(2-methyl-acrylamid) (FS2)

Es werden eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v), eine Verdünnung aus Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und Ethanol im Verhältnis 1:4 (v/v) und eine 2%ige Lösung (w/v) aus N,N'-(((5,6,12-Trichloro-13-(4-methylpiperazin-1-yl)-1,3,8,10-tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-2,9-diyl)bis(3,5-diisopropyl-4,1 phenylenesulfonyl))bis(azanediy))bis(propan-3,1-diyl))bis(2-methylacrylamid) (FS2) und THF hergestellt. Anschließend werden verschieden vernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Farbstoffgehalten hergestellt, 0,05mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Die Lösungsmittel und der Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und das Monomergemisch unter Stickstoffatmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer hängt vom Farbstoffgehalt im Monomergemisch ab (Tabelle 14), welcher 0,025mol% Farbstoff nicht überschrei-

ten darf, da ansonsten keine Polymerisation mehr stattfindet. Da der Farbstoff über zwei polymerisierbare Gruppen verfügt erhöht sich der Vernetzungsgrad um den Farbstoffgehalt.

Tabelle 14: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an FS2, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	AM [mg]	EBA [mg]	Farbstoff FS2		$t_{\text{Polymerisation}}$ [min]
			[mg]	[mol%]	
1,015	475,2	7,0	0,2	0,015	8
4,015	460,8	28,0	0,2	0,015	8
1,025	475,2	7,0	0,3	0,025	18
4,025	460,8	28,0	0,3	0,025	18

2.4.14 AM/EBA/FS3⁹

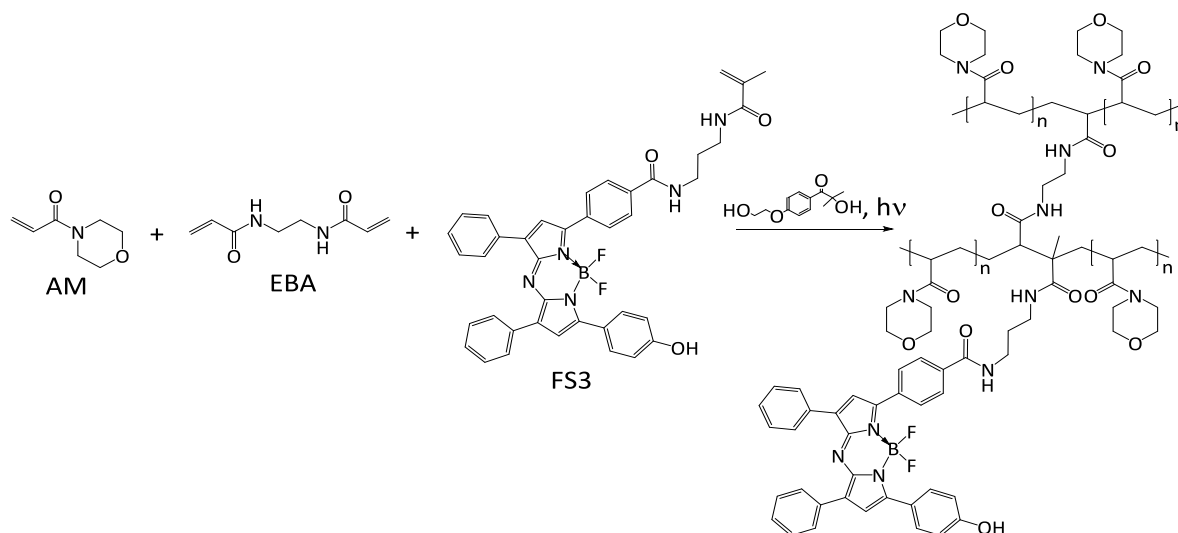


Abbildung 52: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und (Z)-4-(2-((1-(Difluorboranyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)imino)-3-phenyl-2H-pyrrol-5-yl)-N-(3-methacrylamidopropyl)benzamid (FS3)

Es wird eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v), eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol hergestellt. Weiters wird eine 1%ige Lösung (w/v) aus (Z)-4-(2-((1-(Difluorboranyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)imino)-3-phenyl-2H-pyrrol-5-yl)-N-(3-methacrylamidopropyl)benzamid (FS3) und THF hergestellt. Im Anschluss werden mehrere verschieden vernetzte Mischungen mit unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen hergestellt, 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch vor Licht geschützt. Die Lösungsmittel und der Sauerstoff werden für 10 Minuten mit Stickstoff ausgeblasen und das Monomergemisch unter Stickstoffatmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer ist vom Farbstoffgehalt im Monomergemisch abhängig (Tabelle 15) und darf 0,2mol% Farbstoff nicht überschreiten, da ansonsten keine Polymerisation mehr stattfinden kann.

Tabelle 15: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an FS3, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	AM [mg]	EBA [mg]	Farbstoff FS3 [mg]	Farbstoff FS3 [mol%]	t _{Polymerisation} [min]
1	475,2	7,0	0,7	0,1	20
4	460,8	28,0	0,7	0,1	20
1	475,2	7,0	1,4	0,2	45
4	460,8	28,0	1,4	0,2	45

2.4.15 AM/EBA/FS4⁹

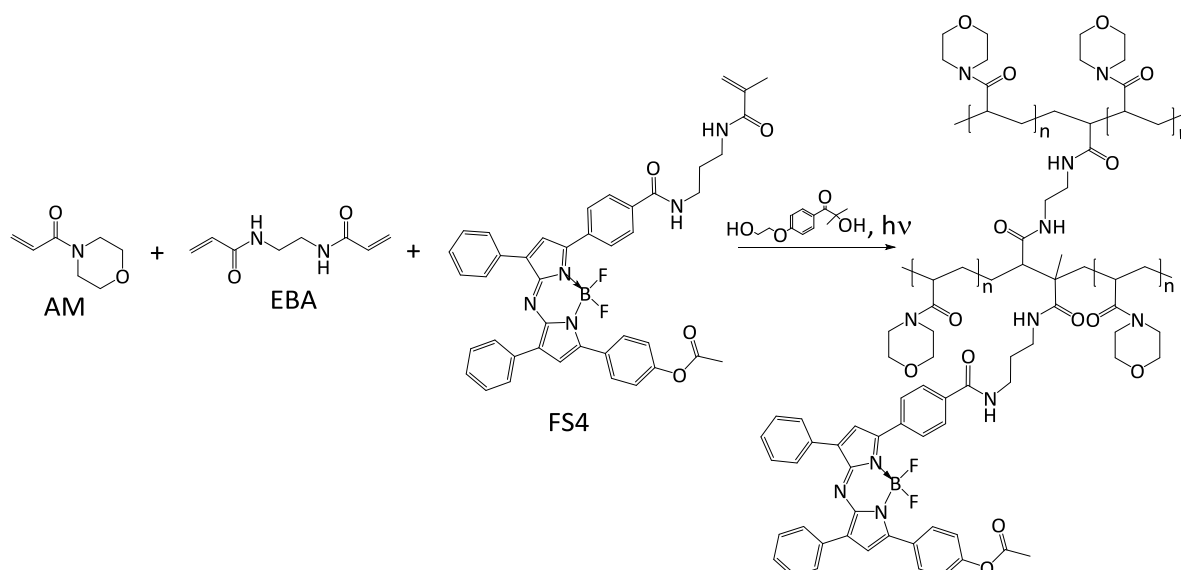


Abbildung 53: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und (Z)-4-(1-(Difluoroboranyl)-5-((5-(4-((3-methacrylamidopropyl)carbamoyl)phenyl)-3-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)amino)-4-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)phenylacetat (FS4)

Es werden eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v), eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol und eine 1%ige Lösung (w/v) aus (Z)-4-(1-(Difluoroboranyl)-5-((5-(4-((3-methacrylamidopropyl)carbamoyl)phenyl)-3-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)amino)-4-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)phenylacetat (FS4) und THF hergestellt. Anschließend werden zwei unterschiedlich vernetzte Mischungen mit verschiedenen Farbstoffgehalten hergestellt, 0,05mol% Starter zugefügt und das gesamte Gemisch vor Licht geschützt. In das Monomergemisch wird für 10 Minuten Stickstoff eingeleitet um die Lösungsmittel und den Sauerstoff zu entfernen, anschließend wird unter Stickstoffatmosphäre mittels UV-Licht polymerisiert. Die Polymerisationsdauer ist vom Farbstoffgehalt abhängig (Tabelle 16) und darf 0,2mol% Farbstoff nicht überschreiten, da ansonsten keine Polymerisation mehr stattfinden kann.

Tabelle 16: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an FS4, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten

Vernetzungsgrad [mol%]	AM [mg]	EBA [mg]	Farbstoff FS4 [mg]	Farbstoff FS4 [mol%]	t _{Polymerisation} [min]
1	475,2	7,0	0,7	0,1	24
4	460,8	28,0	0,7	0,1	24
1	475,2	7,0	1,4	0,2	60
4	460,8	28,0	1,4	0,2	60

2.4.16 Beschichtung von Glasfasern

Ein Lichtleiter aus Glas wird in unverdünntem Methacryloxypropylmethyldichlorosilan unter Argon-Atmosphäre silanisiert, mit Aceton gewaschen und mit Zellstoff getrocknet. Bei dieser Versuchsanordnung (Abb.54) eine Verdünnung aus 4-Acryloylmorpholin (AM) und Ethanol im Verhältnis 1:2 (v/v) und eine 10%ige Lösung (w/v) aus N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und Ethanol wird in ein Glasgefäß mit Kunststoffdeckel gefüllt, 0,05 mol% Starter zugefügt und das Gemisch mit Alufolie vor Licht geschützt. Der Deckel wird mit mehreren Öffnungen versehen. Durch eine dieser Öffnungen wird eine Kanüle mit der Glasfaser geführt. Stickstoff wird über die Kanüle eingeleitet, während Lösungsmittel und Sauerstoff über die restlichen Öffnungen ausgeblasen werden. Über den Lichtleiter wird mittels einer UV-LED (365nm) die Reaktion gestartet.

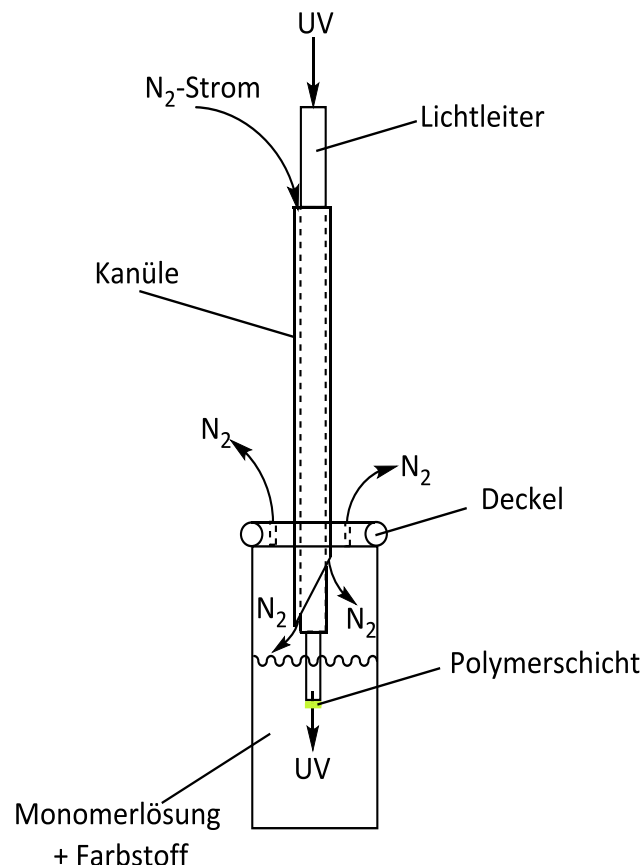


Abbildung 54: Vorderer Teil der Apparatur zur Beschichtung von Lichtleitern

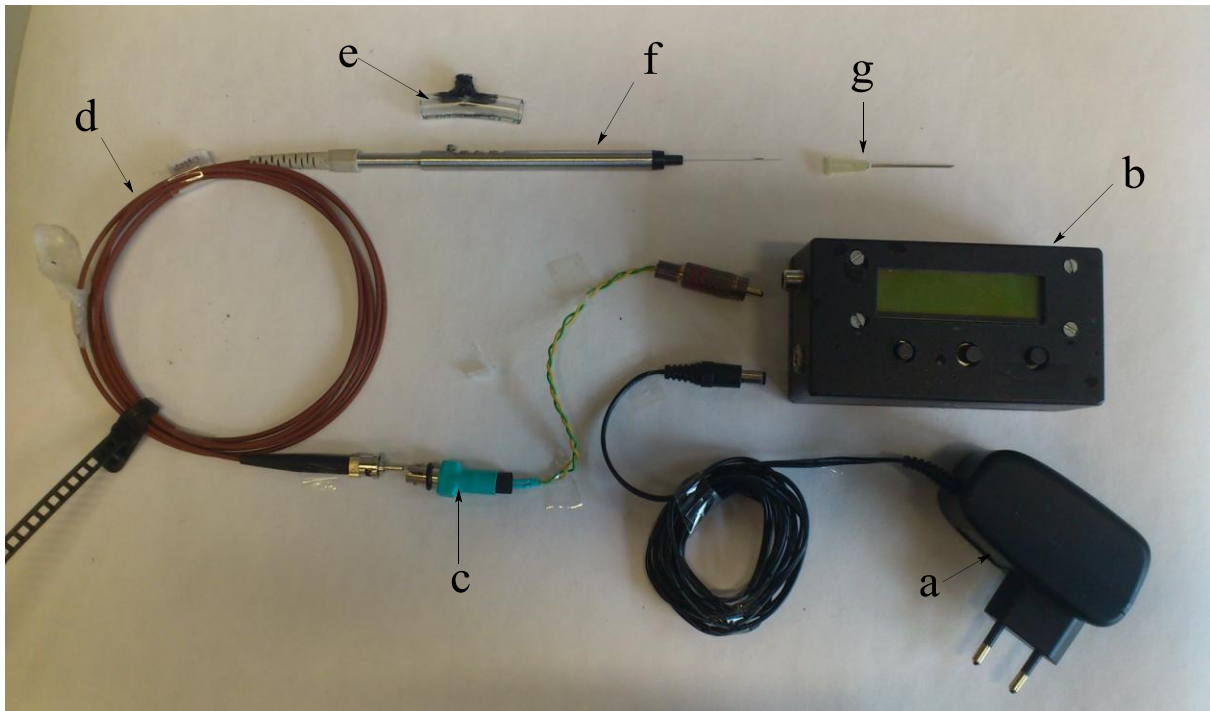


Abbildung 55: Einzelteile der Apparatur zum Beschichten von Glasfasern: (a) Netzstecker, (b) Timer für die UV-LED, (c) UV-LED mit Anschlussstecker für das Glasfaserkabel(d), (e) Schlauchadapter für die Schutzgaseinleitung, (f) Metallhalterung für das Glasfaserkabel, (g) Kanüle

3 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Polymersysteme für optische Sensoren zu entwickeln und zu testen. Dabei wurde zu Testzwecken ein pH-sensitiver Farbstoff auf Basis von Fluorescein mit einer Methacrylat-Gruppe modifiziert. Für die eingesetzten Polymermatrizen wurden Monomere auf Acrylatbasis und die radikalische Polymerisation mittels UV-Starter eingesetzt. Es wurde die Wasseraufnahme der Polymere bei verschiedenen, teils sehr hohen Vernezuungs-graden untersucht, sowie die Haftung auf verschiedenen Materialien. Außerdem wurde das Polymerisationsverhalten in Anwesenheit von Farbstoffen und 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl) dimethylammonio)propan-1-sulfonat untersucht.

3.1 Farbstoffsynthese

Der für die Polymerisation verwendete Farbstoff war ein Gemisch aus 5- und 6-Carboxyfluorescein, was von Grund auf schon zwei Reaktionsprodukte fordert. Da es offenbar viele Nebenprodukte gab, gestaltete sich die Reinigung des Produktgemisches schwierig. Die Identifizierung des modifizierten Farbstoffs mittels NMR-Spektroskopie war nahezu unmöglich, da zu viele Peaks, die sich oft auch überlagerten, vorhanden waren. Zusätzlich zur NMR-Spektroskopie wurden Absorptionsspektren des Produktes bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen, um zu sehen, ob der Farbstoff noch pH-Sensitivität aufweist, da er ansonsten unbrauchbar wäre.

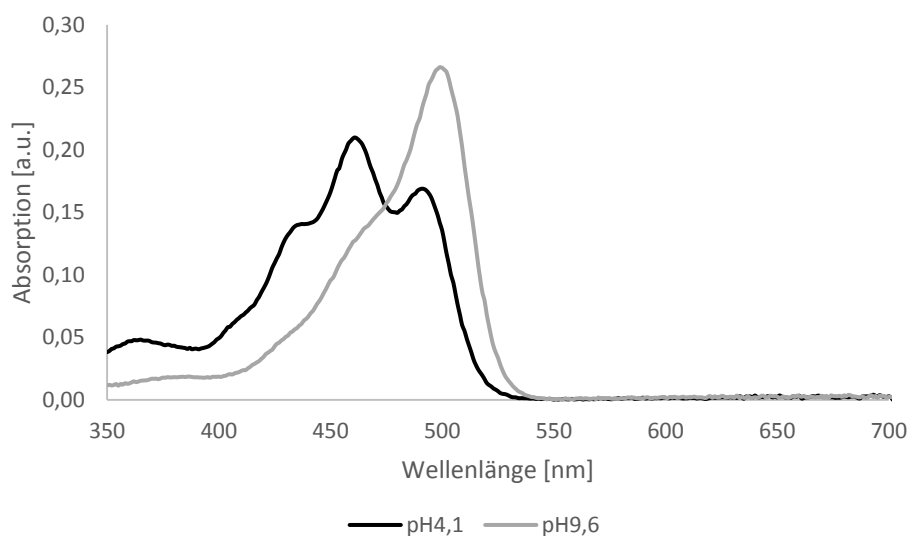


Abbildung 56: Absorptionsspektren eines Objektträgers mit einer AM/EBA/FS1-Schicht bei zwei verschiedenen pH-Werten, nach Auswaschen nicht gebundener Farbstoffreste.

Weiters wurden mit ausgewählten Polymerproben Auswaschversuche durchgeführt. Diese zeigten, dass der Farbstoff sich nicht mehr aus dem Polymer entfernen lässt, sobald die ungebundenen Farbstoffe aus dem Polymer entfernt waren. Die Polymere ließen sich selbst dann nicht mehr entfärben, wenn das Polymer mechanisch zerkleinert wurde.

3.2 Haftungsverhalten der verschiedenen Polymere auf unterschiedlichen Oberflächen

Es ist zu sehen, dass Polymerschichten eine sehr gute Haftung aufweisen, wenn sie direkt auf silanisierte Objektträger aufpolymerisiert werden. Im Vergleich dazu lösten sich Polymerschichten, die auf unbehandelten Objektträgern aufgebracht waren bei Kontakt mit Wasser sofort wieder ab.

Es zeigte sich, dass eine Vorbehandlung der Objektträger nicht notwendig ist, da auf den mit NaOH bzw. HNO₃ vorbehandelten und unbehandelten Objektträgern die Beschichtungen noch vollständig vorhanden waren.

Bei Tests mit verschiedenen Folien zeigte sich, dass das Polymer auf nicht modifizierten Folien genauso schlecht haftet, wie auf nicht modifiziertem Glas. Eine weitere Folie, welche mit Siliziumdioxid beschichtet war, wurde silanisiert bzw. ohne Silan mit Polymer beschichtet. Daraus ergab sich, dass die nicht silanierte Folie eine Haftung aufwies, die vergleichbar mit der eines silanierten Objektträgers war. Auf der silanierten Folie löste sich das Polymer bei Kontakt mit Wasser ab, genauso wie bei nicht silanierten Objektträgern. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das zum Silanisieren verwendete Lösungsmittel (THF_{abs}) die Folie auflöst und das Siliziumoxid seine Haftung an der Folienoberfläche verliert. Zum Abschluß wurde noch eine geriefte Folie (1000 Riefen pro Zentimeter) getestet. Es zeigte sich auch bei dieser Folie ein ausgezeichnetes Haftungsverhalten zwischen Folie und Polymer. Das Polymer bindet sich nicht nur kovalent auf mit Silan behandelten Oberflächen, sondern zeigt auch auf rauen Oberflächen eine ausgezeichnete Haftung.

3.3 Wasseraufnahme der Polymere

Die Untersuchung des Wasseraufnahmevermögens der verschiedenen Polymere zeigte unterschiedliche Wasseraufnahmen bei steigendem Vernetzungsgrad. Die durch die Messungen erhaltenen Kurven zeigten für alle Polymersysteme ähnliche Kurven, welche sich nur durch die Lage auf der y-Achse (Wasseraufnahme) unterscheiden (Abbildung 41, Abbildung 42, Abbildung 43).

Der Vernetzungsgrad ist dabei der limitierende Faktor. Die durch einen hohen Vernetzungsgrad bedingte, starre Polymerstruktur setzt die Fähigkeit des Polymers zur Wasseraufnahme herab. Bei zusätzlicher Wasseraufnahme steigen die inneren Spannungen des Polymers stark an, wodurch das Polymer zu bersten beginnt.

Um die Zerstörung von Polymeren höherer Vernetzungsgrade durch Wasser zu verhindern, können Porogene wie Glycerin eingesetzt werden. Die durch das ausgewaschene Porenentstandenen Hohlräume und schwammige Struktur, ermöglichen eine erhöhte Wasseraufnahme. Die Kapazität zur Wasseraufnahme steigt dabei allerdings selbst bei Einsatz größerer Porenmengen nur geringfügig.

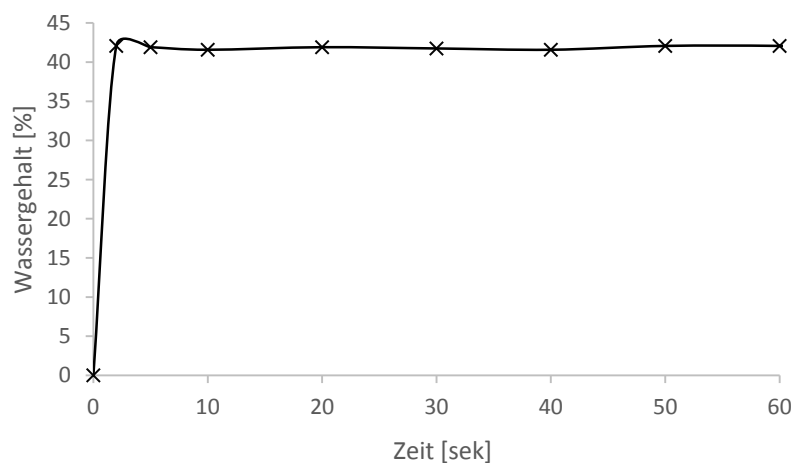


Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme eines AM/EBA-Polymers

Es wurde versucht, die Wasseraufnahme mit einfachen Mitteln (Stoppuhr, Waage, Becherglas mit Wasser, Zellstoff zum Trocknen) zu bestimmen.

Eine 20µm dicke Schicht der Polymere hat schon nach zwei Sekunden Wasserkontakt seinen maximalen Wassergehalt erreicht hat. Ebenso verhält es sich bei den anderen Polymeren (Kapitel 2.4.1-2.4.4)

In Abbildung 57 ist beispielsweise der zeitliche Verlauf der Wasseraufnahme eines AM/EBA-Polymers (Kapitel 2.4.4) dargestellt.

3.4 Polymerisationsverhalten bei Anwesenheit von verschiedenen Farb- und Zusatzstoffen

Zu hohe Farbstoffkonzentrationen bewirken bei allen verwendeten Polymer-/Farbstoffsystemen einen Inhibitionseffekt¹⁰ (Tabelle 17). Dabei ist die obere Grenzkonzentration vom verwendeten Farbstoff abhängig. Wird eine bestimmte Konzentration erreicht, lässt sich das Monomergemisch nicht mehr polymerisieren.

Der Einsatz von 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB), der in den Kapiteln 2.4.7 und 2.4.8 beschrieben ist, funktioniert in einer lösungsmittelfreien Polymerisation nicht, da das SB in allen Monomeren ausfällt. Polymerisiert man SB in Anwesenheit von Lösungsmitteln, wird die entstandene Schicht bei Wasserkontakt zu einer klebrigen Masse.

Tabelle 17: Obere Grenzkonzentrationen der verwendeten Farbstoffe aus den Kapiteln 2.4.9-2.4.15

Polymer-system	Farbstoff	
	Art	[mol%]
PEGMEA/PEGDA	FS 1	2,5
PEGMEA/EBA	FS 1	2,2
AM/PEGDA	FS 1	0,7
AM/EBA	FS 1	0,7
AM/PEGDA	FS 2	$2,5 \cdot 10^{-2}$
AM/EBA	FS 3	0,2
AM/EBA	FS 4	0,2

3.5 Beschichtungsverhalten der Monomergemische

Ein großer Nachteil der verwendeten Monomere ist ihr Verhalten beim Beschichten von Objektträgern und Folien. Der Unterschied der Oberflächenspannung zwischen den hydrophilen Monomeren und den hydrophoberen Oberflächen ist zu groß, als dass eine Schicht mit Hilfe eines Rakels zu ziehen wäre. In Abbildung 58 sind gerakelte Monomerschichten zu sehen, deren genaue Zusammensetzung in Kapitel 2.4.11 beschrieben ist (AM/PEGDA/FS1, 4mol% vernetzt, 0,3mol% FS1). Die gezeigten Objektträger wurden unterschiedlich vorbehandelt. Das hydrophobe Silan besitzt die polymerisierbare Methacrylat-Gruppe, welche die Haftung des Polymers bewirkt. Die Beschichtungen verbessern sich mit steigendem Anteil an hydrophilem Silan. Die Haftung nach anschließender Polymerisation verschlechtert sich.

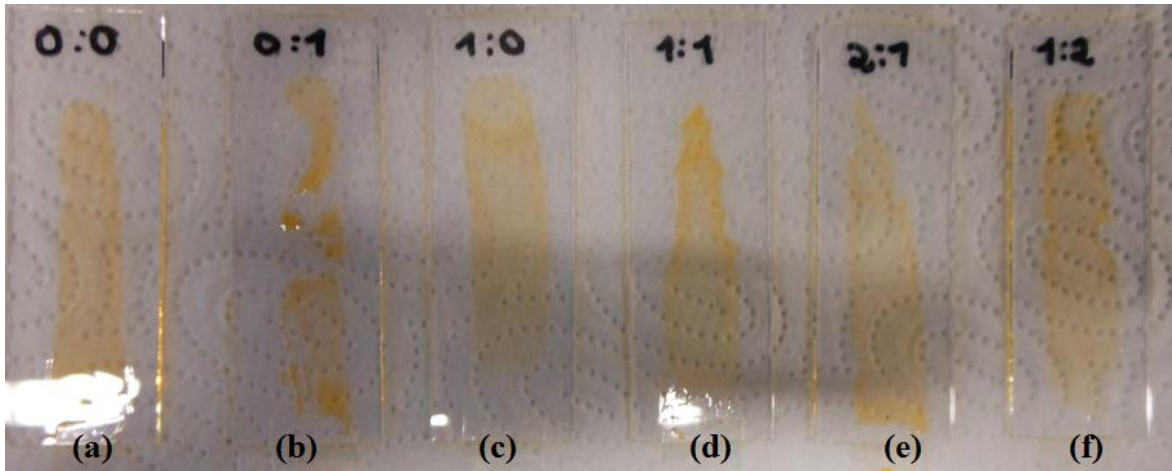


Abbildung 58: Monomerschichten, die mit einer Rakel auf unterschiedlich behandelte Objektträger aufgebracht und nach einer Minute fotografiert wurden: (a) unbehandelt, (b) hydrophobes Silan, (c) hydrophiles Silan, Gemische aus hydrophilem und hydrophoben Silan im Verhältnis 1:1 (d), 2:1 (e) und 1:2 (f)

Der Zusatz von Ethanol oder 2-Propanol zur Monomermischung verbessert zwar das Verhalten der Schichten beim Rakeln, ist aber dennoch ungeeignet, da beim Polymerisieren desoxygeniert wird und dabei das Lösungsmittel ausgeblasen wird. Andere Zusätze wie beispielsweise gemahlenes Diamant- oder Siliziumoxydpulver eignen sich auch nicht zum Beschichten, da sich Aggregate aus Monomer und Pulver bilden und so keine gleichmäßigen Schichten zustande kommen. Die besten Ergebnisse beim Beschichten von Objektträgern und Kunststofffolien werden durch Verwenden von Platzhaltern (Spacer) und einem Objektträger als Deckel erreicht, wie sie in Abbildung 59 dargestellt sind.

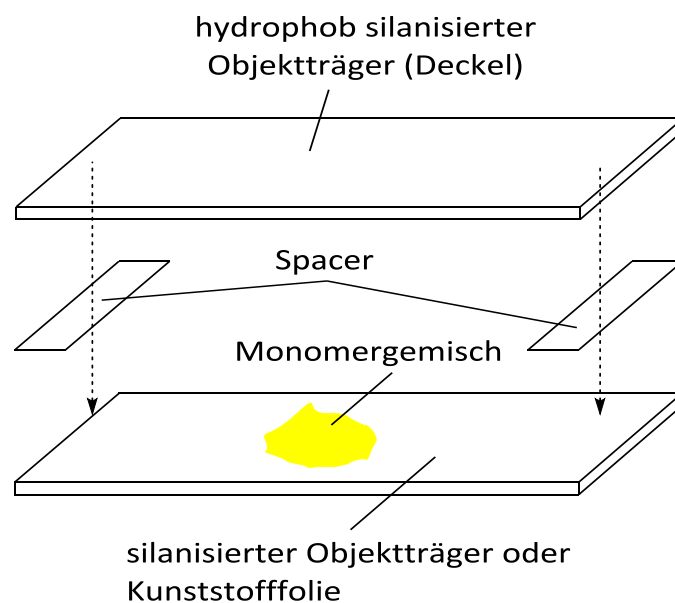


Abbildung 59: Beschichtung von Oberflächen mittels Platzhalter (Spacer) und Deckel

Dabei wird die Oberfläche des Deckel-Objektträgers mit einem geeigneten Silan hydrophobisiert um die Haftung am Polymer zu verringern. Die Platzhalter aus Aluminium ermöglichen eine definierte Schichtdicke ab 10µm.

Eine weitere Möglichkeit definierte Schichtdicken zu erhalten, ist die Verwendung eines Netzes aus Kevlar©.

Tabelle 18: Verschiedene Schichtdicken, abhängig vom Monomer/Lösungsmittel-Verhältnis (v/v)

$d_{\text{Schicht}} [\mu\text{m}]$	Monomer/THF
50	1:0
45	1:1
40	1:2
35	1:3
30	1:4
25	1:5

Dabei wurden die gewünschten Monomergemische mit THF verdünnt, auf ein aufgetragen, das Lösungsmittel mit Stickstoff ausgeblasen und anschließend unter Schutzgas mittels UV-Licht polymerisiert. Nach vorsichtigem Abziehen des Kevlar©-Netzes weisen die Polymerschichten ein Gittermuster auf und sind deshalb nicht so stabil wie homogene Schichten.

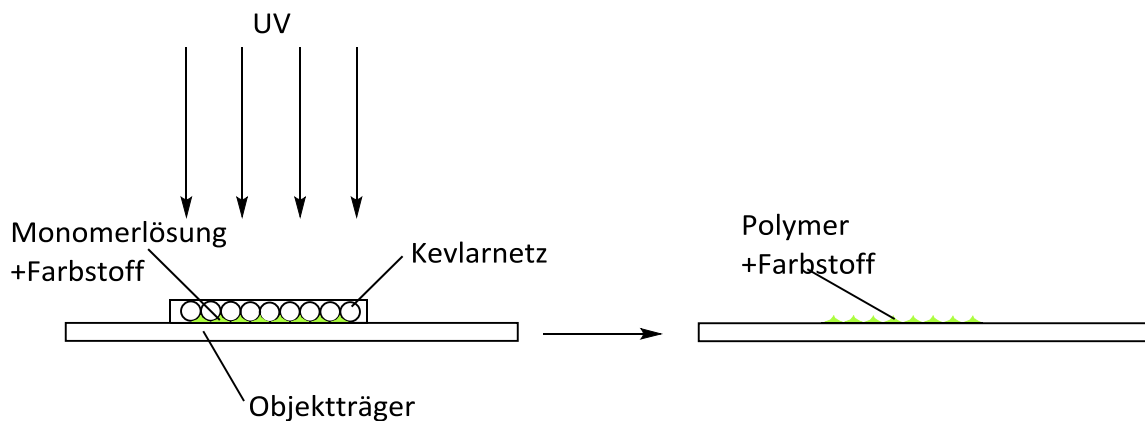


Abbildung 60: Versuchsanordnung zur Beschichtung von Objektträgern mit eingebettetem Kevlar©-Netz

3.6 Probleme einzelner Polymere in Wasser

Bei den Polymerisationen von AM/EBA und den Farbstoffen FS3 und FS4 lösten sich nach einer Woche die Schichten vom Objektträger ab. Zunächst war unklar, ob die hydrophoben Farbstoffe durch die kovalente Bindung an das Polymer wasserlöslich werden. Die Versuche aus Kapitel 2.4.5 zeigen, dass sich die Polymere auch bei niedrigen Vernetzungsgraden nicht in Wasser lösen. Der Grund warum das AM/EBA-Polymersystem mit den Farbstoffen FS3 und FS4 nur so kurze Zeit in wässrigen Medien stabil ist, liegt entweder an den extrem langen Polymerisationszeiten, der Konditionierung mit einem Wasser/THF-Gemisch (2:1 v/v) oder an beidem. Die geringe Sauerstoffkonzentration in den Monomerlösungen bewirkt eine Verschlechterung der Eigenschaften des Stabilisators¹¹, da dieser nicht mit den Monomerradikalen reagiert, sondern mit den Peroxyradikalen, welche Monomerradikale mit Sauerstoff bilden. Das bedeutet, dass die langen Polymerisationszeiten nicht durch Inhibition verursacht werden, sondern durch Absorption der Strahlungsenergie durch die verwendeten Farbstoffe. Durch Altern des neu gebildeten Polymers aufgrund intensiver UV-Strahlung weist dieses schon vor dem Einsatz in Sensorsystemen schlechtere mechanische Eigenschaften auf. Eine alternative Möglichkeit zur radikalischen Polymerisation mittels UV-Strahlung wäre eine radikalische Polymerisation, die mit thermischen Startern initiiert wird.

3.6 Mechanische Stabilität der getesteten Polymere

Die verschiedenen Polymersysteme (PEGMEA/PEGDA, PEGMEA/EBA, AM/PEGDA, AM/EBA) zeigten vergleichbare Festigkeiten. Diese wurden mittels Sichtprüfung getestet und mit verschiedenen Hydrogelen verglichen. Die Polymere wurden dafür auf unterschiedliche Substrate (silanierte Objektträger und PET-Folien) aufgebracht und in Bechergläsern, welche 1M HCl und Glassplitter enthielten unter ständigem Rühren gelagert und beobachtet. Dabei zeigten sich zu keinem Zeitpunkt nennenswerte Beschädigungen der Schichten.

4 Konklusion

Die in dieser Arbeit getesteten Polymersysteme weisen alle eine gute Wasseraufnahme bei ausreichender mechanischer Stabilität auf. Der Einsatz von Porogenen ermöglicht eine Steigerung der Polymerfestigkeit bei ausreichender Wasseraufnahme. Ein ideales Polymer/Porogen-System würde jedoch eine weitere Optimierung benötigen.

Ein Problem, das im Rahmen dieser Arbeit auftauchte, war die durch die Farbstoffkonzentration beschränkte Polymerisation mittels UV-Strahlung. Dies ist auf die in den Farbstoffen vorhandenen ungesättigten Ringsysteme zurückzuführen, welche einen Teil der eingebrachten UV-Strahlung absorbieren und so den Kettenstart der radikalischen Polymerisation inhibieren. Eine mögliche Alternative wäre ein thermischer Radikalstarter.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von Schichten aus Acrylaten war die Oberflächenspannung der Monomere. Die hohen Oberflächenspannungen machen die Herstellung von gleichmäßigen Schichten auf Glas und auf Kunststofffolien unmöglich, da die Schichten sich zu schnell zusammenziehen. Dieses Problem ließe sich zwar mittels der in dieser Arbeit angewandten „Deckelmethode“ beheben, ist aber nur im kleinen Maßstab anwendbar. Eine mögliche Alternative um dieses Problem zu umgehen, wäre eine mittels Licht gesteuerte Polymerisation, welche gewünschte Schichtdicken in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer liefert¹². Alle alternativ getesteten Beschichtungsversuche (z.B. Additive wie SiO₂ und Diamantpulver oder Hilfsmittel wie ein Netz) lieferten keine befriedigenden Ergebnisse.

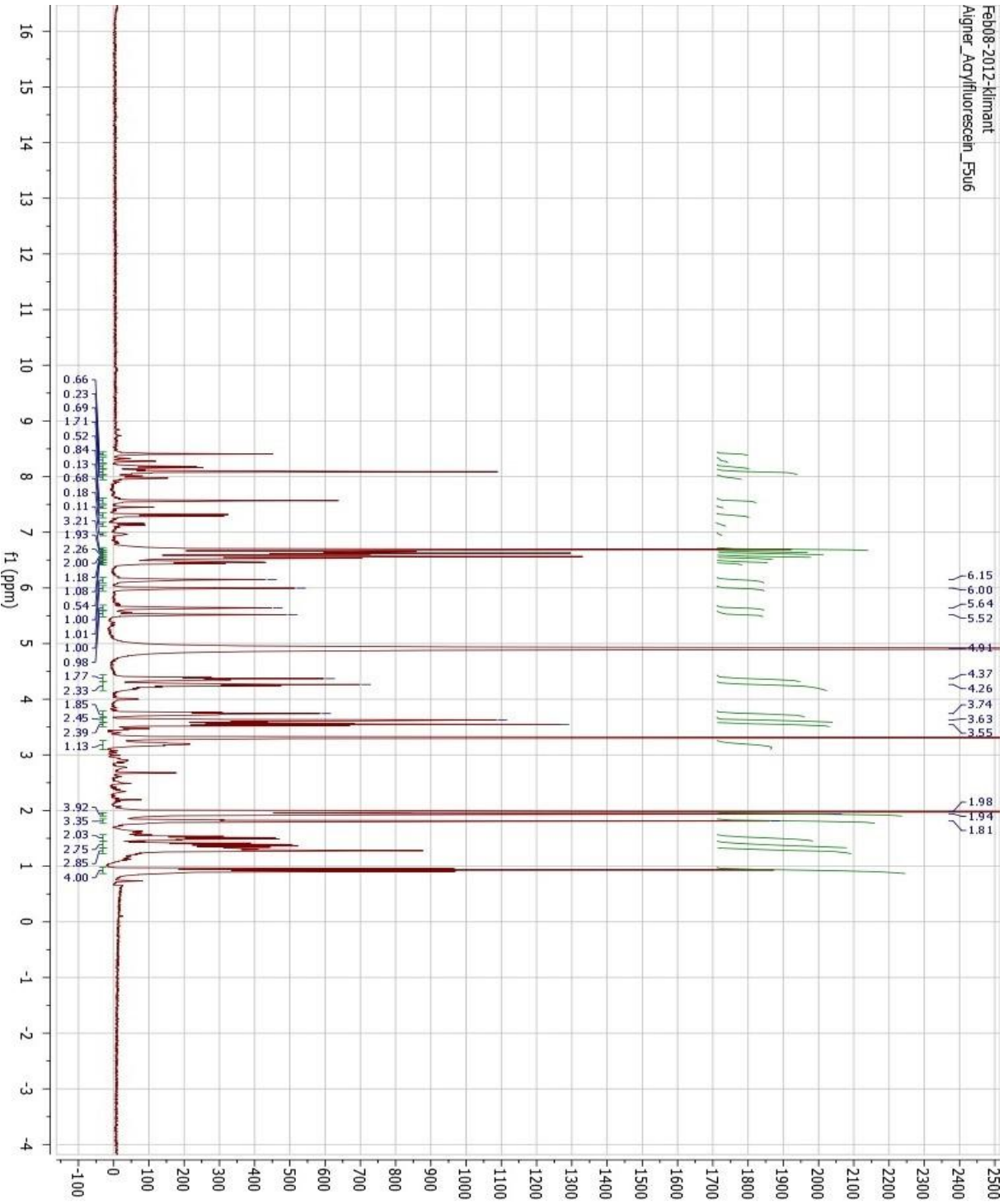
Abgesehen von den gerade erläuterten Problemen haben die vier Polymersysteme gute Chancen als Matrix für pH-sensitive Farbstoffe eingesetzt zu werden, da weder Hydrolyse-Effekte, schlechte mechanische Stabilität und schlechte Haftungseigenschaften auf den verwendeten Trägermaterialien festgestellt werden konnten.

5 Literaturverzeichnis

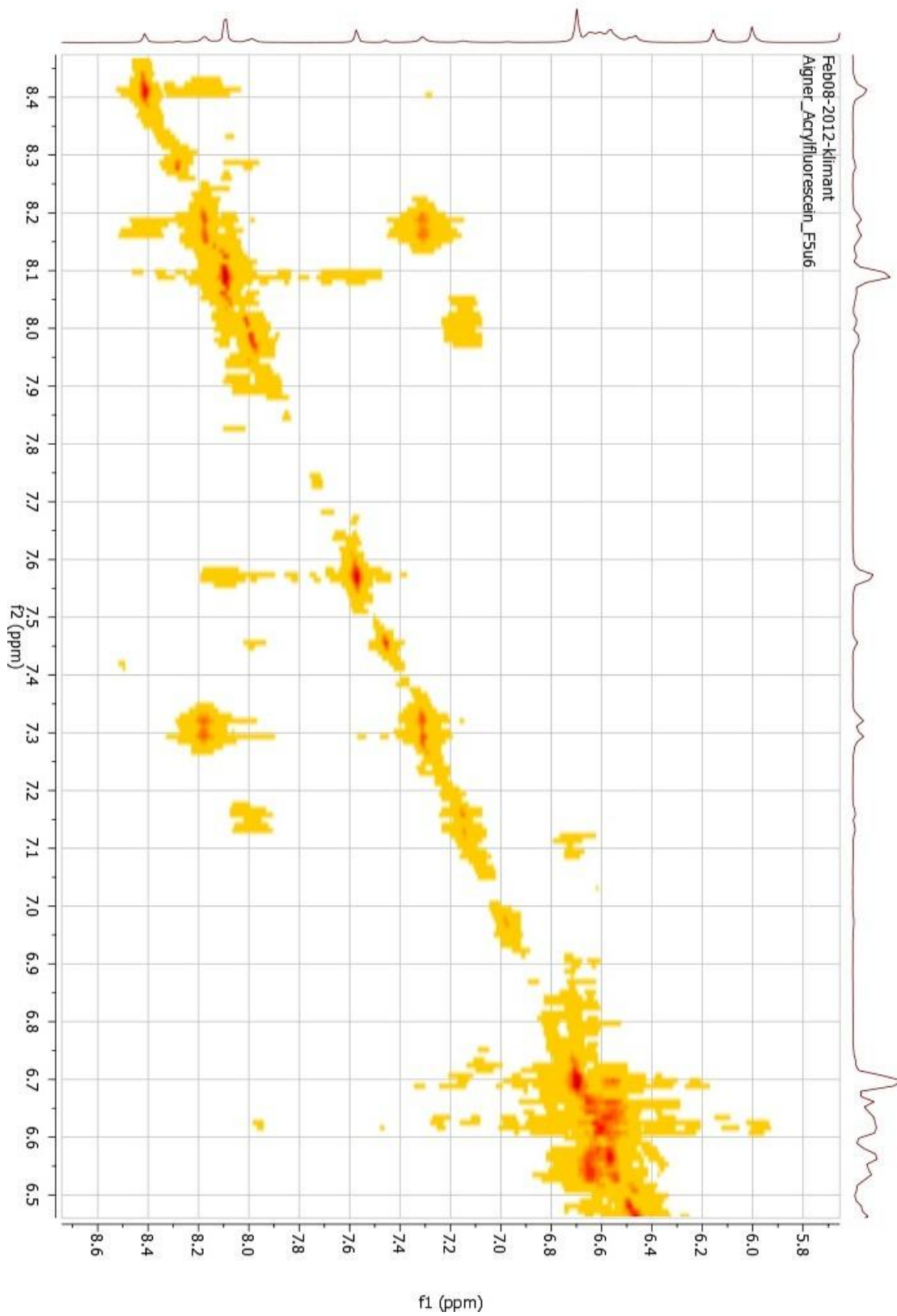
1. Breitmaier, Eberhard / Jung, Günter. Organische Chemie. Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur. (4. überarbeitete Auflage. Georg Thieme Verlag, 2001)
2. Tiede, Bernd. Makromolekulare Chemie. Eine Einführung. (2., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiley-VCH, 2008)
3. Valeur, Bernard. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. (Wiley-VCH, 2002)
4. Atkins, Peter W. Physikalische Chemie. (3., korrigierte Auflage. Wiley-VCH, 2001)
5. T. J. Kulp, I. Camins, S. M. Angel, C. Munkholm and D. R. Walt. Polymer Immobilized Enzyme Optodes for the Detection of Penicillin. Analytical Chemistry 1987, 59, 2849-2853.
6. B. Nacht, C. Larndorfer, M. Hajsek, M. Rumpler, S. Sax and I. Klimant. iCath - Integrated Catheter for Simultaneous Glucose Measurement and Insulin Infusion. Biomedical Engineering-Biomedizinische Technik 2013, 58.
7. M. Bener, M. Ozyurek, K. Guclu and R. Apak. Novel Optical Fiber Reflectometric CUPRAC Sensor for Total Antioxidant Capacity Measurement of Food Extracts and Biological Samples. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2013, 61, 8381-8388.
8. D. Aigner, S. M. Borisov, P. Petritsch and I. Klimant. Novel near infra-red fluorescent pH sensors based on 1-aminoperylene bisimides covalently grafted onto poly(acryloylmorpholine). Chemical Communications 2013, 49, 2139-2141.
9. Strobl, Martin. Covalent Coupling of Fluorescent pH Indicators in a Polymeric Matrix. 2013
10. Bagdasar.K and Z. A. Sinitsina. Polymerization Inhibition by Aromatic Compounds. Journal of Polymer Science 1961, 52, 31-&.
11. Becker, Holger. Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten, Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch. Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie, 2003.
12. B. P. Fors and C. J. Hawker. Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light. Angewandte Chemie-International Edition 2012, 51, 8850-8853.

6 Anhang

6.1 ¹H-NMR-Spektrum von FS1



6.2 H,H-COSY-Spektrum von FS1



6.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 19: Liste verwendeter Chemikalien

Substanz	Hersteller	CAS-Nummer
Dichloromethan	Roth	75-09-2
Tetrahydrofuran	Sigma-Adrich	109-99-9
Aceton	Roth	67-64-1
Ethanol	Roth	64-17-5
Methanol	Roth	67-56-1
Dimethylformamid, absolut	Sigma-Adrich	68-12-2
5(6)-Carboxyfluorescein	TU Graz	72088-94-9
Chloroform D	VWR	865-49-6
N-Hydroxysuccinimid	Fluka	6066-82-6
Triethylamine	Sigma-Aldrich	121-44-8
Salzsäure	Roth	7647-01-0
Natriumhydroxyd	Roth	1310-73-2
Natriumsulphat	VWR	7757-82-6
Methacryloxypropylmethyldichlorosilan	abcr	18301-56-9
Nonafluorohexyltrimethoxysilan	abcr	85877-79-8
2-[Methoxy(polyethyleneoxy)-propyl]trichlorosilan	abcr	36493-41-1
Glyzerin	abcr	56-81-5
Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat	Sigma-Aldrich	32171-39-4
Poly(ethylenglycol)diacrylat	Sigma-Aldrich	26570-48-9
4-Acryloylmorpholine	Sigma-Aldrich	5117-12-4
N,N'-Ethylenebisacrylamide	abcr	2956-58-3
[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide	Sigma-Aldrich	3637-26-1
NanoFine NF180	Schott	60676-86-0
MSY 1-2 Mikron	Microdiamant	7440-44-0

6.4 Verwendete Geräte

Tabelle 20: Liste verwendeter Geräte

Gerät	Hersteller
Lichthärtungsgerät EasyClean 4plus	Jolifin (http://www.german-dream-nails.com)
Cary 50 UV-VIS Spectrophotometer	Varian, Palo Alto, Vereinigte Staaten (www.varianinc.com)
Hitachi-F-7000 Spectrofluorometer	Hitachi (www.hitachi.com)
NMR Spektrometer, 300 MHz	Bruker

6.5 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AM	4-Acryloylmorpholin
°C	Grad Celsius
CAS	Chemical Abstract Service
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMF	Dimethylformamid
DMF _{abs}	Dimethylformamid, absolut
EBA	N,N'-Ethylenbis(acrylamid)
FS1	N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein
FS2	N,N'-((((5,6,12-Trichloro-13-(4-methylpiperazin-1-yl)-1,3,8,10-tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-2,9-diyl)bis(3,5-diisopropyl-4,1 phenylensulfonyl))bis(azanediyl))bis(propan-3,1-diyl))bis(2-methylacrylamid)
FS3	(Z)-4-(2-((1-(Difluoroboranyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)imino)-3-phenyl-2H-pyrrol-5-yl)-N-(3-methacrylamidopropyl)benzamid
FS4	(Z)-4-(1-(Difluoroboranyl)-5-((5-(4-((3-methacrylamidopropyl)carbamoyl)phenyl)-3-phenyl-2H-pyrrol-2-ylidene)amino)-4-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)phenylacetat
Gl.	Gleichung
HDPE	High-Density-Polyethylen

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Internal Conversion (interne Umwandlung)
LDPE	Low-Density-Polyethylen
ISC	Intersystem Crossing
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mol%	Molprozent
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PEGDA	Poly(ethylen glycol)diacrylat
PEGMEA	Poly(ethylen glycol)methyletheracrylat
S	Sekunde
SB	3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat
Tab.	Tabelle
THF _{abs}	Tetrahydrofuran, absolut
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
v/v	volume to volume (Volumenprozent)
Vol%	Volumenprozent
w/v	weight to volume (Gewichtsprozent)

6.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bildung von Carbonsäureamiden mit N-Hydroxysuccinimid und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) über einen Aktivester	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung von Polymerisationsreaktionen	2
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Polykondensationsreaktion	2
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Polyadditionsreaktion.....	2
Abbildung 5: Stufenwachstumsreaktionen bei denen (a) zwei Monomere mit je zwei gleichen funktionellen Gruppen (A-A und B-B) und (b) eine Art Monomer mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen (A-B) beteiligt sind	3
Abbildung 6: Schematischer Reaktionsverlauf von Stufenwachstumsreaktionen	3
Abbildung 7: Beispiel für geeignete Monomere für die radikalische Polymerisation	7
Abbildung 8: Ablauf einer radikalischen Polymerisation mit der Startreaktion (a), dem Kettenwachstum (b), und den möglichen Abbruchreaktionen (c) und (d)	6
Abbildung 9: Einfluss von Zusätzen auf das Umsatz/Zeit-Verhalten von radikalischen Polymerisationen: (a) ohne Zusatz, (b) mit Verzögerer, (c) mit Inhibitor und Δt , als Induktionsperiode7	7
Abbildung 10: Initiierungsreaktion bei kationischen Polymerisationen.....	8
Abbildung 11: Wachstumsreaktion bei kationischen Polymerisationen.....	8
Abbildung 12: Zustand des Initiators in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels	8
Abbildung 13: Abbruchsreaktionen bei kationischen Polymerisationen: (a) Zersetzung des Carbeniumions und (b) Kettenübertragungsreaktion	9
Abbildung 14: Zustand des Initiators abhängig von der Polarität des Lösungsmittels.....	10
Abbildung 15: Schematische Darstellung der cis-/trans-Konfiguration in Abhängigkeit des Winkels ϕ	11
Abbildung 16: Darstellung der Stellungsisomerie.....	12
Abbildung 17: Darstellung der Strukturisomerie	12
Abbildung 18: Beispiel für stereoisomere Polymere	13
Abbildung 19: Darstellung von isotaktischen (a und b) und syndiotaktischen (c und d) Polymeren in Fischer-Projektion	13
Abbildung 20: Darstellung von erythro-diisotaktischen (e), threo-diisotaktischen (f), erythro-disyndiotaktischen (g) und threo-disyndiotaktischen (h) Polymeren in Fischer-Projektion.....	14
Abbildung 21: Geometrische Isomerie in Form von cis- und trans-Isomerie am Beispiel von Butadien	14
Abbildung 22: Chemische Isomerie am Beispiel von Isopren	14
Abbildung 23: Unterschiedliche Arten von Copolymeren aus den Monomerbausteinen A und B	15
Abbildung 24: Mögliche Additionsreaktionen bei zwei verschiedenen Monomerarten M_1 und M_2 ...	16
Abbildung 25: Vernetzungsreaktionen: (a) Elastomere mit Schwefel (Vulkanisieren) und (b) physikalisch mit zweiwertigen Metallionen und Carboxylgruppen	18
Abbildung 26: Schematische Darstellung von Polymer-Abbaureaktionen durch (a) Depolymerisierung, (b) Kettenspaltung.....	18
Abbildung 27: Polymeralterung durch Oxidation: (a) Bildung eines Wasserstoffradikals, (b) Sauerstoffaddition unter Bildung eines Peroxids, (c) Peroxidangriff auf ein weiteres Polymermolekül, (d) und (e) Autooxidation, (f) Reaktionsabbruch unter Bildung eines Peroxids und eines Sauerstoffmoleküls.....	19
Abbildung 28: Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO am Beispiel von Formaldehyd	21

Abbildung 29: Jablonski Diagramm, in dem verschiedene energetische Zustände (S_0 , S_1 , S_2 , T_1 und T_2), Absorption, interne Umwandlung (IC) mit strahlungslosem Übergang in den Grundzustand (S_0), Fluoreszenz und Intersystem Crossing (ISC) mit folgender Phosphoreszenz dargestellt sind	23
Abbildung 30: Synthese von N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein aus 5(6)-Carboxyfluorescein und 2-Aminoethylmethacrylat	24
Abbildung 31: Angriff von Methacryloxypropylmethyldichlorosilan auf eine Siliziumoxid-Oberfläche	25
Abbildung 32: Apparatur zur Silanisierung von Glasobjektträgern unter Stickstoffatmosphäre	26
Abbildung 33: modifiziertes UV-Lichthärtungsgerät zum Polymerisieren. (a) Schutzgaseinlaß, (b) herausnehmbarer Boden, (c) Teilweise abgeklebte Kühlrippen zur Schutzgasregelung, (d) Timer (120s), (e) Stromkabel	27
Abbildung 34: Inertgas-Apparatur bestehend aus zwei Kristallisierschalen und einer gebogenen Kanüle zur Beschichtung eines Glasobjektträgers	27
Abbildung 35: Aus Glas gefertigte Lehre zum Fixieren eines Objektträgers	28
Abbildung 36: Emissionsspektrum der UV-Lampen des UV-Aushärtegeräts	28
Abbildung 37: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA)	29
Abbildung 38: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA)	30
Abbildung 39: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM) und Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA)	31
Abbildung 40: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM) und N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA)	32
Abbildung 41: Graphische Darstellung des Wassergehalts der zwei Polymersysteme auf PEGMEA-Basis	33
Abbildung 42: Graphische Darstellung des Wassergehalts der zwei Polymersysteme auf AM-Basis ..	34
Abbildung 43: Vergleich des Wassergehalts aller verwendeten Polymersysteme	35
Abbildung 44: Graphische Darstellung des Wassergehalts von stark vernetzten PEGMEA/PEGDA-Polymeren in Abhängigkeit des Porogengehalts	36
Abbildung 45: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA) und Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) mit 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB)	37
Abbildung 46: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM) und N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) mit 3-((2-(Methacryloyloxy)ethyl)dimethylammonio)propan-1-sulfonat (SB)	38
Abbildung 47: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA), Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)	39
Abbildung 48: Polymerisation von Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat (PEGMEA), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)	40
Abbildung 49: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)	41
Abbildung 50: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und N-(Ethylmethacrylat)-5(6)-acetamidfluorescein (FS1)	42
Abbildung 51: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und N,N'-(((5,6,12-Trichloro-13-(4-methylpiperazin-1-yl)-1,3,8,10-tetraoxo-1,3,8,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diiso-quinolin-2,9-diyl))bis(3,5-diisopropyl-4,1phenylenesulfonyl))bis(azanediyl))bis(propan-3,1-diyl))bis(2-methyl-acrylamid) (FS2)	43
Abbildung 52: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und (Z)-4-(2-((1-(Difluoroboranyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)imino)-3-phenyl-2H-pyrrol-5-yl)-N-(3-methacrylamidopropyl)benzamid (FS3)	45

Abbildung 53: Polymerisation von 4-Acryloylmorpholin (AM), N,N'-Ethylenbis(acrylamid) (EBA) und (Z)-4-(1-(Difluoroboranyl)-5-((5-(4-((3-methacrylamidopropyl)carbamoyl)phenyl)-3-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)amino)-4-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)phenylacetat (FS4).....	46
Abbildung 54: Vorderer Teil der Apparatur zur Beschichtung von Lichtleitern	47
Abbildung 55: Einzelteile der Apparatur zum Beschichten von Glasfasern: (a) Netzstecker, (b) Timer für die UV-LED, (c) UV-LED mit Anschlussstecker für das Glasfaserkabel(d), (e) Schlauchadapter für die Schutzgaseinleitung, (f) Metallhalterung für das Glasfaserkabel, (g) Kanüle	48
Abbildung 56: Absorptionsspektren eines Objektträgers mit einer AM/EBA/FS1-Schicht bei zwei verschiedenen pH-Werten, nach Auswaschen nicht gebundener Farbstoffreste.	49
Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der Wasseraufnahme eines AM/EBA-Polymers	51
Abbildung 58: Monomerschichten, die mit einer Rakel auf unterschiedlich behandelte Objektträger aufgebracht und nach einer Minute fotografiert wurden: (a) unbehandelt, (b) hydrophobes Silan, (c) hydrophiles Silan, Gemische aus hydrophilem und hydrophoben Silan im Verhältnis 1:1 (d), 2:1 (e) und 1:2 (f)	53
Abbildung 59: Beschichtung von Oberflächen mittels Platzhalter (Spacer) und Deckel	53
Abbildung 60: Versuchsanordnung zur Beschichtung von Objektträgern mit eingebettetem Kevlar®-Netz	54

6.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verschiedene Lumineszenzarten abhängig von der Art der Anregung.....	20
Tabelle 2: Unterschiedliche PEGMEA/PEGDA-Monomermischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade	29
Tabelle 3: Unterschiedliche PEGMEA/EBA-Monomermischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade	30
Tabelle 4: Unterschiedliche AM/PEGDA-Monomermischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade	31
Tabelle 5: Unterschiedliche AM/EBA-Monomermischungen für verschiedene molare Vernetzungsgrade	32
Tabelle 6: Wassergehalt der verschiedenen Polymersysteme bei unterschiedlichen Vernetzungsgraden	34
Tabelle 7: Wassergehalt von stark vernetzten PEGMEA/PEGDA-Polymeren in Abhängigkeit des Porogehalts.....	36
Tabelle 8: PEGMEA/PEGDA-Monomermischungen mit unterschiedlichen SB-Gehalten und Vernetzungsgraden	37
Tabelle 9: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen SB-Gehalten und Vernetzungsgraden	38
Tabelle 10: PEGMEA/PEGDA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	39
Tabelle 11: PEGMEA/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	40
Tabelle 12: AM/PEGDA-Monomermischungen mit unterschiedlichen unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	41
Tabelle 13: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen unterschiedlichen Gehalten an Farbstoff FS1, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	42
Tabelle 14: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an FS2, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	44
Tabelle 15: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an FS3, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	45
Tabelle 16: AM/EBA-Monomermischungen mit unterschiedlichen Gehalten an FS4, Vernetzungsgraden und benötigten Polymerisationszeiten.....	46
Tabelle 17: Obere Grenzkonzentrationen der verwendeten Farbstoffe aus den Kapiteln 2.3.9-15	52
Tabelle 18: Verschiedene Schichtdicken, abhängig vom Monomer/Lösungsmittel-Verhältnis (v/v)...	54
Tabelle 19: Liste verwendeter Chemikalien.....	60
Tabelle 20: Liste verwendeter Geräte.....	61